

Désorption thermoprogrammée (DTP)

Définition

Très utilisée en catalyse hétérogène, la désorption thermoprogrammée (ou désorption à température programmée, spectroscopie à température programmée ; sigles anglais usités : TPD ou TPS) est une technique d'étude des espèces adsorbées à la surface d'un solide qui consiste à chauffer progressivement un échantillon de catalyseur préalablement recouvert de molécules adsorbées afin d'observer la désorption de ces molécules provoquée par l'élévation de température. Par exemple, la *figure 1* montre la vitesse nette de désorption de l'oxygène d'un oxyde SnO₂ en fonction du temps [1]. Le programme de chauffage étant souvent linéaire, cette vitesse est alors représentée directement en fonction de la température.

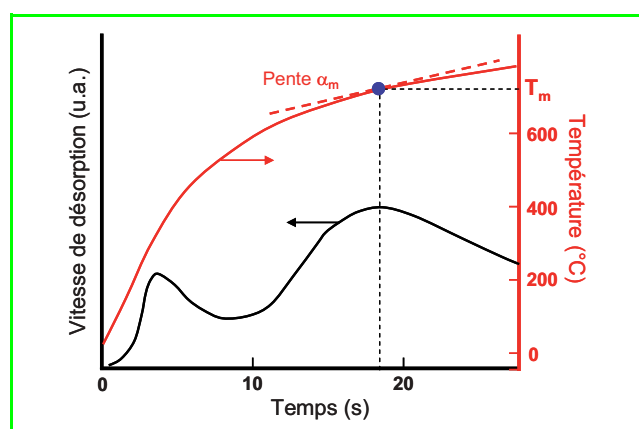


Figure 1 - Spectre de DTP de l'oxygène préalablement adsorbé à 500 °C sur un oxyde SnO₂ (montage apparenté au type a de la *figure 2*, mais sous vide secondaire habituel).

Montages

La *figure 2* montre le schéma d'appareils types employés en DTP. Seul le montage **a** qui fonctionne sous ultravide garantit que la vitesse de réadsorption des gaz désorbés au cours de la montée en température est négligeable. Il est adapté à l'étude des monocristaux. Les montages **b** et **c**, sous vide secondaire habituel et sous courant de gaz inerte à la pression atmosphérique, respectivement, conviennent à l'étude des catalyseurs en poudre. La spectrométrie de

masse, habituellement quadripolaire, est recommandée pour détecter l'ensemble des composés désorbés. Néanmoins, des détecteurs plus simples comme le catharomètre sont utilisés pour le montage **c**.

Théorie

La théorie de la DTP a été proposée par Readhead [2] et Carter [3] pour les essais sous vide et par Amenomiya [4] pour les essais sous courant de gaz inerte. Un formalisme permettant de regrouper ces deux approches a été proposé récemment [5]. La position du sommet des pics de DTP donne accès à des grandeurs fondamentales caractéristiques des espèces adsorbées.

Relations valables dans les modèles classiques *sans réadsorption* (éq. 1) ou *avec réadsorption libre* (éq. 2) :

$$\frac{E_d}{RT_m^2} = \frac{nv}{\alpha_m} \theta_m^{n-1} \exp\left(-\frac{E_d}{RT_m}\right) \quad (1)$$

$$-\frac{\Delta H}{RT_m^2} = \frac{nvX}{\alpha_m q_s w k_a} \frac{\theta_m^{n-1}}{(1-\theta_m)^{n+1}} \exp\left(\frac{\Delta H}{RT_m}\right) \quad (2)$$

Résultats expérimentaux :

T_m : température au sommet du pic considéré ; q_s : capacité d'adsorption à saturation de l'espèce adsorbée considérée.

Grandeurs fondamentales :

E_d : énergie d'activation de désorption ; ΔH : enthalpie d'adsorption ; ν : facteur de fréquence de la constante de vitesse de désorption ; n : ordre cinétique de désorption et d'adsorption ; k_a : facteur préexponentiel de la constante de vitesse d'adsorption.

Paramètres expérimentaux :

α_m : vitesse de montée en température au sommet du pic considéré ; θ_m : taux de recouvrement au sommet du pic correspondant aux sites concernés (dépendant essentiellement du taux de recouvrement initial) ; w : masse de l'échantillon de catalyseur ; X : conductance entre échantillon et groupe de vide (montage **b**) ou débit volumique (montage **c**).

Applications

L'utilisation de la DTP est illustrée par trois exemples concernant i) la labilité des espèces oxygénées de surface des oxydes des métaux de transition, ii) l'acidité des zéolithes et iii) la catalyse d'oxydation sélective.

