Caractérisation par spectroscopie d'absorption X de catalyseurs de dépollution de gaz d'échappement automobile du type Pt, Rh/Al₂O₃

F. Maire, Dominique Bazin, G. Meunier, F. Garin, G. Maire

► To cite this version:

F. Maire, Dominique Bazin, G. Meunier, F. Garin, G. Maire. Caractérisation par spectroscopie d'absorption X de catalyseurs de dépollution de gaz d'échappement automobile du type Pt, Rh/Al₂O₃. Journal de Physique IV Proceedings, 1996, 06 (C4), pp.C4-957-C4-966. 10.1051/jp4:1996493 . jpa-00254376

HAL Id: jpa-00254376

<https://hal.science/jpa-00254376>

Submitted on 1 Jan 1996

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Caractérisation par spectroscopie d'absorption X de catalyseurs de dépollution de gaz d'échappement automobile du type Pt, Rh/Al₂O₃

F. Maire, D. Bazin, G. Meunier*, F. Garin** et G. Maire**

LURE, Bât. 209D, Université Paris-Sud, 91400 Orsay, France

** P.S.A., Centre Technique de Belchamp, 25420 Voujeaucourt, France*

*** LERCSI, URA 1498 du CNRS, 4 rue Blaise Pascal, 67070 Strasbourg, France*

Résumé : l'absorption X est une technique puissante pour l'étude de catalyseurs trois voies à très faibles teneurs en métaux précieux (Pt, Rh). Il a été montré l'existence de distances interatomiques d_{PtO} et d_{RhO} contractées par comparaison aux oxydes massiques PtO₂ et Rh₂O₃, attribuées à un effet de taille de particule à température inférieure à 800°C, alors qu'à 1600°C les distances d_{PtO} , d_{RhO} sont anormalement grandes dues à une très forte interaction des métaux avec le support Al₂O₃. La mise en évidence de phases alliages, à $T > 800^\circ\text{C}$ conforte nos résultats antérieurs. L'allure des transformées de Fourier (T.F.) est alors très particulière, confirmée par une modélisation des modules de la T.F. pour Pt_xRh_{1-x} ($0 < x < 1$).

Abstract : The XAS technique is well adapted for the study of T.W.C's with low noble metal contents (Pt, Rh). The existence of contracted interatomic distances d_{PtO} , d_{RhO} is shown by comparison with bulk references of PtO₂ and Rh₂O₃ due to particle size effects at temperatures less than 800° C whereas at 1600°C these interatomic distances are abnormalous high due to a very strong metal - support interaction confirming our previous results. The evidence of true alloy phases at $T > 800^\circ\text{C}$ reveals a characteristic form of the Fourier Transform (F.T.) well simulated by modelisation of the F.T. moduli for Pt_xRh_{1-x} ($0 < x < 1$).

1. INTRODUCTION

Les nombreux travaux de caractérisations physicochimiques réalisés sur catalyseurs trois voies Pt-Rh/CeO₂/Al₂O₃ ont clairement montré que les chutes des performances de ces catalyseurs avec leur temps d'utilisation étaient liées, en dehors des problèmes spécifiques de dépôt ou chimisorption de poisons, aux conditions de travail et en particulier aux températures élevées et aux compositions des atmosphères gazeuses circulant sur les catalyseurs. Les pertes d'activité

sont dues aux frittages et aux modifications structurales de la couche d'enduction d'alumine (wash-coat) et de l'adjuvant cérine et aux modifications apportées aux phases actives constituées par les métaux précieux notamment Pt et Rh. Nous avons tenté dans un premier temps une étude de faisabilité par spectroscopie d'absorption X (EXAFS et XANES) sur des catalyseurs modèles mono ou bimétalliques Pt, Rh et Pt-Rh, en essayant de préciser les interactions avec le support Al_2O_3 seul et la formation d'agrégats bimétalliques ou d'alliages comme proposée ou contestée par certains auteurs [1- 5].

2. PARTIE EXPERIMENTALE

2.1 Catalyseurs modèles et échantillons références

Six catalyseurs ont été préparés au LERCSI ou à Belchamp (PSA) : a) 1% Rh/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ calciné à l'air à 600°C ; b) 5% Pt 1% Rh/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ calciné à l'air à 600°C ; c) 5% Pt 1% Rh/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ calciné à l'air à 1600°C ; d) 1% Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ calciné à l'air à 500°C ; e) 5% Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ calciné à l'air à 600°C ; f) 10% Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ réduit sous H_2 à 300°C.

