

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean GRIMBLot

Docteur de Troisième Cycle

Assistant



**ETUDE DU COBALT ET DU MOLYBDENE
PAR LA SPECTROSCOPIE PHOTOELECTRONIQUE :
APPLICATION AUX CATALYSEURS
D'HYDRODESULFURATION DE TYPE Co-Mo-Al₂O₃**

Soutenu le 10 Février 1977, devant la Commission d'Examen

| | | |
|-----------------------|----------------|-------------------------|
| Membres du Jury : MM. | J.P. BEAUFILS | Président et Rapporteur |
| | J.P. BONNELLE | } Rapporteurs |
| | G.C.A. SCHUIT | |
| | J. VERBIST | |
| | M. DELHAYE | } Examineurs |
| | L. DE MOURGUES | |

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit
et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOUGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, MM. LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, SAVART, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENTS HONORAIRES DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. J. LOMBARD.

PROFESSEURS TITULAIRES

| | |
|---------------------------|----------------------------------|
| M. BACCHUS Pierre | Astronomie |
| M. BEAUFILS Jean-Pierre | Chimie Physique |
| M. BECART Maurice | Physique Atomique et Moléculaire |
| M. BILLARD Jean | Physique du Solide |
| M. BIAYS Pierre | Géographie |
| M. BONNEMAN Pierre | Chimie Appliquée |
| M. BONNOT Ernest | Biologie Végétale |
| M. BONTE Antoine | Géologie Appliquée |
| M. BOUGHON Pierre | Algèbre |
| M. BOURIQUET Robert | Biologie Végétale |
| M. CELET Paul | Géologie Générale |
| M. CONSTANT Eugène | Electronique |
| M. DECUYPER Marcel | Géométrie |
| M. DELATTRE Charles | Géologie Générale |
| M. DELHAYE Michel | Chimie Physique |
| M. DERCOURT Michel | Géologie Générale |
| M. DURCHON Maurice | Biologie Expérimentale |
| M. FAURE Robert | Mécanique |
| M. FOURET René | Physique du Solide |
| M. GABILLARD Robert | Electronique |
| M. GLACET Charles | Chimie Organique |
| M. GONTIER Gérard | Mécanique |
| M. GRUSON Laurent | Algèbre |
| M. GUILLAUME Jean | Microbiologie |
| M. HEUBEL Joseph | Chimie Minérale |
| M. LABLACHE-COMBIER Alain | Chimie Organique |
| M. LANSRAUX Guy | Physique Atomique et Moléculaire |
| M. LAVEINE Jean-Pierre | Paléontologie |
| M. LEBRUN André | Electronique |
| M. LEHMANN Daniel | Géométrie |

| | | |
|-----|-----------------------|-----------------------------------|
| Mme | LENOBLE Jacqueline | Physique Atomique et Moléculaire |
| M. | LINDER Robert | Biologie et Physiologie Végétales |
| M. | LOMBARD Jacques | Sociologie |
| M. | LOUCHEUX Claude | Chimie Physique |
| M. | LUCQUIN Michel | Chimie Physique |
| M. | MAILLET Pierre | Sciences Economiques |
| M. | MONTARIOL Frédéric | Chimie Appliquée |
| M. | MONTREUIL Jean | Biochimie |
| M. | PARREAU Michel | Analyse |
| M. | POUZET Pierre | Analyse Numérique |
| M. | PROUVOST Jean | Minéralogie |
| M. | SALMER Georges | Electronique |
| M. | SCHILTZ René | Physique Atomique et Moléculaire |
| Mme | SCHWARTZ Marie-Hélène | Géométrie |
| M. | SEGUIER Guy | Electrotechnique |
| M. | TILLIEU Jacques | Physique Théorique |
| M. | TRIDOT Gabriel | Chimie Appliquée |
| M. | VIDAL Pierre | Automatique |
| M. | VIVIER Emile | Biologie Cellulaire |
| M. | WERTHEIMER Raymond | Physique Atomique et Moléculaire |
| M. | ZEYTOUNIAN Radyadour | Mécanique |

