

Classification

Physics Abstracts

07.80 — 61.16D — 82.29 — 82.40

Réactions solide-gaz suivies par microscopie électronique en atmosphère contrôlée (M.E.A.C.).

II. Cinétique d'oxydation et d'hydrogénation du graphite catalysées par le platine

Ahmed Idouissaaden et Louis Ponsolle

Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène, Université des Sciences et Technologies de Lille, Lille, France

(Reçu le 16 février 1993 ; accepté le 22 septembre 1993)

Résumé. — Les techniques de la Microscopie Electronique en Atmosphère Contrôlée (M.E.A.C.) et de la thermogravimétrie ont été utilisées pour étudier les réactions d'oxydation et d'hydrogénation du graphite catalysées par le platine. Les observations en microscopie électronique nous ont permis d'interpréter les résultats des analyses thermogravimétriques. Les particules de Pt déposées à la surface du graphite agissent de la façon suivante : rupture de la liaison C-C à l'interface du Pt et dissolution du carbone dans le métal. Le carbone diffuse dans ou à la surface du platine et réagit avec l'espèce H ou O chimisorbée à la surface des cristallites. La réaction à la surface des cristallites représente l'étape limitante de la réaction. Ces réactions sont accompagnées de la formation de canaux suivant les directions $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ et $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ due aux déplacements des cristallites de Pt.

Abstract. — The techniques of Controlled Atmosphere Electron Microscopy and thermogravimetry have been used to study the catalysis of the carbon-oxygen and carbon-hydrogen reactions by platinum. The microscopic observations enabled us to interpret the results of the thermogravimetric analysis. The particles deposited on the surface of graphite involve the following sequential steps: breakage the carbon-carbon bonds at the Pt interface and dissolution of the carbon in Pt. The carbon diffuses into or onto the surface of the Pt, and react with the chemisorbed H (in the hydrogenation) or O (in the oxidation) on the metal. The surface reaction on the Pt is the rate limiting step. These reactions are accompanied by the formation of channels following $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ and $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ directions, resulting from the displacements of Pt particles.

1. Introduction.

L'étude de l'oxydation et l'hydrogénation du carbone est très importante pour les raisons suivantes :

- Le mécanisme de la réaction est similaire à l'oxydation catalytique des particules de charbon pulvérisé en présence d'un catalyseur perdu (exemple l'oxyde de calcium).
- Le déclin des réserves en pétrole et en gaz naturel permet le développement de nouveaux procédés par hydrogénation catalytique du charbon [1].
- L'étude de l'évolution des cristallites de catalyseur, leur régénération et le mécanisme de l'élimination du carbone qui se dépose sur les catalyseurs des réacteurs de l'industrie pétrochimique.

L'évolution de la réaction catalytique des particules de graphite à l'échelle microscopique peut être suivie : soit en continu dans une microchambre à atmosphère contrôlée, soit par leur observation après chaque phase de réaction à l'extérieur du microscope.

Les deux procédés présentent des avantages et des inconvénients. Le premier permet de suivre l'évolution de la particule de graphite et celle des cristallites de platine, depuis le début de la réaction jusqu'à sa phase finale, cet avantage étant contrebalancé par la perte de définition de l'image due à la présence de l'atmosphère. Dans le deuxième procédé, la mise sous gaz inerte et le refroidissement du four peuvent apporter des modifications aux particules et à la texture des cristallites de platine. L'état de la particule observée ne correspond pas exactement à son état réel au moment de l'arrêt de la réaction.

La méthode de décoration à l'or de la surface du graphite [3, 4] peut être appliquée au deuxième procédé cité ci-dessus, et seulement sur des particules de graphite clivées présentant une surface uniforme et sans défaut, pour mieux observer l'impact de la réaction au voisinage des cristallites de Pt.

Thomas [2] a été l'un des premiers auteurs à avoir mené par M.E.A.C. des essais sur l'oxydation des particules de graphite catalysée par des cristallites métalliques. La technique de décoration à l'or a montré que les cristallites métalliques qui catalysent les réactions d'hydrogénation et d'oxydation du graphite ont deux comportements particuliers :

- Soit ils se déplacent et induisent la formation de canaux à la surface du graphite, dont la largeur de chaque canal est équivalente au diamètre du cristallite qui l'a créé.
- Soit ils traversent les feuillets du graphite en formant des trous. Ce perçage est dû à la réactivité locale du carbone au contact du catalyseur.

Dans le cas de l'oxydation, l'un des deux modes est prépondérant suivant la nature du métal [5, 6, 9, 10, 12], tandis que dans le cas de l'hydrogénation, c'est le mode de formation des canaux qui est prépondérant quelque soit la nature du métal [7, 18, 21, 26].

Presque tous les travaux concernant la gazéification catalytique ont été menés sur le graphite de Ticonderoga (région de New York), dont le clivage de ses particules se fait très facilement à haute température, et facilite la pratique de la méthode de décoration à l'or. Cette méthode a été utilisée par la majeure partie des auteurs. Baker et al. [5, 9, 20, 21] ont été les seuls à avoir suivi par M.E.A.C. les réactions d'oxydation et d'hydrogénation de ce graphite catalysées par des cristallites métalliques.

Nous avons mené une étude d'oxydation et d'hydrogénation du graphite catalysées par le platine, d'une part, par microscopie électronique en atmosphère contrôlée, d'autre part, par thermogravimétrie. Le but de ce travail est de relier le résultat des essais thermogravimétriques aux observations directes en M.E.A.C., dans des conditions comparables.