Les catalyseurs (a), (b) et (c) ont été préparés par imprégnation ou coimprégnation de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de Johnson-Matthey avec des solutions de mousse de Pt dissoute dans HCl et de RhCl_3 dans l'eau distillée. Les catalyseurs (d), (e) et (f) ont été préparés par imprégnation de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de Rhône-Poulenc par $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de Johnson-Matthey. Les calcinations à 600°C à l'air ne modifient apparemment pas la structure de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ malgré un certain frittage. Par contre la calcination à l'air à 1600°C convertit quasiment toute la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, comme vérifié par la diffraction des rayons X [3].

Les échantillons références ont servi à l'exploitation des données XAS (EXAFS et XANES) ; il s'agit de deux feuilles métalliques polycristallines de Pt et Rh et de poudres massiques de PtO_2 ; Rh_2O_3 ; $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de Johnson-Matthey.

2.2 Spectroscopies d'absorption X (EXAFS et XANES)

Les spectroscopies d'absorption X sondent un atome central d'où l'on tire la nature et le nombre d'atomes voisins, leur coordinence et les distances interatomiques ainsi que de précieux renseignements sur l'état électronique (raie blanche par exemple) [6]. Elles permettent donc une formulation de modèles structuraux par exemple pour les particules métalliques [7]. Dans le cas de particules bimétalliques supportées, il est possible de mettre en évidence directement les transferts électroniques entre un métal actif et un ajout, ou entre deux métaux. La variation de la taille moyenne des agrégats métalliques (coalescence des particules) en fonction des traitements subis peut être déduite des données EXAFS [8, 9].

2.2.1 Montage expérimental

Pour toutes les expériences en transmission, nous avons utilisé le montage classique disponible sur la ligne D44 au LURE (ORSAY) équipé d'un monochromateur à double réflexion de Bragg sur cristaux plans de Si (111) au seuil L_{III} du Pt (11564 eV) et Si (311) ou Ge (400) au seuil K du Rh (23220 eV). Les expériences en mode de détection fluorescence X ont nécessité des filtres au Ga (d'épaisseur 3 μm) pour les études au seuil L_{III} du Pt et au Ru préparés par imprégnation sur papier d'une solution de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ puis évaporation sous vide pour les études au seuil K du Rh.

2.2.2 Analyse quantitative

Les données EXAFS ont été vérifiées aussi bien en mode de détection fluorescence X qu'en transmission. Les phases et amplitudes ont été déterminées expérimentalement à partir des composés références mais aussi en utilisant les fichiers théoriques calculés [10-12]. Les montages expérimentaux et exploitations des données XAS ont déjà été publiées [1-3, 7-8].

3. RESULTATS ET DISCUSSION

Les analyses quantitatives des données EXAFS des diverses références sont reportées dans le tableau 1. Elles sont en parfait accord avec les données cristallographiques de la littérature.

Tableau n°1 : Analyses quantitatives des données EXAFS des diverses références.
EXAFS parameters for different reference compounds.

Composés Compounds	Seuil Edge	Paramètres EXAFS EXAFS parameters	
Pt métallique	Pt L_{III}	$N_{\text{PtPt}} = 12$	$d_{\text{PtPt}} = 2,77 \text{ \AA}$
PtO_2	Pt L_{III}	$N_{\text{PtO}} = 6$	$d_{\text{PtO}} = 2,04 \text{ \AA}$
$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Pt L_{III}	$N_{\text{PtCl}} = 6$	$d_{\text{PtCl}} = 2,32 \text{ \AA}$
Rh métallique	Rh K	$N_{\text{RhRh}} = 12$	$d_{\text{RhRh}} = 2,69 \text{ \AA}$
Rh_2O_3	Rh K	$N_{\text{RhO}} = 6$	$d_{\text{RhO}} = 2,05 \text{ \AA}$
$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Rh K	$N_{\text{RhCl}} = 6$	$d_{\text{RhCl}} = 2,31 \text{ \AA}$

Les analyses qualitatives des spectres XAS relatives aux catalyseurs modèles sont résumées par les figures 1 et 2. La figure 1 donne respectivement les modules des transformées de Fourier en fonction des distances en $\text{\AA} \cdot 10^{-1}$ pour les catalyseurs modèles et pour les références. La figure 2 donne les spectres au seuil K du Rh pour les 3 catalyseurs au Rh/ Al_2O_3 et les références Rh_2O_3 et Rh métallique. Les analyses quantitatives des données EXAFS relatives aux divers catalyseurs modèles sont portées dans le tableau n° 2.