PROFESSEURS SANS CHAIRE

| | | |
|------|----------------------|-------------------------------------|
| M. | BELLET Jean | Physique Atomique et Moléculaire |
| M. | BODARD Marcel | Biologie Végétale |
| M. | BOILLET Pierre | Physique Atomique et Moléculaire |
| M. | BOILLY Bénoni | Biologie Animale |
| M. | BRIDOUX Michel | Chimie Physique |
| M. | CAPURON Alfred | Biologie Animale |
| M. | CORTOIS Jean | Physique Nucléaire et Corpusculaire |
| M. | DEBOURSE Jean-Pierre | Gestion des entreprises |
| M. | DEPREZ Gilbert | Physique Théorique |
| M. | DEVRAINNE Pierre | Chimie Minérale |
| M. | GOUDMAND Pierre | Chimie Physique |
| M. | GUILBAULT Pierre | Physiologie Animale |
| M. | LACOSTE Louis | Biologie Végétale |
| Mme | LEHMANN Josiane | Analyse |
| M. | LENTACKER Firmin | Géographie |
| M. | LOUAGE Francis | Electronique |
| Mlle | MARQUET Simone | Probabilités |
| M. | MIGEON Michel | Chimie Physique |
| M. | MONTEL Marc | Physique du Solide |
| M. | PANET Marius | Electrotechnique |
| M. | RACZY Ladislas | Electronique |
| M. | ROUSSEAU Jean-Paul | Physiologie Animale |
| M. | SLIWA Henri | Chimie Organique |

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés d'Enseignement)

| | | |
|----|----------------------|----------------------|
| M. | ADAM Michel | Sciences Economiques |
| M. | ANTOINE Philippe | Analyse |
| M. | BART André | Biologie Animale |
| M. | BEGUIN Paul | Mécanique |
| M. | BKOUCHE Rudolphe | Algebre |
| M. | BONNELLE Jean-Pierre | Chimie |
| M. | BONNEMAIN Jean-Louis | Biologie Végétale |
| M. | BOSCO Denis | Probabilités |
| M. | BREZINSKI Claude | Analyse Numérique |
| M. | BRUYELLE Pierre | Géographie |

| | |
|---|----------------------------------|
| M. CARREZ Christian | Informatique |
| M. CORDONNIER Vincent | Informatique |
| M. COQUERY Jean-Marie | Psycho-Physiologie |
| M ^{lle} DACHARRY Monique | Géographie |
| M. DEBENEST Jean | Sciences Economiques |
| M. DEBRABANT Pierre | Géologie Appliquée |
| M. DE PARIS Jean-Claude | Mathématiques |
| M. DHAINAUT André | Biologie Animale |
| M. DELAUNAY Jean-Claude | Sciences Economiques |
| M. DERIEUX Jean-Claude | Microbiologie |
| M. DOUKHAN Jean-Claude | Physique du Solide |
| M. DUBOIS Henri | Physique |
| M. DYMENT Arthur | Mécanique |
| M. ESCAIG Bertrand | Physique du Solide |
| M ^{lle} EVRARD Micheline | Chimie Appliquée |
| M. FONTAINE Jacques-Marie | Electronique |
| M. FOURNET Bernard | Biochimie |
| M. FORELICH Daniel | Chimie Physique |
| M. GAMBLIN André | Géographie |
| M. GOBLOT Rémi | Algèbre |
| M. GOSSELIN Gabriel | Sociologie |
| M. GRANELLE Jean-Jacques | Sciences Economiques |
| M. GUILLAUME Henri | Sciences Economiques |
| M. HECTOR Joseph | Géométrie |
| M. HERMAN Maurice | Physique Spatiale |
| M. JOURNEL Gérard | Physique Atomique et Moléculaire |
| M ^{lle} KOSMAN Yvette | Géométrie |
| M. KREMBEL Jean | Biochimie |
| M. LAURENT François | Automatique |
| M ^{lle} LEGRAND Denise | Algèbre |
| M ^{lle} LEGRAND Solange | Algèbre |
| M. LEROY Jean-Marie | Chimie Appliquée |
| M. LEROY Yves | Electronique |
| M. LHENAFF René | Géographie |
| M. LOCQUENEUX Robert | Physique Théorique |
| M. LOUCHET Pierre | Sciences de l'Education |
| M. MACKE Bruno | Physique |
| M. MAHIEU Jean-Marie | Physique Atomique et Moléculaire |
| M ^{lle} N'GUYEN VAN CHI Régine | Géographie |
| M. MAIZIERES Christian | Automatique |
| M. MALAUSSENA Jean-Louis | Sciences Economiques |
| M. MESSELYN Jean | Physique Atomique et Moléculaire |
| M. MONTUELLE Bernard | Biologie Appliquée |
| M. NICOLE Jacques | Chimie Appliquée |
| M. PAQUET Jacques | Géologie Générale |
| M. PARSY Fernand | Mécanique |
| M. PECQUE Marcel | Chimie Physique |
| M. PERROT Pierre | Chimie Appliquée |
| M. PERTUZON Emile | Physiologie Animale |
| M. PONSOLLE Louis | Chimie Physique |
| M. POVY Lucien | Automatique |
| M. RICHARD Alain | Biologie |
| M. ROGALSKI Marc | Analyse |
| M. ROY Jean-Claude | Psycho-Physiologie |
| M. SIMON Michel | Sociologie |
| M. SOMME Jean | Géographie |
| M ^{lle} SPIK Geneviève | Biochimie |
| M. STANKIEWICZ François | Sciences Economiques |
| M. STEEN Jean-Pierre | Informatique |