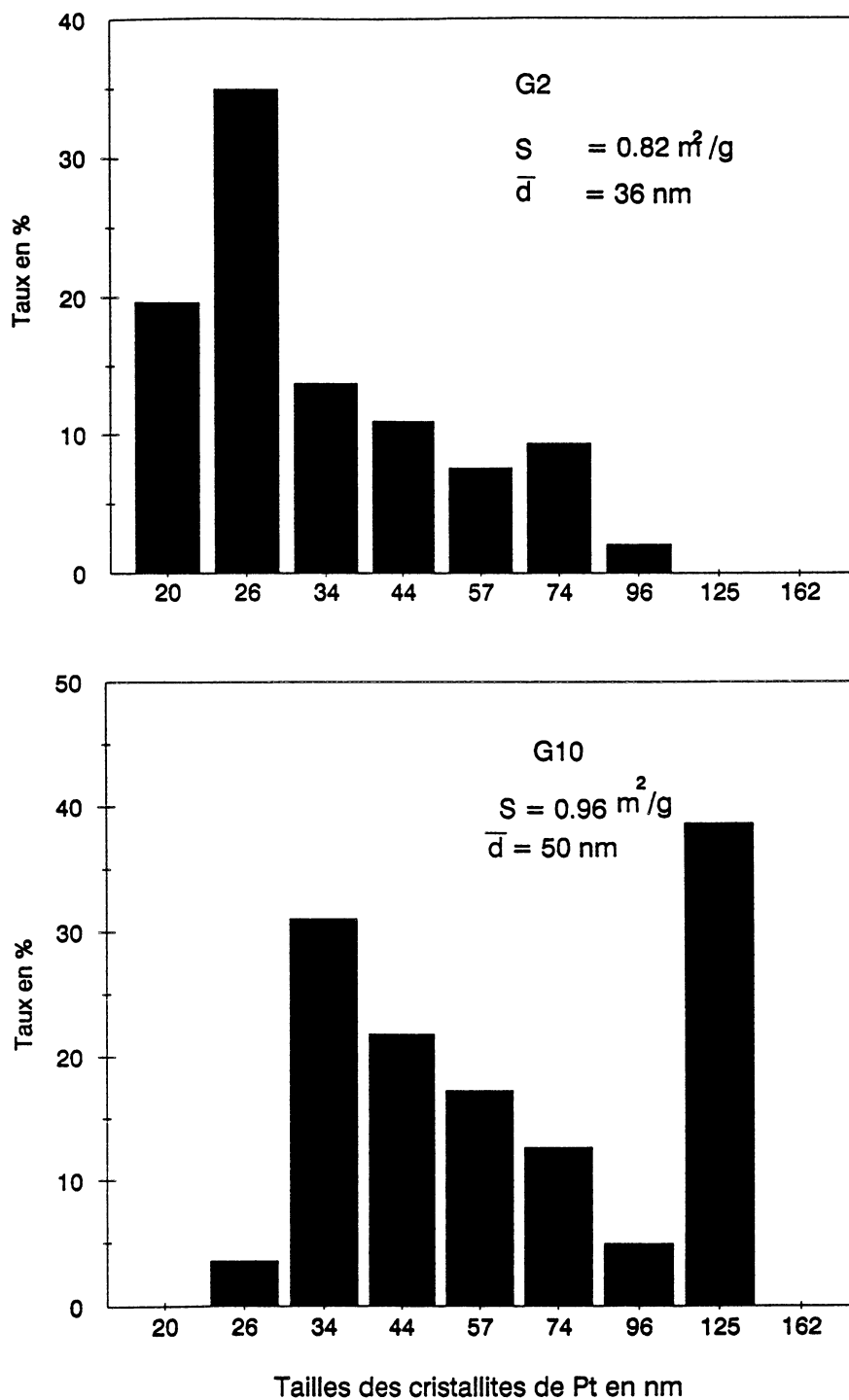


Fig. 1. — Distribution en taille des cristallites de Pt.
[Platinum particles size distribution.]

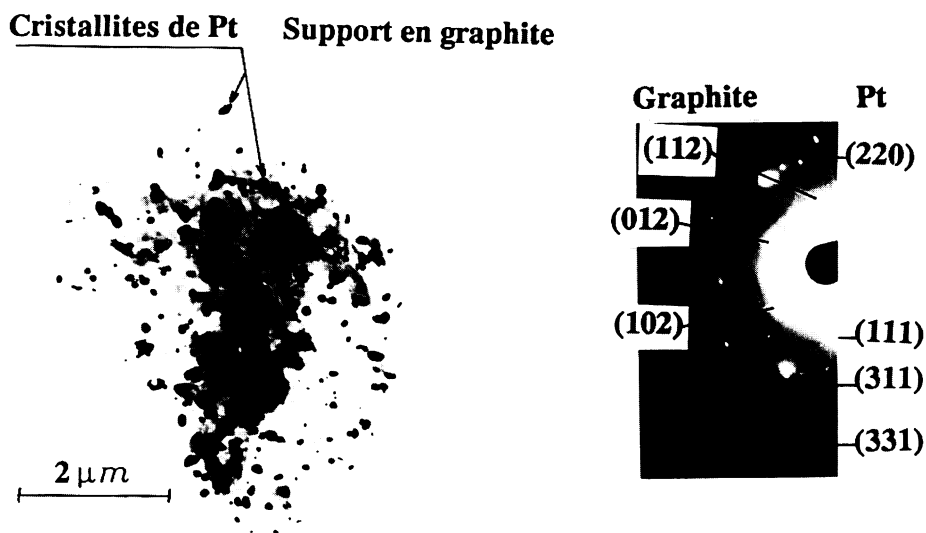


Fig. 2. — Micrographie et microdiffraction d'une particule G2.
[Micrograph and microdiffraction of particle G2.]

Le graphite choisi est en provenance de Madagascar. Ces particules sont difficiles à cliver [3]. Le choix du catalyseur s'est porté sur le platine qui est largement utilisé dans l'industrie, et qui est pris comme modèle dans le présent travail.

Cette étude montre les mécanismes des réactions catalytiques et non catalytiques, la frontière entre ces deux mécanismes, la détermination des paramètres cinétiques et la relation entre la réaction microscopique et macroscopique. Les résultats expérimentaux montrent qu'il existe une hétérogénéité de température à la surface de l'échantillon au cours de la réaction chimique. Des travaux sont en cours pour résoudre le problème de la mesure de la température locale.

2. Préparation des échantillons.

Le graphite utilisé (provenance Madagascar) a des particules dont les tailles varient de quelques microns à des centaines de microns. Le dépôt des cristallites de platine s'est effectué de la façon suivante :

- Imprégnation du graphite par une solution $H_2 Pt Cl_6$, suivie par l'évaporation de l'eau et séchage des particules.
- Réduction des ions platiniques sous hydrogène à un débit de $3l \cdot h^{-1}$ accompagnée du chauffage avec une montée en température de $5^\circ C \cdot min^{-1}$ jusqu'à $350^\circ C$, et en isotherme à cette dernière température pendant 24 heures.

Deux types d'échantillons ont été préparés, l'un à 2% de taux massique en platine, le deuxième à 10,7%. Les échantillons : graphite seul, à 2% et 10,7% en Pt seront notés respectivement par la suite, G0, G2 et G10.

Les analyses des échantillons par RX, par ESCA (Electron Spectroscopy for chemical Analysis) et par microdiffraction (Fig. 2), montrent bien que la réduction des ions en métal a été totale.

La figure 1 représente la répartition en taille des cristallites de platine déterminée par analyse des tailles de grains sur micrographies. On remarque que la taille moyenne des cristallites de Pt varie en fonction de leur concentration sur le graphite.