Figure n° 1 : Modules des F.F.T. en fonction des distances en $\text{\AA} \cdot 10^{-1}$ pour les catalyseurs modèles et bimétalliques et pour les références PtO_2 et Rh_2O_3 .

F.F.T. moduli in function of the distance in $\text{\AA} \cdot 10^{-1}$ for the model catalysts compared to the references PtO_2 and Rh_2O_3 .

Figure n° 2 : XANES au seuil K du Rh ; (1) Rh_2O_3 référence ; (2) 1% Rh/ Al_2O_3 calciné 600°C sous air ; (3) 5% Pt 1% Rh/ Al_2O_3 calciné 600° C sous air ; (4) 5% Pt 1% Rh/ Al_2O_3 calciné 1600°C sous air ; (5) Rh métallique

XANES at the K edge of Rh ; (1) reference Rh_2O_3 ; (2) 1% Rh/ Al_2O_3 calcined at 500°C ; (3) 5% Pt 1% Rh/ Al_2O_3 calcined at 600°C ; (4) 5% Pt 1% Rh/ Al_2O_3 calcined at 1600°C ; (5) reference metallic Rh.

Tableau n° 2 : Analyses quantitatives des données EXAFS relatives aux divers catalyseurs
Quantitative EXAFS results for the different catalysts.

Catalyseurs Catalysts	Seuil Edge	Paramètres EXAFS EXAFS parameters		
10% Pt / Al_2O_3 red. 300°C H_2	Pt L _{III}	$N_{\text{PtPt}} = 8,0$	$d_{\text{PtPt}} = 2,77\text{\AA}$	$\sigma_{\text{PtPt}} = 0,005\text{\AA}$
1% Pt / Al_2O_3 calc. 500°C air	Pt L _{III}	$N_{\text{PtO}} = 5,9$	$d_{\text{PtO}} = 2,04\text{\AA}$	$\sigma_{\text{PtO}} = 0,005\text{\AA}$
5% Pt / Al_2O_3 calc. 600°C air	Pt L _{III}	$N_{\text{PtO}} = 6,0$	$d_{\text{PtO}} = 2,04\text{\AA}$	$\sigma_{\text{PtO}} = 0,007\text{\AA}$
1% Rh / Al_2O_3 calc. 600°C air	Rh K	$N_{\text{RhO}} = 6,0$	$d_{\text{RhO}} = 2,00\text{\AA}$	$\sigma_{\text{RhO}} = 0,01\text{\AA}$
5% Pt 1% Rh / Al_2O_3 calc. 600°C air	Rh K	$N_{\text{RhO}} = 5,4$	$d_{\text{RhO}} = 1,98\text{\AA}$	$\sigma_{\text{RhO}} = 0,01\text{\AA}$
		$N_{\text{PtO}} = 6,4$	$d_{\text{PtO}} = 2,00\text{\AA}$	$\sigma_{\text{PtO}} = 0,01\text{\AA}$
		$N_{\text{RhPt}} = 3,0$	$d_{\text{RhPt}} = 2,73\text{\AA}$	$\sigma_{\text{RhPt}} = 0,01\text{\AA}$
	Pt L _{III}	$N_{\text{RhRh}} = 2,0$	$d_{\text{RhRh}} = 2,73\text{\AA}$	$\sigma_{\text{RhRh}} = 0,01\text{\AA}$
		$N_{\text{PtO}} = 1,2$	$d_{\text{PtO}} = 2,10\text{\AA}$	$\sigma_{\text{PtO}} = 0,01\text{\AA}$
		$N_{\text{PtPt}} = 2,2$	$d_{\text{PtPt}} = 2,73\text{\AA}$	$\sigma_{\text{PtPt}} = 0,01\text{\AA}$
5% Pt 1% Rh / Al_2O_3 calc. 1600°C air	Pt L _{III}	$N_{\text{PtRh}} = 2,9$	$d_{\text{PtRh}} = 2,73\text{\AA}$	$\sigma_{\text{PtRh}} = 0,01\text{\AA}$

3.1 Interface métal-alumine en fonction de la température de calcination.

Les figures 1 et 2 et les tableaux 1 et 2 mettent en évidence des différences de distances interatomiques, de nombres de voisins et de raies blanches aux seuils L_{III} du Pt et K du Rh dans le cas des catalyseurs modèles par comparaison avec les références PtO_2 , Rh_2O_3 , Pt métal, Rh métal. Considérons successivement les catalyseurs mono et bimétalliques.