M. THERY Pierre
M. TOULOTTE Jean-Marc
M. TREANTON Jean-René
M. VANDORPE Bernard
M. VILLETTE Michel
M. WALLART Francis
M. WERNIER Georges
M. WATERLOT Michel
Mme ZINN-JUSTIN Nicole

Electronique
Automatique
Sociologie
Chimie Minérale
Mécanique
Chimie
Informatique
Géologie Générale
Algèbre

A Marie-Suzanne et à Marie-Thérèse

A ma mère

En souvenir de mon père

A tous ceux qui me sont chers

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Catalyse et Physicochimie des Surfaces de l'Université des Sciences et Techniques de Lille.

Je tiens à exprimer à son Directeur, Monsieur le Professeur Jean-Pierre BEAUFILS, ma profonde gratitude pour m'y avoir accueilli et orienté vers un sujet de recherches passionnant et fructueux.

Je suis très heureux de témoigner à Monsieur Jean-Pierre BONNELLE, Maître de Conférences, ma très sincère reconnaissance pour m'avoir, par les nombreuses discussions que nous avons échangées, fait partager son enthousiasme pour la recherche.

Monsieur le Professeur G.C.A. SCHUIT, Directeur du Laboratoire de Catalyse de l'Université d'Eindhoven, a bien voulu examiner de façon très approfondie ce travail et participer au Jury de cette thèse. Je tiens à lui présenter, à cette occasion, mes hommages les plus respectueux.

Je suis très honoré de la présence dans ce Jury de Monsieur le Professeur J. VERBIST, Directeur du Laboratoire de Spectroscopie Electronique de l'Université de Namur. Je le remercie pour l'intérêt qu'il a porté en examinant ce travail.

J'adresse mes plus chaleureux remerciements à Monsieur M. DELHAYE, Professeur à l'Université de Lille I, et à Monsieur L. DE MOURGUES, Directeur de Recherches à l'Institut de Recherches sur la Catalyse de Villeurbanne pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de participer au Jury de cette thèse.

Les résultats de gravimétrie et de R.P.E. présentés dans ce mémoire ont été obtenus avec l'aide de Messieurs J. POMMERY et C.F. AÏSSI lors de la préparation de leur thèse de Troisième Cycle. Je tiens à les remercier de cette collaboration et de l'intérêt qu'ils ont porté à l'étude des catalyseurs Co-Mo-Al₂O₃.

Les modifications mécaniques et électroniques apportées au spectromètre E.S.C.A., la conception des programmes informatiques permettant le traitement des spectres photoélectroniques ont été réalisées avec l'aide de Messieurs M. CLEMENT et J.C. MARCHAL dont la compétence en ce domaine est très grande. Qu'ils trouvent ici l'expression de mes plus vifs remerciements.

J'ai beaucoup apprécié l'aide de Mademoiselle N. PHILIPPO, de Monsieur P. VANDERHEYDEN et de Madame SAINLEGER pour la réalisation de ce mémoire et l'ambiance sympathique créée par l'ensemble de mes camarades du laboratoire.

- Ces savants qui ont toute leur science hors de leur âme et qui annoncent la sagesse des autres sans être sages eux-mêmes.

- L'idée de l'indéfini est l'idée d'une chose dont on ne voit point les bornes ; l'idée de l'infini est l'idée d'une chose qu'on voit n'avoir point de bornes.

MONTESQUIEU - Mes pensées (1720-1755)

"... des idées que je n'ai pas approfondies et que je garde pour y penser à l'occasion".