3. Etude cinétique par thermogravimétrie.

3.1 CONDITIONS EXPÉRIMENTALES.

Oxydation :

- Masse de l'échantillon 8 mg.
- Balayage du four sous azote à $3.1.h^{-1}$ et à $200^{\circ}C$ pendant 30 minutes.
- Balayage du four sous un mélange gazeux (azote + oxygène), dont la pression partielle d'oxygène est bien définie, à un débit de $3.1.h^{-1}$ pendant 30 minutes.
- Chauffage du four avec une montée en température de $20^{\circ}C.min^{-1}$ jusqu'à 1300 K.

Le choix de la vitesse de programmation de la température est imposé par les conditions thermiques utilisées en M.E.A.C.

Hydrogénation :

Les essais d'hydrogénation ont été effectués dans un autre type d'appareillage conçu pour l'utilisation d'hydrogène. Ces essais ont été menés en isotherme, car la température maximale du four est de 1220 K. A cette dernière température la vitesse d'hydrogénation du carbone est très lente.

Le mode opératoire est le suivant :

- Dégazage de l'échantillon à $200^{\circ}C$ pendant 1 heure à un débit de $3.1.h^{-1}$ et à une pression d'une atmosphère d'hydrogène.
- La vitesse de la montée en température est de $20^{\circ}C.min^{-1}$.
- Traitement en isotherme pendant 6 ou 15 heures à des températures de 1030 et 1200 K pour l'échantillon G2, à 1070 et 1170 K pour le G10, à 1220 K pour le G0.

3.2 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

Oxydation :

Le modèle choisi pour déterminer les paramètres cinétiques est celui proposé par Coats *et al.* [14], dans lequel, on évalue la fraction massique du carbone gazéifié en fonction de la température, compte tenu de l'équation d'Arrhénius.

Le Résultat final se présente sous l'expression :

$$\ln \left(\frac{g(\alpha)}{T^2} \right) = \ln \frac{AR}{aE} \left(1 - 2 \frac{RT}{E} \right) - \frac{E}{RT} \tag{1}$$

avec

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} \tag{2}$$

pour $n \neq 1$.

$$g(\alpha) = \frac{1 - (1-\alpha)^{(1-n)}}{1-n} \tag{3}$$

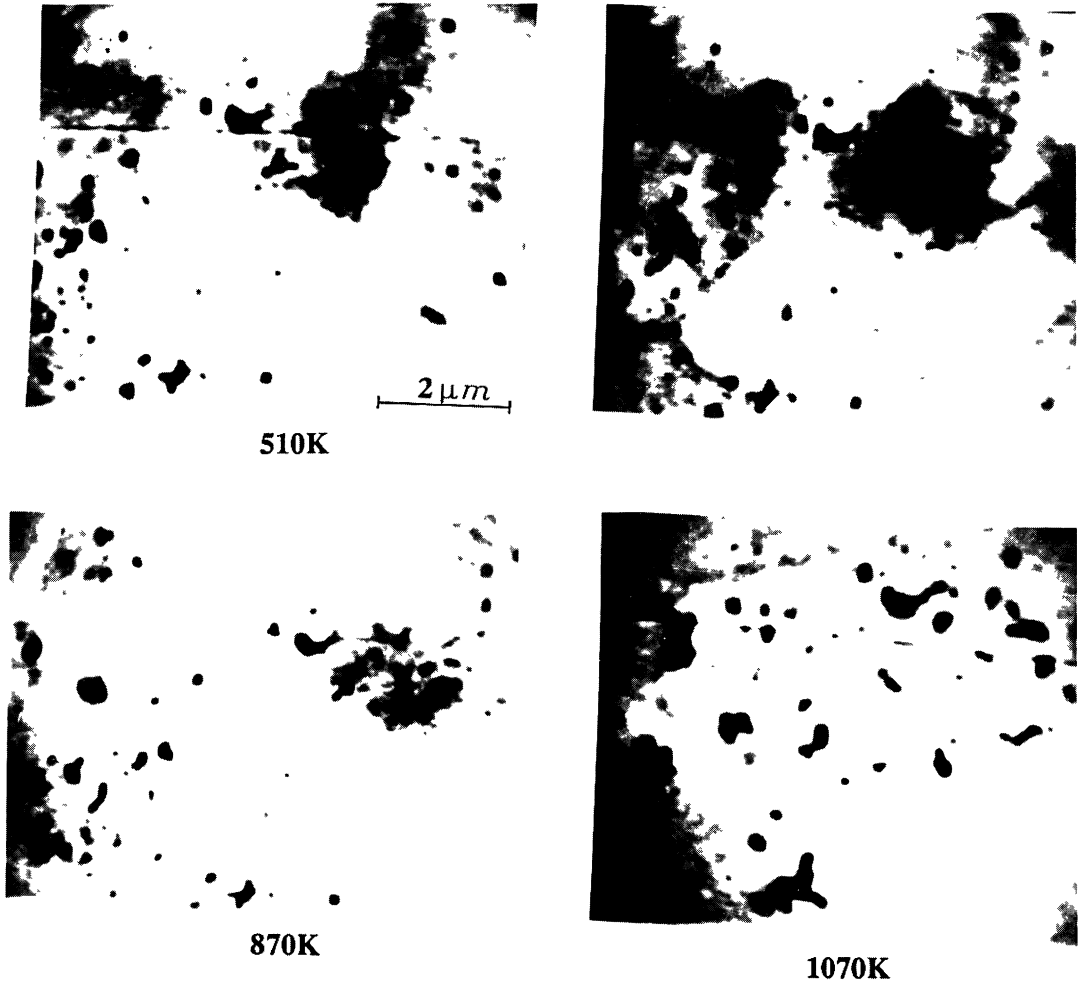


Fig. 3. — Evolution d'une particule G2 lors de son oxydation suivie par M.E.A.C.
[Evolution of particle G2 in oxidation followed by CAEM.]

pour $n = 1$.

$$g(\alpha) = -\ln(1 - \alpha) \quad (4)$$

- α : Fraction massique du carbone gazéifiée.
- n : Ordre de la réaction par rapport au solide.
- T : Température.
- A : Facteur préexponentiel.
- R : Constante des gaz parfaits.
- α : dT/dt = Vitesse de chauffage en programmation de la température.
- E : Energie d'activation.