3.1.1 Les monométalliques de Pt/Al_2O_3

3.1.1.1 Le catalyseur 10% Pt/Al_2O_3 réduit $300^\circ C$ sous H_2 est constitué de particules de Pt métallique avec environ 8 premiers voisins Pt autour de l'atome central à la distance caractéristique du Pt (c.f.c.) de $2.77 \text{ \AA}$. La transformée de Fourier est identique à celle de la référence Pt métallique [3]. L'estimation de la taille moyenne des agrégats de Pt en utilisant les modèles des particules hémisphériques ou cubo-octaédriques est de l'ordre de $18 \text{ \AA}$ à comparer à $d = 15 \text{ \AA}$ par mesure de chimisorption de H_2 et à $d = 26 \text{ \AA}$ par M.E.T. [13]. Cet exemple illustre pour un catalyseur assez fortement chargé en métal la validité des mesures EXAFS. Des expériences de diffraction classique sont envisagées afin d'étayer ce modèle.

3.1.1.2 Les monométalliques de Pt/Al_2O_3 calcinés à 500 ou $600^\circ C$ sous air conduisent aux commentaires suivants : il est connu que pour des petites particules de Pt/Al_2O_3 ($< 15 \text{ \AA}$) exposées à l'oxygène, il y a formation, par exemple selon Mc Cabe[14], d'agrégats de PtO_2 , avec des distances $d_{PtO} = 2,04 \text{ \AA}$. La contribution des seconds voisins dans la T.F. en EXAFS devient négligeable, ce qui correspond à nos deux catalyseurs calcinés à 500 et $600^\circ C$ sous air. La température de décomposition de PtO_2/Al_2O_3 se situe autour de $550^\circ C$. Dans notre cas, les catalyseurs calcinés à 500 et $600^\circ C$ n'ont pas été refroidis rapidement pour éviter la reformation de PtO_2 . D'autre part, il est connu qu'à $500^\circ C$ sous O_2 un quasi-équilibre se forme entre une phase dispersée de PtO_2 en interaction avec Al_2O_3 et une phase de plus gros agrégats de PtO_2 en fonction de la charge en Pt. La phase dispersée d'oxyde de platine ($> 2,2 \mu\text{mol Pt/m}^2$ (B.E.T.)) en interaction avec Al_2O_3 correspondrait selon YaO [15] à une dissolution de PtO_2 dans la première couche d' Al_2O_3 ou à la formation d'un complexe PtO_2, Al_2O_3 qui conserverait une distance Pt-O de l'ordre de $2,04 \text{ \AA}$. Ceci est probablement notre cas, étant donné la dispersion que l'on peut considérer comme élevée en nous référant aux T.F. obtenues.

3.1.2 Le monométallique de Rh/Al_2O_3

Calciné à $600^\circ C$ sous air. L'analyse quantitative conduit à une coordinence complète de six atomes d'oxygène autour de l'atome de Rh et à une distance de $Rh-O = 2,00 \text{ \AA}$, ceci en parfait accord avec les travaux de Beck et al. [16] qui ont fait une étude complète en fonction de la température sous atmosphère oxydante. Nous devons avoir des espèces Rh_2O_3 très dispersées

sans pénétration de cations $\text{Rh}^{\delta+}$ dans le réseau Al_2O_3 dans nos conditions expérimentales. Les travaux de Koningsberger [17] sembleraient indiquer qu'une très forte interaction $\text{Rh}^{\delta+}-\text{O}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ n'apparaît qu'après traitement sous H_2 à $T > 450^\circ \text{C}$. La distance d_{RhO} est de l'ordre de 2,15 Å.