I N T R O ' D U C T I O N

G E N E R A L E

La plus grande partie des processus mis en place dans l'industrie chimique, qu'il s'agisse de réactions minérales ou de synthèses organiques, utilisent des catalyseurs solides de type extrêmement varié. De nombreuses conditions doivent être réunies pour qu'un solide puisse être utilisé comme catalyseur industriel. Il doit évidemment présenter une activité importante, mais également être très sélectif pour la transformation chimique choisie. Il doit en outre résister à certaines contraintes mécaniques ou thermiques, conserver une activité acceptable le plus longtemps possible afin de limiter le nombre de régénérations ou de remplacements du lit catalytique, opérations toujours coûteuses, être suffisamment insensible aux poisons, etc... Cette liste n'est pas limitative. Historiquement la sélection des catalyseurs industriels s'est faite essentiellement à partir d'études empiriques. Si la recherche fondamentale en catalyse hétérogène n'a que trop rarement permis la mise au point complète de nouveaux catalyseurs, il n'en est pas moins vrai que l'étude aussi développée que possible d'un processus catalytique donné permet de préciser les facteurs de toute nature (électronique, acidité, équilibres rédox, effet promoteur...) qui sont responsables de l'activité et de la sélectivité des sites catalytiques. Mais, avant toute chose, il faut décrire ces sites catalytiques (nature, environnement) et les dénombrer. Tel est l'objet de ce travail : il s'agit de l'étude détaillée des sites occupés par les ions cobalt et molybdène déposés à la surface d'un support d'alumine et de leur interactions mutuelles.

Ces catalyseurs complexes, puisqu'ils contiennent trois métaux qui, pour deux d'entre eux peuvent posséder plusieurs degrés d'oxydation dans des environnements différents, sont reconnus comme très actifs dans de nombreuses réactions chimiques, en particulier pour des réactions particulièrement utiles pour la prévention de la pollution atmosphérique par des composés oxydés du soufre, à savoir l'hydrodésulfuration de fractions pétrolières (1) (2) (3) (4). Toutefois, s'il est admis que dans ces réactions d'hydrodésulfuration, le catalyseur sous sa forme active est plus ou moins sulfuré,

nous n'aborderons pas l'étude des solides dans cet état. Nous nous attacherons uniquement à la description des catalyseurs sous forme oxydée ou réduite.

Ce travail sera présenté en deux grandes parties qui d'ailleurs concordent assez bien avec la progression historique de l'étude. Dans la première partie, après un bref développement bibliographique, nous donnerons une description qualitative des trois séries de catalyseurs : $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Co-Mo-Al}_2\text{O}_3$. Pour cette dernière série, dans certains cas peut apparaître une nouvelle phase comportant quatre atomes de molybdène pour un atome de cobalt. La deuxième partie de cette thèse sera consacrée à une description plus quantitative de tous les échantillons précédemment étudiés. Pour ce faire, nous utiliserons une technique nouvelle: la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X, souvent appelée "E.S.C.A.". Des structures modèles de surface seront dès lors discutées.

--oooOooo--

P R E M I E R E P A R T I E



M I S E E N E V I D E N C E D E S P H A S E S C o - M o

A L A S U R F A C E D E AL_2O_3

(R.P.E. - GRAVIMÉTRIE)

--0000000--

Les catalyseurs comportant du molybdène, auquel on additionne souvent du cobalt (parfois du nickel ou un autre métal de transition) déposé sur un support -généralement une alumine de transition γ ou η - très utilisés industriellement ont donc fait l'objet de nombreux brevets. Dans la référence (1) figurent toutes les caractéristiques des brevets de catalyseurs contenant du molybdène déposés entre 1950 et 1969. Parallèlement, de nombreuses études fondamentales relativement récentes ou en cours tentent d'apporter une meilleure connaissance de ces systèmes catalytiques. Il nous faut donc, pour débiter cette première partie, faire un rapide bilan des travaux parus avant et pendant le déroulement de cette étude. La bibliographie mentionnée ci-après ne concerne que les études d'ordre structural ou textural de catalyseurs sous forme oxydée ou réduite, comportant essentiellement du molybdène et du cobalt déposés sur support. Les corrélations qui ont pu être établies avec le processus catalytique (activité, sélectivité) ne seront pas développées.

D'autre part, une étude préliminaire au laboratoire, effectuée avec la collaboration de J. Pommery (2) pour la gravimétrie et de C.F. Aïssi (3) pour la R.P.E., nous a permis de montrer quelques particularités, essentiellement qualitatives, du comportement du molybdène déposé en présence de cobalt ou inversement. Certains problèmes posés par la présence du cobalt seront donc cernés. Nous évoquerons ce travail dans le deuxième chapitre de cette première partie.