Les paramètres cinétiques peuvent être définis à partir de l'expression (1). On trace la droite $\left(\ln \left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right)\right)$ en fonction de $1/T$, la pente de la droite correspond à la valeur de l'énergie d'activation et l'ordonnée à l'origine à celle du facteur préexponentiel. La vraie valeur de n est celle qui linéarise l'équation (1). Nous avons appliqué la méthode des moindres carrés et un raisonnement numérique par itération de la valeur de n effectué par ordinateur. Nous avons remarqué, à partir des premiers résultats, que cette méthode n'est applicable que si on décompose les thermogrammes des échantillons G2 et G10 en deux parties :

- La première partie correspond à une perte de masse de G2 et G10, avant la perte de masse de G0. Cette zone correspond à une perte de 5 à 10 % de la masse totale selon la pression partielle d'oxygène.
- La deuxième partie commence au début de l'oxydation de l'échantillon G0 jusqu'à l'oxydation totale du graphite, donc cette deuxième zone, pour les échantillons G2 et G10, la perte de masse est due à la fois à l'oxydation catalytique et non catalytique.

Tableau I. — *Ordres et énergies d'activation de la première partie.*

[Order and activation energy for the first part of graphite oxidation catalysed by Pt particles.]

P_{O_2} (atm)	Echantillon.	Ecart-type σ	Ordre n	E (KJ.mol ⁻¹)
1	G10	6. 10 ⁻²	0	65
	G2	3. 10 ⁻²	0	74
0.05	G10	6. 10 ⁻²	0	50
	G2	8. 10 ⁻²	0	95

σ : Valeur minimale lorsque l'équation III.1 est proche d'une loi linéaire, correspondant au bon choix de n .

Ces énergies d'activation ont été déterminées avec des erreurs relatives de 6 à 8%.

Ces résultats montrent que l'ordre de la réaction par rapport au solide est nul. Les valeurs des énergies d'activation de la deuxième partie sont une combinaison des réactions catalytique et non catalytique. La vitesse de la réaction non catalytique est liée à la pression d'oxygène.

Hydrogénation :

La thermogravimétrie en isotherme pour l'échantillon G0 n'a révélé aucune perte de masse à 1220 K. Donc la vitesse de la réaction non catalytique est extrêmement faible dans ces conditions.

Pour le G2 et G10, la vitesse de la réaction est faible et dépend de la teneur de l'échantillon en platine. Pour déterminer les paramètres cinétiques, nous avons appliqué la loi d'Arrhénius.

$$k = A_0 \exp(-E/R \cdot T) \tag{5}$$

- K : Constante de vitesse.
- A_0 : Facteur préexponentiel.
- E : Energie d'activation.
- T : Température.
- R : Constante des gaz parfaits.

Tableau II. — *Ordres et énergies d'activation de la deuxième phase.*

[Order and activation energy for the second part of graphite oxidation catalysed by Pt particles.]

P_{O_2} (atm)	Echantillon	Ecart-type	Ordre	E (KJ.mol ⁻¹)
1	G10	3,6. 10 ⁻²	0	95
	G2	8,8. 10 ⁻²	0	105
	G0	6,3. 10 ⁻²	0	150
0,5	G10	7,1. 10 ⁻²	0	100
	G2	7,0. 10 ⁻²	0	100
	G0	6,0. 10 ⁻²	0	145
0,1	G10	11,0. 10 ⁻²	1,2	80
	G2	3,0. 10 ⁻²	1,3	90
	G0	5,0. 10 ⁻²	2,5	140
0,05	G10	4,0. 10 ⁻²	4,2**	75
	G2	4,0. 10 ⁻²	4,1**	85
	G0	9,0. 10 ⁻²	7,8**	140

** Ces valeurs permettant la linéarisation de la loi cinétique montrent que le modèle cinétique proposé n'est pas valable pour les faibles pressions.

Tableau III. — *Valeurs des facteurs préexponentiels (A) calculées à partir des droites cinétiques.*

[Pre-exponential factor determined from Arrhenius plots.]

Echantillon	Facteur préexponentiel (min ⁻¹)	E (KJ.mol ⁻¹)
G0	4,1. 10 ⁵	145
G2	100	80
G10	302	60

Les valeurs des paramètres cinétiques sont les suivantes :

$$\text{Pour le G2 : } k = 2,3 \times 10^{10} \exp\left(-\frac{275000}{R \cdot T}\right) \text{ (min}^{-1}\text{)}$$

$$\text{Pour le G10 : } k = 12,7 \times 10^7 \exp\left(-\frac{240000}{R \cdot T}\right) \text{ (min}^{-1}\text{)}$$

Les valeurs cinétiques obtenues sont comparables à celles trouvées dans la littérature [8, 21].

4. Etude cinétique par M.E.A.C.

Pour mettre en évidence l'influence du faisceau électronique sur les réactions chimiques, les essais en M.E.A.C. ont été effectués dans un M.E. à basse tension 100 kV [15] et dans un M.E. à haute tension 1,5 MV (Laboratoire d'Optique Electronique du C.N.R.S. de Toulouse) [16].

4.1 CONDITIONS EXPÉRIMENTALES. — Les particules de graphite ont été déposées sur film de silice ou d'alumine, placé sur grille de Pd pour l'examen dans la chambre de réaction du microscope électronique à haute tension et sur microfour pour l'examen en basse tension.

L'échantillon placé à l'intérieur du microscope subit les traitements suivants :

- Balayage sous azote à une pression de 30 Torr à 200°C pendant 30 minutes
- Dans le cas de l'oxydation, introduction de l'oxygène à une pression de 5 à 10 Torr dans la chambre objet du M.E. à basse tension, 10; 30 et 60 Torr dans celle du M.E. à haute tension. Dans le cas de l'hydrogénation, introduction d'hydrogène à une pression de 5 Torr pour le M.E. à basse tension et à 10 Torr pour le M.E. à haute tension.
- Chauffage avec une montée en température de 20°C.min⁻¹.

4.2 OBSERVATIONS ET REMARQUES. — Pour les observations microscopiques, nous avons choisi des particules présentant une surface uniforme et une bonne répartition des cristallites en platine. Dans ces conditions, le comportement des cristallites métalliques ne dépend pas de la teneur globale en Pt des échantillons G2 et G10.

Echantillons G2 et G10. — Les observations ont montré une modification de la texture des cristallites de platine au cours des réactions chimiques, qui tendent vers une forme sphérique. La majorité de ces cristallites se déplacent, et leur vitesse de déplacement est liée à leurs tailles et à la température du four. Les trajets des cristallites de platine sont droits et ont des orientations privilégiées. La microdiffraction a montré que ces déplacements sont parallèles aux directions cristallographiques $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ et $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ du graphite (Fig. 5). A la fin de la réaction, les cristallites se déplacent d'une façon aléatoire et coalescent dans la majorité des cas. Les changements de position et de texture des cristallites de Pt sont visible sur les figures 3 et 4, respectivement pour l'oxydation et l'hydrogénation. Dans les deux types de réactions, le comportement des cristallites de platine est similaire, mais à différent niveau de température. Nous avons également remarqué que certains cristallites restent immobiles.