3.1.3 Bimétallique 5% Pt 1% Rh/ Al_2O_3

Calciné à 600°C sous air. Les résultats du tableau n° 2 indiquent aussi bien sur le seuil L_{III} du Pt que K du Rh, une coordinence d'environ 6 atomes d'oxygène caractéristique de PtO_2 et Rh_2O_3 . Les spectres XANES sur les 2 seuils sont caractéristiques de PtO_2 et Rh_2O_3 , les données EXAFS indiquent des distances de Pt-O et Rh-O de 1,98 à 2,00 Å contractées par comparaison avec $d_{\text{RhO}} = 2,05 \text{ Å}$ pour Rh_2O_3 et $d_{\text{PtO}} = 2,04 \text{ Å}$ pour PtO_2 (dans la limite maximale des erreurs $\pm 0,02 \text{ Å}$). Les T.F. ne permettent pas dans nos expériences d'assurer l'existence de seconds voisins métalliques Pt-O-Rh ou Rh-O-Pt. Aucune distance de l'ordre de 2,15 Å ne peut être invoquée tant pour le Pt que pour le Rh. Nous pensons à la coexistence de très petites particules (quasi élémentaires) de PtO_2 et Rh_2O_3 sans pénétration de cations $\text{Pt}^{\delta+}$ ou $\text{Rh}^{\delta+}$ dans le réseau Al_2O_3 . A la différence du monométallique de Pt, la contraction des distances pourrait être corrélée au fait que des entités Rh_2O_3 élémentaires améliorent la dispersion des entités PtO_2 , ce qui est reconnu dans la littérature.

3.1.4 Bimétallique 5% Pt 1% Rh/ Al_2O_3

Calciné à 1600°C sous air. Le catalyseur calciné à 1600°C est totalement modifié. Les spectres XANES indiquent un très fort caractère métallique et les T.F. ont des allures très différentes des références monométalliques Pt et Rh. Aux seuils L_{III} du Pt et K du Rh, il faut considérer des voisins oxygène dans la première sphère de coordination du Pt et du Rh avec des distances interatomiques anormalement grandes. Les distances d_{PtO} et d_{RhO} correspondent alors à celles mentionnées par Koningsberger [17] lorsqu'il y a une très forte interaction avec le support. Ce qui doit être notre cas du fait de la température très élevée de 1600°C où les oxydes de Pt et de Rh n'existent plus même sous atmosphère oxydante. Cela n'exclue pas les hypothèses de la présence de plusieurs phases à la surface de Al_2O_3 : des phases mono ou bimétalliques Pt, Rh ou Pt-Rh et des phases $\text{Rh}^{\delta+}-\text{O}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ et $\text{Pt}^{\delta+}-\text{O}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ qui deviennent alors inactives en catalyse.

3.2 Phases bimétalliques

Cas particulier du catalyseur 5% Rh 1% Pt/ Al_2O_3 calciné à 1600°C sous air. Les données XANES et EXAFS conduisent à la conclusion de la formation d'une phase bimétallique (alliage)

comme vérifié par ailleurs en diffraction des R.X.. La composition atomique de l'alliage est $Pt_{52}Rh_{48}$ pour des particules de taille moyenne supérieure à 30Å avec des distances intermétalliques de 2,73 Å. L'estimation en taille à partir des données EXAFS est de l'ordre de 20 Å. Cependant la composition de l'alliage fournie par EXAFS et DRX semble en désaccord avec la microanalyse qui conduirait à $Pt_{75}Rh_{27}$ et laisserait croire à une perte importante de Pt. Ces résultats s'accordent en supposant la coexistence de phases alliages $Pt_{50}Rh_{50}$ et PtO_x , RhO_x en interaction avec Al_2O_3 , sans toutefois exclure la présence de phases PtO_2 et Rh_2O_3 en surface qui auraient pu se former lors du refroidissement sous air. L'EXAFS ne donne qu'une information moyenne, ce qui nécessite l'utilisation de techniques conjointes, comme démontré dans la référence [3]. Il faut souligner que la formation de phases alliages ne nuit pas à l'activité catalytique, comme nous l'avons démontré pour des catalyseurs commerciaux (retours clients) [2]. Il a été montré que les phases d'alliages Pt-Rh ont des propriétés catalytiques intéressantes. Le Pt stabilise le Rh et le rend plus résistant à l'oxydation et l'activité des phases alliages aux basses températures pour les réactions $CO + O_2$ et $CO + NO$ est accrue par rapport à celles des métaux purs [18,19].

3.3 Construction théorique des modules de T.F. d'alliages $Pt_x Rh_{1-x}$

Comme mentionné ci-dessus, les modules des T.F. lors de la formation d'alliages ont des allures caractéristiques très différentes des combinaisons de bimétalliques Pt ($d_{PtPt} = 2,77\text{\AA}$) et Rh ($d_{RhRh} = 2,69\text{\AA}$), d'où la simulation théorique de la T.F. pour diverses compositions $Pt_x Rh_{1-x}$ à l'aide du programme de Rehr : FEFF5 [20,21]. Pour comparer l'allure des T.F. calculées à l'aide du programme de Rehr, avec celles déterminées expérimentalement sur nos catalyseurs, nous avons utilisé systématiquement les mêmes fenêtres de pondération de Hanning : seuil L_{III} du Pt : (26,4 - 30,3 - 331 - 487) eV; seuil K du Rh : (24,5 - 29,5 - 337 - 465) eV.