--oooOooo--

CHAPITRE I



É T U D E B I B L I O G R A P H I Q U E

--0000000--

A - INTRODUCTION -

De nombreuses techniques ont été mises à contribution pour aborder le problème de l'identification des phases ou des sites cationiques ou anioniques présents à la surface de catalyseurs au cobalt et molybdène déposés sur support. Les méthodes spectroscopiques, souvent dans le domaine du visible et de l'ultra-violet, parfois dans le domaine infra-rouge, les mesures magnétiques et de résonance (R.P.E.), les mesures d'analyse thermique, d'adsorption et de désorption ainsi que celles de réductibilité, ont été largement utilisées ces dernières années. Depuis peu commencent à apparaître des moyens nouveaux, spectroscopie Raman (1) ou méthode E.S.C.A. (2). Cette dernière sera évoquée en détail dans la deuxième partie, mais signalons dès à présent qu'elle n'a contribué, pour l'instant, qu'à la caractérisation chimique des espèces présentes sur le catalyseur simple ne comportant que du molybdène.

Il peut paraître surprenant, puisqu'il est question ici d'études structurales, de trouver rarement l'utilisation de méthodes cristallographiques classiques. Les éléments qui nous intéressent, souvent bien répartis à la surface du support, donnent en effet un diagramme de diffraction trop mal résolu pour être utilement exploité. Cette technique n'est en pratique utilisée que lorsque les teneurs en molybdène ou cobalt sont très élevées (> 15% en poids).

Nous passerons en revue, dans ce chapitre, les différentes phases ou sites décrits dans la littérature en nous préoccupant essentiellement de l'influence des conditions de préparation et de traitement des échantillons, ainsi qu'au rôle joué par le support. Nous évoquerons ensuite la réactivité de ces sites avec différentes atmosphères gazeuses.

B - NATURE DES PHASES ET SITES SUPERFICIELS -

a) Rôle du support et des conditions de calcination :

Ashley et Mitchell (3), par comparaison avec les spectres électroniques des composés purs et bien définis $\text{-Co}_3\text{O}_4$, CoO , CoAl_2O_4 , CoMoO_4 , $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ montrent que ceux-ci ne sont pas présents, avec leur structure, à la surface du support $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Le cobalt occupe à la fois des environnements tétraédriques et octaédriques, le molybdène, quant à lui, est situé dans des sites tétraédriques. Ce sont respectivement la structure de l'alumine, la concentration en cobalt de la solution d'imprégnation et la compétition entre le molybdène et le cobalt pour occuper les sites tétraédriques de l'alumine qui expliquent ces faits. Mais l'aspect quantitatif du recouvrement de la surface et de l'occupation des sites n'est pas abordé.

Lipsch et Schuit (4), par des moyens d'investigation similaires trouvent, quant à eux, de l'aluminate de cobalt CoAl_2O_4 . Il y a donc, dans ce cas, incorporation du cobalt dans le réseau d'alumine. Un schéma a d'ailleurs été proposé ultérieurement (5) pour expliquer cette migration. D'autre part, le molybdène, présent sous forme de MoO_3 , est probablement réparti en monocouche sur la surface du support. Il apparaît donc une certaine différence entre ces travaux et ceux de la référence (3), notamment par la présence ou non de CoAl_2O_4 . Pour comprendre l'origine de ces divergences, il suffit d'évoquer l'étude magnétique de Richardson (6) qui met l'accent à la fois sur l'importance de la teneur en cobalt et sur la température de calcination de l'échantillon après l'imprégnation du support. En particulier, la teneur en CoAl_2O_4 augmente aux dépens des autres espèces de cobalt avec la température de calcination. Cependant, dès 650°C , le molybdate de cobalt CoMoO_4 commence à se former, en compétition avec CoAl_2O_4 . Outre ces phases, il y a une entité "Co-Mo" dans laquelle le cobalt, présent dans un environnement octaédrique est irréductible et non sulfurable. Ce complexe serait responsable de l'activité catalytique.

Dans le même ordre d'idées, l'étude de Giordano et Coll. (7), en fonction de la teneur en molybdène déposé et de la température de calcination après imprégnation du support (Al_2O_3) d'échantillons ne comportant que du molybdène, permet de proposer différents modèles d'environnements pour les atomes de molybdène. Pour les échantillons calcinés à 500°C , le molybdène, s'il est en faible teneur, est dans un environnement tétraédrique. Si la teneur est plus importante, le rapport entre sites octaédriques et tétraédriques occupés augmente. Il y a également des espèces polymérisées intermédiaires entre le paramolybdate $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$