Le début de déplacement des cristallites dépend de leur taille. L'énergie du faisceau électronique n'a aucune influence sur les réactions microscopiques ni sur le comportement des cristallites de Pt.

4.3 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — A partir des enregistrements vidéo, nous avons relevé la vitesse de déplacement des cristallites de platine en fonction de leurs tailles pendant des intervalles de températures ΔT . L'analyse des résultats montre qu'il n'y a pas de relation entre ces deux grandeurs. Dans d'autres travaux, les auteurs ont obtenu des lois uniformes croissantes [7, 12, 13, 21] ou décroissantes [5, 9].

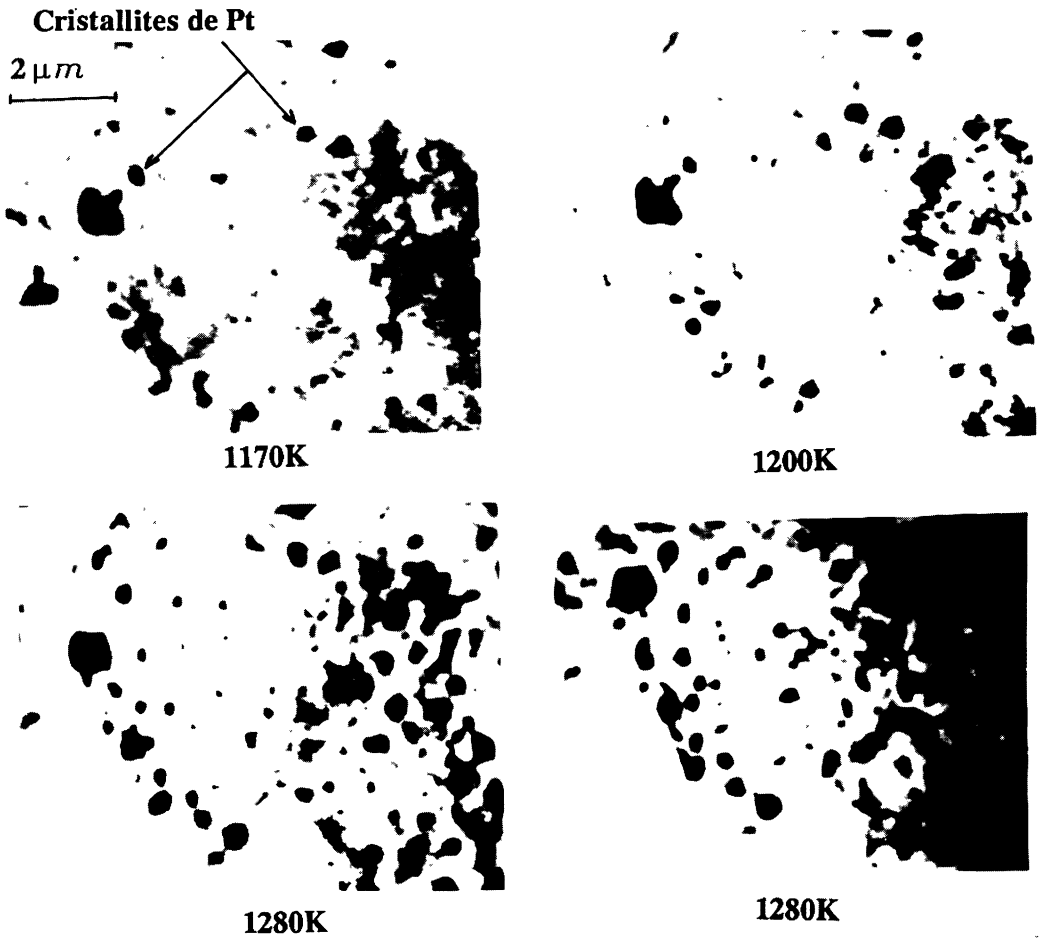


Fig. 4. — Evolution d'une particule G2 lors de son hydrogénation suivie par M.E.A.C.
[Evolution of particle G2 in hydrogenation followed by CAEM.]

Goethel *et al.* [19] ont mené une étude théorique basée sur la diffusion du carbone dans le cristallite métallique, et ont montré que la vitesse de déplacement dépend de la profondeur du cristallite dans le graphite.

Diverses hypothèses ont été avancées pour expliquer le mécanisme du déplacement des cristallites ainsi que leur profondeur dans le graphite. Cette profondeur peut correspondre à un feuillet (monocouche) ou à plusieurs feuillets de graphite (multicouche). Baker *et al.* [21] ont suggéré que le cristallite réagit localement et provoque la formation d'un trou suivi d'un déplacement linéaire du cristallite.

Les particules du graphite utilisé dans notre étude ne sont pas clivées, donc présentent une surface non uniforme. Cette surface peut être le siège, au cours de la réaction chimique, de la formation de plusieurs canaux à différentes profondeurs, d'où une variation aléatoire de la vitesse de déplacement des cristallites en fonction de leurs tailles.

Supposons que le cristallite de platine soit posé sur une surface uniforme, et introduit à une

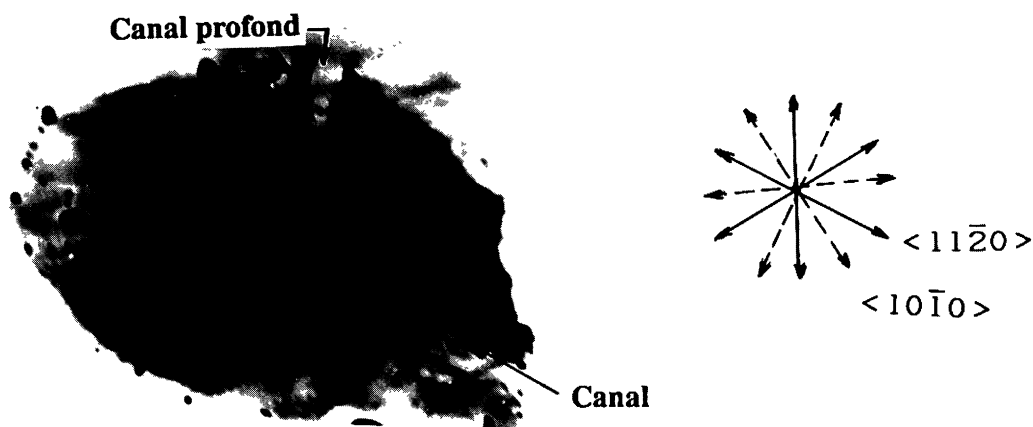


Fig. 5. — Formation des canaux à la surface du graphite due aux déplacements des cristallites de Pt. [Channels formed by displacement of platinum particles.]

certaine profondeur à travers les feuillets du graphite. Sous l'effet de l'atmosphère d'oxygène ou d'hydrogène, et sous l'effet thermique, la réaction de gazéification a lieu. Le cristallite métallique se déplace, ce déplacement est dû à la réaction C/gaz à la surface des cristallites de Pt.