L'application de l'équation (1) au sommet du pic à $T_m = 670$ °C dans la *figure 1*, avec $\nu = 10^{13}$ s⁻¹ conformément à la

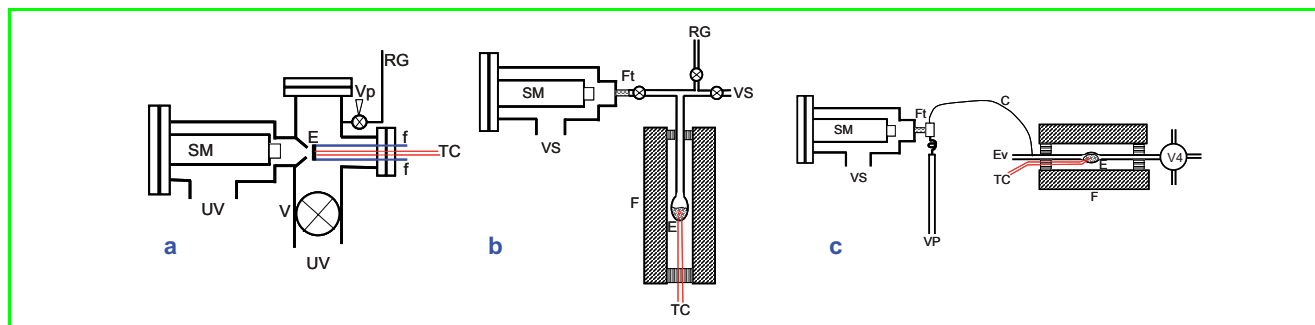


Figure 2 - Montage fonctionnant a) sous ultravide ; b) sous vide secondaire ; c) sous pression atmosphérique.

SM : spectromètre de masse ; UV : ultravide ($P < 10^{-10}$ mbar) ; VS : vide secondaire ($P < 10^{-6}$ mbar) ; VP : vide primaire ($P = 0,1$ mbar) ; E : échantillon ; TC : thermocouple ; f : fil électrique pour le chauffage de l'échantillon ; F : four ; RG : rampe à gaz ; Ft : fuite ; C : capillaire ; V : vanne ; Vp : vanne à pointeau ; V4 : vanne 4 voies ; Ev : évént.

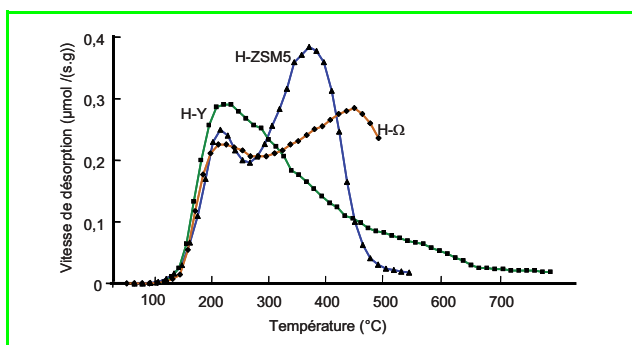


Figure 3 - Spectres de DTP de NH_3 préadsorbé à 100 °C sur trois zéolithes (montage b). Vitesse de montée en température $\alpha = 4\text{ °C/min}$.

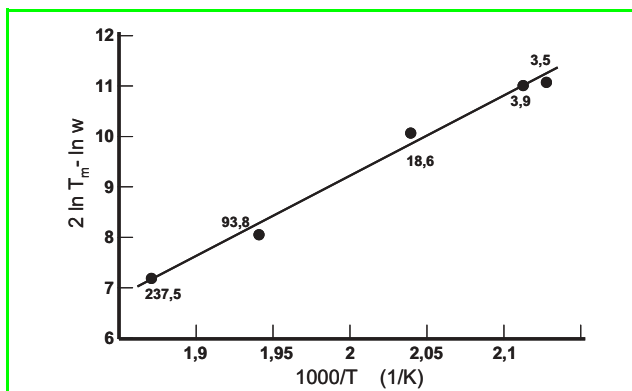


Figure 4 - Détermination de l'enthalpie d'adsorption ΔH de NH_3 adsorbé sur une zéolithe H-Y (pic à $T_m = 220\text{ °C}$ dans la figure 3).

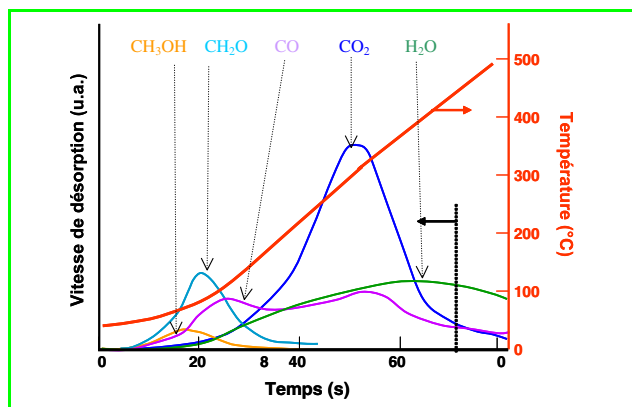


Figure 5 - TPRS du méthanol obtenu avec un montage apparenté au type a, mais sous vide secondaire habituel.