(molybdène octacoordonné) et le molybdate MoO_4^{2-} (molybdène tétracoordonné). Pour des températures de calcination inférieures à 500°C , l'occupation des environnements octaédriques par le molybdène (quelle que soit sa teneur) est très faible. Par contre, à 700°C , la quantité de molybdène octacoordonné est très importante aux faibles teneurs (jusqu'à 8%). Au-delà, il y a augmentation du molybdène tétracoordonné par formation d'aluminate de molybdène $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Krylov et Margolis (8), par spectroscopie optique, comparent l'influence des supports Al_2O_3 et MgO pour obtenir des états définis occupés respectivement par le molybdène, le cobalt ou par l'ensemble de ces deux métaux sous forme oxydée. Sur MgO , le molybdène adopte un environnement tétraédrique, probablement parce qu'il est incorporé dans la phase MgMoO_4 . Il en est de même sur alumine, la phase superficielle étant cette fois $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$. Dans le cas du cobalt déposé seul, l'environnement est tétraédrique pour l'ion Co^{2+} déposé sur Al_2O_3 (CoAl_2O_4), alors qu'il est octaédrique lorsque le cobalt est déposé sur MgO .

En outre, sur ce dernier support, l'état d'oxydation est variable selon la teneur en cobalt. Lorsqu'elle est de 1%, on obtient du cobalt tétravalent. Pour une teneur de 10%, le cobalt à l'état d'oxydation +2 est dans un état de haut-spin. En ce qui concerne le catalyseur $\text{Co-Mo-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, le cobalt et le molybdène adoptent les mêmes structures que celles obtenues pour les échantillons $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$, c'est-à-dire un environnement tétraédrique pour le cobalt et le molybdène. Ces résultats ont été en partie confirmés récemment (9) : considérant que seule une fraction de l'oxyde MoO_3 déposé se sublime à 795°C , il en résulte qu'une partie du molybdène est liée au support sous forme $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$. D'autre part, les spectres dans l'U.V. et le visible permettent d'affirmer que l'ion Co^{2+} déposé est tétracoordonné.

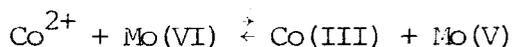
F. Trifiro (10) montre que le cobalt déposé seul sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ occupe, sous la forme Co^{2+} , les sites tétraédriques et octaédriques. Soumis à de l'oxygène à 300°C , une partie du Co^{2+} est transformé en Co(III) : il y a dès lors formation de l'oxyde Co_3O_4 . Lorsque l'imprégnation du cobalt est simultanée à celle du molybdène, la fraction de Co^{2+} (t) est beaucoup plus importante. Mais dans ce cas, la présence de cobalt empêche la formation de $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$. La présence de l'oxyde Co_3O_4 étant cette fois proposée, il est dès lors nécessaire de rappeler l'étude antérieure de Tomlinson et Coll. (11) sur le comportement du cobalt déposé sur alumine ou sur silice. Les spectres d'absorption des rayons X, ainsi que des mesures magnétiques montrent que :

- Le cobalt déposé sur SiO_2 est sous forme de Co_3O_4 , quelle que soit la teneur en métal.

- Sur alumine, il y a présence de deux phases. Pour les faibles concentrations en cobalt, c'est la phase δ , composée d'ions Co^{2+} bien dispersés qui prédomine. Les auteurs estiment que l'environnement du cobalt est octaédrique. Cossée, au cours de la discussion qui a suivi la présentation de cette communication, émet plutôt l'hypothèse d'un environnement tétraédrique pour les atomes de cobalt de cette phase. Pour les fortes teneurs en cobalt, c'est la phase Co_3O_4 (appelée β) qui prédomine. C'est l'imprégnation (adsorption spécifique ou occlusion de la solution dans les pores du support) qui détermine les quantités respectives de ces phases.

L'observation par R.P.E. d'un signal attribué par Boreskov et Coll. (12) à l'espèce paramagnétique Mo(V) permet également d'obtenir des informations sur l'interaction du molybdène déposé avec son support et sur son état de dispersion. Cependant, il faut être relativement prudent avec certaines conclusions car il a été montré très récemment que seule une faible fraction de Mo(V) était détectée par R.P.E. (33). Evoquons quelques exemples récents les plus démonstratifs : MoO_3 en se déposant sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se combine avec les groupements hydroxylés de surface pour laisser le molybdène (VI) en site octaédrique. Lors de la réduction, on détecte en effet l'espèce Mo(V) en site octaédrique (13). On obtient un résultat semblable lorsque le support est $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Mais dans ce cas, la distorsion du site est différente (14). L'influence de cette distorsion (distorsion tétraogonale du site octaédrique et du site tétraédrique) sur l'allure des spectres a d'ailleurs été ultérieurement discutée (15). D'autre part, l'étude comparative des caractéristiques du signal R.P.E. de l'espèce Mo(V), obtenue à partir de MoO_3 déposé sur différents supports - MgO , Al_2O_3 , MgAl_2O_4 -, montre que la valeur du facteur g est sensiblement constante quelle que soit la matrice. Mais le signal est beaucoup plus étroit sur MgO (16). Cependant, des épaulements apparaissent. Cette observation est interprétée par formation d'amas d'oxyde de molybdène sur MgO , alors que sur Al_2O_3 la répartition régulière des groupements hydroxylés présents à la surface du support permet une meilleure dispersion du molybdène.