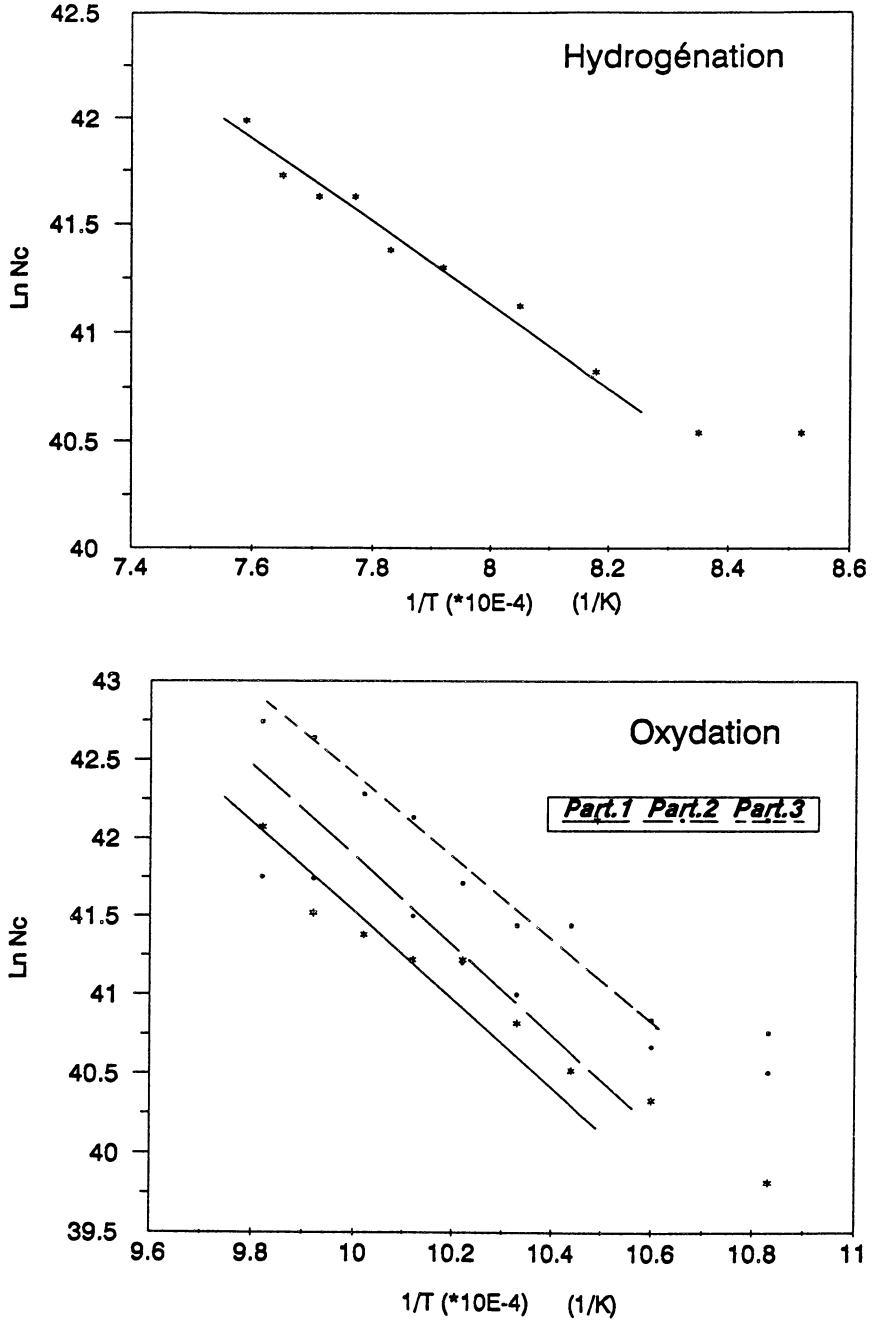
Comme l'image observée par microscopie ne montre le déplacement des cristallites que sur un plan du graphite, et qu'on ne peut connaître la profondeur de chaque canal, le problème revient à considérer le nombre d'atomes de carbone gazéifiés comme provenant d'un seul feuillet de graphite.

La méthode utilisée pour la détermination de l'énergie d'activation, est celle de la loi d'Arrhénius, qui consiste à tracer le logarithme de la somme du nombre d'atomes de carbone gazéifiés rapporté à un seul feuillet de graphite, par unité de temps et par unité de surface du cristallite de platine, en fonction de $1/T$. La pente de la droite nous permet de déterminer l'énergie d'activation. Ces droites cinétiques sont représentées à la figure 6.

Les valeurs des énergies d'activation sont déterminées avec des erreurs relatives de 15 à 20%.

Pour l'hydrogénation $E = 142 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Pour l'oxydation $E = 160 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



Nc: Σ nombre de carbones gazéifiés par unité de temps et par unité de surface des cristallites de Pt

Fig. 6. — Droites cinétiques de l'oxydation et de l'hydrogénation du graphite catalysées par le Pt observées par M.E.A.C.
[Arrhenius plot of oxidation and hydrogenation of graphite catalysed by platinum particles followed by CAEM.]