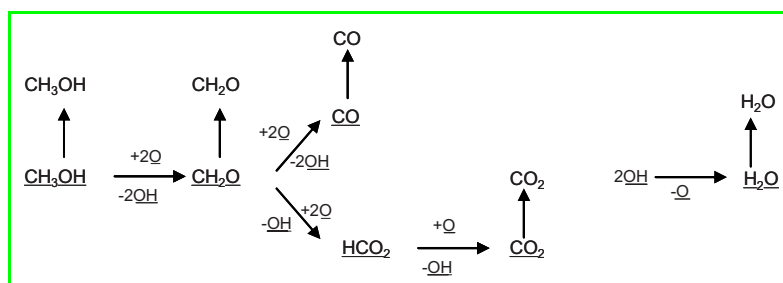


Figure 6 - Mécanisme de l'oxydation ménagée du méthanol sur $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ préadsorbé oxydé à 550 °C (espèces adsorbées soulignées).

théorie d'Eyring pour des espèces adsorbées fixes, $n = 2$ (espèce ionique monoatomique adsorbée), $\theta_m = 0,5$, fournit $E_d = 250\text{ kJ/mol}$.

Dans la figure 3, la position des pics de DTP de l'ammoniac pour trois zéolithes renseigne sur la force acide des différentes familles de sites mises en évidence [6].

Cette force est caractérisée par la valeur de l'enthalpie d'adsorption ΔH qui peut être déterminée à partir de la dépendance de T_m avec l'un des paramètres expérimentaux α_m , w ou X (éq. 2). Ainsi, la figure 4 montre une transformée linéaire de l'équation (2) pour une série d'essais ne différant que par la masse w (mg) de l'échantillon H-Y. La pente de cette droite fournit la valeur $\Delta H = -136\text{ kJ/mol}$ [5].

Il arrive que les espèces préadsorbées subissent une transformation chimique à la surface du catalyseur pendant la montée en température. On parle alors de spectroscopie de réaction thermoprogrammée (sigle anglais usité : TPRS), technique particulièrement développée par Madix [7]. Le spectre de la figure 5 montre que le méthanol préadsorbé à température ambiante sur $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, oxydé à 550 °C , se transforme thermiquement en formol, oxydes du carbone et eau [8].

Ce spectre s'interprète par le mécanisme écrit sous forme de « râteau » branché et présenté à la figure 6 [9]. Ces résultats constituent une base pour l'établissement d'un modèle microcinétique de l'oxydation ménagée du méthanol en formol.

La technique de désorption thermoprogrammée connaît de nombreuses variantes parmi lesquelles on peut signaler une forme intermittente [6], ainsi qu'un mode opératoire sous pression constante du gaz désorbé [10].

Références

- [1] Joly J.-P., Gonzalez-Cruz L., Arnaud Y., Temperature programmed desorption of labile oxygen from stannic oxide, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1986**, p. 11.
- [2] Redhead P.-A., Thermal desorption of gases, *Vacuum*, **1962**, 12, p. 203.
- [3] Carter G., Thermal resolution of desorption energy spectra, *Vacuum*, **1962**, 12, p. 245.
- [4] Cvetanovic R.-J., Amenomiya Y., Application of a temperature-programmed desorption technique to catalyst studies, *Adv. Catal.*, **1967**, 17, p. 103.
- [5] Joly J.-P., Perrard A., Determination of the heat of adsorption of ammonia on zeolites from temperature-programmed desorption experiments, *Langmuir*, **2001**, 17, p. 1538.
- [6] Gaillard F., Abdat M., Joly J.-P., Perrard A., An intermittent temperature-programmed desorption method for studying kinetics of desorption from heterogeneous surfaces, *Appl. Surf. Sci.*, **2004**, 238, p. 91.
- [7] Madix R.-J., Reaction kinetics and mechanism on metal single crystal surfaces, *Adv. Catal.*, **1980**, 29, p. 1.
- [8] Perrard A., Joly J.-P., Germain J.-E., Reactivity of labile oxygen from chromium oxide (Cr_2O_3) with reducing gases. II. Methanol, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1984**, p. 208.
- [9] Perrard A., Joly J.-P., A classical model for temperature-programmed superficial reactions, *Vacuum*, **1989**, 39, p. 551.
- [10] Millot B., Methivier A., Jobic H., Adsorption of n-alkanes on silicalite crystals. A temperature-programmed desorption study, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, p. 3210.

Pour en savoir plus

- Masel R.-I., *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*, John Wiley & Sons, New York, **1996**, p. 507-555.
- Niemantsverdriet J.-W., *Spectroscopy in Catalysis*, Wiley-VCH, New York, **2000**, p. 22-36.

Cette fiche a été préparée par **Jean-Pierre Joly** et **Alain Perrard**, Université de Lyon, CNRS-UMR 5256, Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, 2 avenue Albert Einstein, 69626 Villeurbanne Cedex.

Courriels : jean-pierre.joly@ircelyon.univ-lyon1.fr ; alain.perrard@ircelyon.univ-lyon1.fr

Les fiches catalyse sont soumises au bureau de la division Catalyse et sont coordonnées par **Jean-François Lambert** (lambert@ccr.jussieu.fr). L'intégralité des fiches est téléchargeable gratuitement sur www.sfc.fr/DivCata/FichCata.htm en fichiers pdf.