Ueda et Todo (17) exploitent simultanément le signal de l'espèce Mo(V) et un signal complexe attribué à l'ion Co^{2+} en site tétraédrique. A partir des valeurs absolues des concentrations des différentes espèces, il a été montré qu'à la surface du support on avait l'équilibre suivant :



C'est à notre connaissance l'une des premières interprétations illustrant l'influence du cobalt sur l'état chimique du molybdène et inversement.

L'ensemble des résultats précédents montrent que le cobalt peut se trouver engagé dans les phases Co_3O_4 , CoAl_2O_4 , CoMoO_4 ou bien être localisé en site tétraédrique ou octaédrique. Quant au molybdène, il peut être réparti en monocouche sous forme de MoO_3 , former de nouvelles phases avec le support $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ ou MgMoO_4 , ou rester en des sites tétraédriques ou octaédriques. Tout dépend de la nature du support ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , MgO), des concentrations respectives en cobalt et molybdène ainsi que de la température de calcination à laquelle ont été soumis les échantillons. En général, les phases mixtes définies Co-Al, Mo-Al, Mo-Mg, Co-Mo n'apparaissent que pour des traitements assez sévères. L'essentiel des résultats et conditions opératoires sont résumés dans le tableau I₁.

b) Influence des conditions d'imprégnation :

Après l'examen du rôle du support et des conditions thermiques lors de la calcination des échantillons, il nous faut citer les travaux qui montrent l'influence du pH de la solution d'imprégnation pour obtenir, plus ou moins sélectivement, les espèces déposées en des environnements déterminés.

Le but du travail de Sonnemans et Mars (18) est de préparer des catalyseurs ayant une répartition en monocouche de MoO_3 , tout en laissant très peu de surface libre sur l'alumine. Deux méthodes de préparation sont utilisées :

- Une interaction gaz $\{\text{MoO}_2(\text{OH})_2\}$ -solide (Al_2O_3) conduit à un oxyde de molybdène bien réparti à la surface du support. L'aire occupée par une mole de MoO_3 supportée est de 17 \AA^2 , alors qu'une mole de MoO_3 pur a une aire de 15 \AA^2 .
- Une imprégnation par une solution aqueuse de molybdate d'ammonium montre l'influence du pH de la solution puisque celui-ci détermine la taille des ions polymolybdate formés dans la solution. Dans le meilleur cas, l'aire occupée par mole de MoO_3 déposée est comprise entre 20 et 25 \AA^2 . La répartition sur le support est, par conséquent, moins bonne. De plus, par I.R. on constate que les bandes OH de l'alumine diminuent d'intensité après l'imprégnation. Les réactions lors de l'imprégnation du molybdène sont donc de nature acido-basique.

Giordano et Coll. (19) ont exploité ce point lors de l'étude, par réflexion optique et par R.P.E., d'échantillons réduits et dégazés. Aux faibles

T A B L E A U I₁

NATURE DES PHASES ET SITES SUPERFICIELS

| Catalyseur | Teneur en Cobalt | Teneur en Molybdène | Préparation, traitements et résultats obtenus | Référence |
|--|------------------|----------------------------|---|-----------|
| Co-Mo- γ Al ₂ O ₃ | 2,77% | 8,03% | I* : Co ²⁺ - MoO ₃ ; S** ; C*** à 500°C 50% Co _(o) - 50% Co _(t) - Mo _(t) | 3a |
| Co- γ Al ₂ O ₃ | 0,48 à 3,36% | 0 | I : Co ²⁺ , NO ₃ ⁻ ; S ; C à 500°C S : Co adsorbé → Co ²⁺ _(t) et Co occlus. → Co ²⁺ _(o) C : Co ²⁺ _(o) → Co(III) _(o) | 3b |
| Mo- γ Al ₂ O ₃ | 0 | 3 à 18,9% | I : Mo ₇ O ₂₄ ⁼ ou MoO ₃ ; S ; C MoO ₄ ⁼ adsorbé → Mo _(t) | 3b |
| Co-Mo- γ Al ₂ O ₃ | 0,96 à 3,46% | 4,26 à 10% | I : simultanée Co ²⁺ _(t) ↘ quand {Mo} ↗ quand {Mo} ≠ 0 pas de réaction Co(II) → Co(III) | 3b |
| Co-Mo-Al ₂ O ₃ | 4% (en CoO) | 12% (en MoO ₃) | Catalyseurs industriels MoO ₃ : monocouche CoAl ₂ O ₄ dans Al ₂ O ₃ | 4 |