5. Discussion et conclusion.

L'orientation des cristallites de platine suivant les directions cristallographiques du graphite $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ et $\langle 10\bar{1}0 \rangle$, est liée aux tensions superficielles entre les atomes du métal et ceux du carbone. D'après Goethel [7], les valeurs de ces tensions sont :

$$\gamma_{zig-zag} = 4.8 J . m^{-2}$$

$$\gamma_{fautuil} = 5.5 J . m^{-2}$$

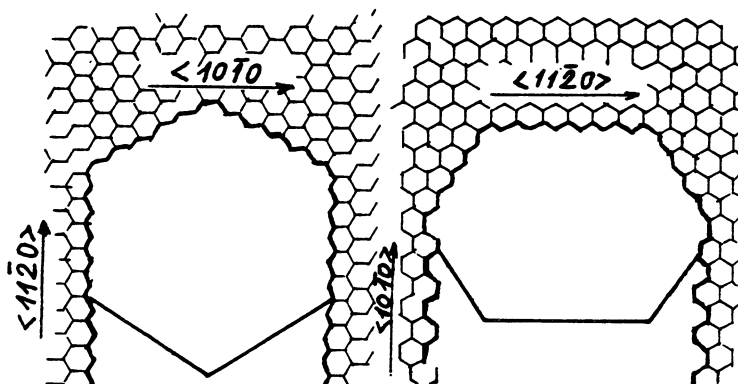


Figure 7.
[Channels formed by displacement of Pt particles.]

D'après nos résultats, les déplacements suivant la direction $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ sont prépondérants, ce qui confirme la validité de ces valeurs. Thomas [2] a noté que les cristallites suivent la direction la plus réactive sur le graphite. Il a observé que les cristallites se déplacent suivant la direction $\langle 10\bar{1}0 \rangle$, contrairement à Hennig qui a observé leur déplacement suivant $\langle 11\bar{2}0 \rangle$.

La formation des canaux est due à la réaction chimique à l'interface catalyseur/carbone. Les observations en M.E.A.C. ont montré que les déplacements des cristallites sont indépendants de la pression du gaz, contrairement aux réactions non catalytiques (d'oxydation et d'hydrogénation). Cette dépendance peut être observée sur le Tableau II des valeurs des énergies d'activation, on remarque que lorsque la pression d'oxygène augmente, la vitesse de réaction non catalytique augmente par rapport à la réaction catalytique. Le processus de la réaction catalytique d'hydrogénation ou d'oxydation est le suivant :

- 1) Dissociation des molécules du gaz à la surface du catalyseur, suivie de la chimisorption des espèces atomiques O dans le cas de l'oxydation et H dans le cas de l'hydrogénation.
- 2) Rupture de la liaison C-C catalysée par le Pt, suivie par la diffusion du carbone à l'intérieur ou sur le cristallite.
- 3) Réaction chimique entre les espèces C-H (hydrogénation) ou C-O (oxydation). Une autre réaction peut avoir lieu entre le carbone activé à l'interface C/métal et les espèces moléculaires O_2 ou H_2 .

Ce mécanisme a été également proposé par plusieurs auteurs [13, 26] respectivement dans le cas de l'hydrogénation et dans le cas de l'oxydation.

Baker et al. [20] suggèrent que le métal catalyse la rupture des liaisons C-C et que les espèces atomiques H ou O chimisorbées diffusent vers l'interface de contact Pt-C, où la réaction a lieu.

Pour la première phase, la réaction catalytique ne dépend pas de la pression du gaz, et c'est la troisième phase qui, dans certains cas, est proposée comme étape limitante, ce qui est montré dans une étude théorique établie par Goethel *et al.* [19].

D'après nos résultats la seule étape limitante possible des réactions catalytiques est la rupture des liaisons C-C au contact du platine, ce qui est confirmé par la majorité des auteurs.

Une autre conséquence de la réaction catalytique d'oxydation du graphite par le Pt, est la formation des trous à travers les feuillets du graphite, observée par Baker *et al.* [5] et Goethel *et al.* [13] respectivement par microscopie à balayage et à transmission (décoration à l'or). Ces trous ont, au début, une forme hexagonale construite sur les faces $\{11\bar{2}0\}$ et $\{10\bar{1}0\}$, qui s'élargit au cours de la réaction et tend vers une forme sphérique. Au cours de nos observations, certains cristallites de platine restent immobiles sur la surface du graphite. Peut-être, à certains endroits, il y a formation des trous difficiles à observer par microscopie à transmission.

Nous notons une nette différence entre les énergies d'activation des réactions catalytiques et non catalytiques, ce qui confirme l'action importante du platine sur l'oxydation et l'hydrogénation du graphite. Dans la littérature, les valeurs des énergies d'activation fournies dans le cas de l'hydrogénation catalytique varient entre 50 et 355 $\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [26], tandis que dans le cas de l'oxydation, nos valeurs thermogravimétriques sont inférieures aux valeurs obtenues dans la littérature.

Les observations par microscopie montrent que les réactions chimiques catalytiques s'accompagnent d'une évolution de la texture des cristallites de Pt, dont il faut tenir compte pour la détermination de la vitesse de la réaction et de l'énergie d'activation [27, 28]. Comme les réactions catalytiques ne dépendent pas de la pression du gaz, contrairement aux réactions non catalytiques, il faut mener plusieurs essais à différentes pressions pour déterminer la contribution de chaque type de réaction lors de la gazéification du graphite. Comme les cristallites métalliques créent des défauts à la surface du graphite, donc, la surface globale du graphite croît et favorise la gazéification non catalytique.

Les valeurs des énergies d'activation fournies ne sont que des ordres de grandeur dans le cas de l'oxydation suivie par thermogravimétrie, car les deux réactions catalytiques et non catalytiques ont lieu simultanément, et par microscopie, les vitesses de réactions déterminées ne sont que des limites inférieures, car nous avons rapporté la profondeur des canaux à un seul feuillet de graphite.

Au cours des réactions chimiques et en fonction de la température, les cristallites de platine se déplacent, et tendent vers une forme sphérique (Figs. 3, 4). Ces déplacements sont la conséquence des réactions catalytiques à l'interface Pt/C, qui provoquent la formation des canaux. Ce phénomène se poursuit jusqu'à une certaine valeur de la température, à partir de laquelle, le déplacement des cristallites devient très rapide et aléatoire. Cette température particulière où les cristallites de platine ressemblent à des gouttelettes liquides, correspond à la température de Tammann T_{TM} , qui est égale à 0,52 fois la température de fusion du Pt.

Donc la réaction catalytique correspond à deux phases, la première phase a lieu à des températures inférieures à T_{TM} , la deuxième phase à des températures supérieures à T_{TM} .

Nous avons effectué un calcul approché, basé sur les observations microscopiques, pour déterminer la masse de graphite gazéifié pendant la première phase de la réaction ($T < T_{\text{TM}}$). Le résultat montre que la perte de masse est négligeable par rapport à la masse de la particule. Donc, sur les thermogrammes, la perte de masse catalytique correspond à la deuxième phase de la réaction catalytique ($T \geq T_{\text{TM}}$). Le tableau IV ci-dessous reprend les principales remarques relevées en M.E.A.C. et en thermogravimétrie.