Les figures 3 et 4 représentent les T.F. théoriques pour les seuils du Pt et du Rh selon par exemple les quatre cas suivants afin de ne pas surcharger les figures : 12 Pt : feuille Pt ; 9Pt 3 Rh : alliage $Pt_{75} Rh_{25}$; 6 Pt 6 Rh : alliage $Pt_{50} Rh_{50}$; 3 Pt 9 Rh : alliage $Pt_{25} Rh_{75}$ et 12 Rh : feuille Rh.

Cette simulation théorique est certes qualitative mais confirme bien la forme de la T.F. pour le catalyseur modèle étudié et pour des catalyseurs commerciaux ayant subi des tests banc moteur, banc à rouleaux, divers cycles, retours clients. Il ne s'agit que d'une première approche de modélisation en cours de développement [3].

Figure 3 : Calcul théorique du module de la T.F. au seuil L_{III} du Pt.
Theoretical simulation of the modulus of the F.T. at the L_{III} edge of Pt.

Figure 4 : Calcul théorique du module de la T.F. au seuil K du Rh
Theoretical simulation of the modulus of the F.T. at the K edge of Rh.

En conclusion, ce travail a montré la potentialité de la spectroscopie d'absorption X pour l'étude de catalyseurs complexes bimétalliques en association avec des techniques complémentaires telles que la diffraction des RX, la M.E.T., les TPR-TPO, et les tests catalytiques.

Références

- (1) Pitchon V., Howitt C., Maire F., Bazin, D., Bernhardt P. et G. Maire, Nucl. Instr. Meth. in Phys. B 97 (1995) 33
- (2) Maire F., Capelle M., Meunier G., Beziau J.F., Bazin D., Dexpert H., Garin F., Schmitt J.L. et Maire G., CAPOC 3, Brussels (1994), Preprints vol. 1, p. 161
- (3) Maire F., thèse, Univ. L. Pasteur, Strasbourg, 1994
- (4) Kim S. et D'Aniello M.J., *Appl. Catal.* 56 (1989), 23
- (5) Oh S.H. et Carpenter J.E., *J. Catal.* 98 (1986), 178
- (6) Gallezot P., Weber R., Dalla Betta R.A. et Boudart M., *Z. Natur Forsch.*, 34A, (1979), 40
- (7) Lagarde P. et Dexpert H. : *Adv. Phys.*, 33, (1984), 567
- (8) Bazin D., Dexpert H., Bourmonville J.P. et Lynch J., *J. Catal.*, 123, (1990), 86
- (9) Via G.H., Drake Jr. K.F., Meitzner G., Lytle F.W. et Sinfelt J.H. ; *Catal. Lett.*, 5, (1990), 25
- (10) Teo et Lee B.K. ; *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979), 2815
- (11) Mc Kale A.G., Knapp G.S. et Chan S.K. ; *Phys. Rev.* B33, (1986)
- (12) Rehr J.J., Zabinski S. I., Albers R.C. ; *Phys. Rev. Lett.*, 69, (1992), 3397
- (13) Seyfried L., thèse, Univ. L. Pasteur, Strasbourg (1994)
- (14) McCabe R.W., Wong C. et Woo H.S. ; *J. Catal.* 114,, (1988), 354
- (15) Yao H.C., Sieg M. et Plummer H.K. ; *J. Catal.* 59, (1979), 365
- (16) Beck D.D., Capehart T.W., Wong C. et Belton D.N. ; *J. Catal.* 144, (1993), 311
- (17) Koningsberger D.C. et Gates B.C. ; *Catal. Lett.* 14, (1992), 271
- (18) Wolf R.M., Sierra J.S., Van Delft F.C., Nieuwenhuys B.E., *Faraday Disc. Chem. Soc.*, 87 (1989), 275
- (19) Nieuwenhuys B.E., "The Chemical Physics of solid surfaces and Heterogeneous Catalysis" Vol. 60 (1993), 185, Eds Woodruff et King, Elsevier.
- (20) Rehr J.J. et Albers R.C., *Phys. Rev.*, B41, (1990), 8139 ; B 44 (1991), 4146
- (21) Rehr J.J., Mustre de Leon J., Zabinski Z.I. et Albers R.C., *J. Am. Chem. Soc.*, 113, (1991), 5135