6. Température locale et température globale.

Les résultats exposés ci-dessus montrent une différence notable entre la température de Tammann théorique (1060 K) correspondant à la mobilité aléatoire du Pt, sans réaction chimique, et la valeur

Tableau IV. — Les différentes phases de l'oxydation et de l'hydrogénation du graphite catalysées par le Pt.

[Different cases of graphite oxidation and hydrogenation catalysed by Pt particles.]

<u>Oxydation.</u>	Echantillon.	1 ^{ère} phase	2 ^{ème} phase*	3 ^{ème} phase
Thermograv.	G2 et G10	non décelable	60 - 90 KJ.mol ⁻¹	réac. Catalyt. Et non catalyt.
	G0	non décelable	non décelable	140-150 KJ.mol ⁻¹
M.E.A.C.	G2 et G10	160 KJ.mol ⁻¹	dépl. Rapide anisotrope des cristallites.	dépl. Aléatoire très rapide des cristallites
	G0	non décelable	non décelable	décelable non mesurable
		$T < T_{TM}$	$T = T_{TM}$	$T > T_{TM}$

<u>Hydrogénéation</u>	Echantillon.	1 ^{ère} phase	2 ^{ème} phase*	3 ^{ème} phase
Thermograv.	G2 et G10	non mesurable	non décelable	245 KJ.mol ⁻¹
M.E.A.C.	G2 et G10	145 KJ.mol ⁻¹	déplacem. Rapide des cristal.	décelable non mesurable
		$T < T_{TM}$	$T = T_{TM}$	$T > T_{TM}$

* 2^{ème} phase : oxydation catalytique du G2 et G10 avant le début de l'oxydation de G0.

indiquée par le thermocouple.

Dans le cas de l'oxydation (réaction exothermique) la valeur indiquée de T_{TM} est de l'ordre de 1030–1050 K, tandis que dans le cas de l'hydrogénation (endothermique) elle est de l'ordre de 1270–1300 K. Ceci montre que la température au niveau des cristallites est différente de la température indiquée par le thermocouple.

La même remarque est valable en thermogravimétrie. Nous avons montré que la perte de masse n'est détectable qu'au dessus de la température de Tammann, alors que les thermogrammes montrent un début de gazéification à 850 K dans le cas de l'oxydation.

Cette étude soulève donc le problème de la température locale et globale dans le cas des réactions chimiques hétérogènes particulièrement en catalyse hétérogène.

Nous avons entrepris une étude combinant Microanalyseur Raman Laser - Microscopie

électronique à transmission, afin d'utiliser le faisceau Laser :

- Comme sonde thermique, pour mesurer la température locale d'un échantillon à partir de la diffusion de la raie Rayleigh, la largeur de la raie étant proportionnelle à la température [22].
- Comme source de chaleur, pour chauffer localement l'objet observé [23].
- Comme source excitatrice pour la micro-analyse Raman *in-situ* de l'objet observé [24, 25].

Les premiers essais de simulations sur microscope optique ont fournis des résultats prometteurs. Notre objectif est de transposer ce procédé au microscope électronique à transmission.

Remerciements.

Nous remercions Monsieur le Professeur GALY et son équipe, du Laboratoire d'Optique Electronique du C.N.R.S. de Toulouse, pour leur collaboration à ce travail.

Bibliographie

- [1] LAWSON R.L., MAINING J., *Technology International* (1988) 14.
- [2] THOMAS J.M., *Chem. Phys. Carbon*, P.L. Walker Jr. Ed. 1, M. Dekker, N. York (1965) 121.
- [3] HENNIG G.R., *Chem. Phys. Carbon*, P.L. Walker Jr. Ed., Arnold Leeds, England 2 (1966).
- [4] YANG R.T., *Chem. Phys. Carbon*, P.A. Thrower Ed., 19, Dekker, N. York (1984) 154.
- [5] BAKER R.T.K., FRANCE F., ROUSE L., WAITE R.J., *J. Catalysis* 41 (1976) 22.
- [6] YANG R.T., WONG C., *AIChE J.* 29 (1983) 338.
- [7] GOETHEL J.P., YANG R.T., *J. Catalysis* 101 (1986) 342.
- [8] MC KEE D.W., *Carbon* 8 (1970) 623.
- [9] BAKER R.T.K., HARRIS P.S., KEMPER P.J. and WAITE R.J., *Carbon* 12 (1974) 179.
- [10] YANG R.T., WONG C., *J. Catalysis* 85 (1984) 154.
- [11] TOMITA A., TAMAI Y., *J. Phys. Chem.* 78 (22) (1974) 2254.
- [12] GOETHEL J.P., YANG R.T., *J. Catalysis* 108 (1987) 356.
- [13] GOETHEL J.P., YANG R.T., *J. Catalysis* 1193 (1989) 201.
- [14] COATS A.W., REDFERM J.R., *Nature* 201 (1964) 68.
- [15] IDOUSSAADEN A., Thèse 944, Université des Sciences et Technologies de Lille (1992).
- [16] DORIGNAC D., Thèse 810, Université Paul Sabatier de Toulouse (1978).
- [17] DAVID G., Thèse 51, Université de Strasbourg (1968).
- [18] GOETHEL J.P., YANG R.T., *J. Catalysis* 108 (1987) 356.
- [19] GOETHEL J.P., TSAMPOLOUS J.A. and YANG R.T., *AIChE J.* 35 (4) (1989) 686.
- [20] BAKER R.T.K., THOMAS R.B. and WELLS M., *Carbon* 13 (1975) 141.
- [21] BAKER R.T.K., SHERWOOD R.D. and DUMESIC J.A., *J. Catalysis* 66 (1980) 56.
- [22] SIVOUKHINE D., Cours de physique générale, Optique, MIR Ed., Moscou, Tome IV (1984) 306.
- [23] BOSTANJOGLO O., KORNITZKY J., TORNOW R.P., *J. Phys. E. Sci. Instrum.* 22 (1989) 1008.
- [24] TRUCHET M., DELHAYE M., *J. Microsc. Spectrosc. Electr.* 13 (1988) 167.
- [25] DHAMELINCOURT P., Thèse Doc. d'État, Université des Sciences et Technologies de Lille (1979).
- [26] HOLSTEIN W.L., BOUDART M., *J. Catalysis* 72 (1981) 28.
- [27] REWICK C.R.T., WENTRCEK P.L., WISE H., *Fuel* 53 (1974) 274.
- [28] YIE J.E., *KJChE* 1 (1984) 77.