BIBLIOTHÈQUE

| Catalyseur | Teneur en Cobalt | Teneur en Molybdène | Préparation, traitements et résultats obtenus: | Référence |
|---|------------------|--------------------------------|--|-----------|
| Co-Mo- γ Al_2O_3 | Co/Mo : 0,1 à 1 | 10% (en MoO_3) | <p>I : Co^{2+}, CH_3COO^-, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{=}$; C : 538 à 816°C</p> <p>Co/Mo < 0,3 CoO < 10% pas de CoAl_2O_4</p> <p>Co/Mo > 0,3 CoAl_2O_4 \nearrow si $t^\circ(\text{C})$ \nearrow</p> <p>$t^\circ(\text{C}) > 650^\circ\text{C}$ CoMoO_4 \nearrow CoAl_2O_4 \searrow</p> <p>+ "Co Mo" : $\text{Co}_{(o)}$ irréductible</p> | 6 |
| Mo- Al_2O_3 | 0 | 2 à 30% (en MoO_3) | <p>I : $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{=}$; C : 110 à 700°C</p> <p>$t^\circ(\text{C}) < 500^\circ\text{C}$ $\forall\{\text{Mo}\}$; $\text{Mo}_{(t)}$</p> <p>$t^\circ(\text{C}) = 500^\circ\text{C}$ $\{\text{Mo}\} < 15-20\%$ $\text{Mo}_{(t)}$</p> <p>$\{\text{Mo}\} > 20\%$ $\text{Mo}_{(t)} + \text{Mo}_{(o)}$</p> <p>$t^\circ(\text{C}) = 700^\circ\text{C}$ $\{\text{Mo}\} < 8\%$ $\text{Mo}_{(o)}$</p> <p>$\{\text{Mo}\} > 8\%$ $\text{Mo}_{(t)} + \text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$</p> | 7 |
| Mo $\left\{ \begin{array}{l} \text{Al}_2\text{O}_3 \\ \text{MgO} \end{array} \right.$ | 0 | 2 à 16,7% (en MoO_3) | <p>I : $\text{MoO}_4^{=}$, NH_4^+ ; C : 500°C</p> <p>$\text{Mo}_{(t)}$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3 \\ \text{Mg MoO}_4 \end{array} \right.$</p> | 8 |
| Co $\left\{ \begin{array}{l} \text{Al}_2\text{O}_3 \\ \text{MgO} \end{array} \right.$ | 1 et 10% | 0 | <p>I : Co^{2+}, NO_3^- ; C : 500°C</p> <p>$\{\text{Co}\} = 1\%$ $\text{Co}^{2+}_{(t)} = \text{CoAl}_2\text{O}_4$ sur Al_2O_3</p> <p>$\text{Co(IV)}_{(o)}$ sur MgO</p> <p>$\{\text{Co}\} = 10\%$ $\text{Co}^{2+}_{(o)}$</p> | 8 |

BAS
LITE

| Catalyseur | Teneur en Cobalt | Teneur en Molybdène | Préparation, traitements et résultats obtenus | Référence |
|---|------------------|---------------------|---|-----------|
| Co-Mo-Al ₂ O ₃ | Co/Mo = 2/3 | | Co ^(t) - Mo ^(t) | 8 |
| Co-Al ₂ O ₃ | ? | 0 | I : Co ²⁺ , NO ₃ ⁻ - S : 110°C ; C : 300-500°C Co ^{II} (t) - Co ^{II} (o) Dès 300°C Co ^{III} (o) → Co ₃ O ₄ | 10 |
| Co-Mo-γ Al ₂ O ₃ | ? | ? | I simultanément Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻ C : 500°C Co ^{II} (t) plus important Co ^{II} empêche formation de Al ₂ (MoO ₄) ₃ | 10 |
| Co-Al ₂ (MoO ₄) ₃ | ? | ? | I : Co ²⁺ S + Co ²⁺ (o) - Mo(VI) (o) C : 500°C Mo(VI) (o) → Mo(VI) (t) → { Co ²⁺ (o) + CoMoO ₄ (Mo ^{VI} (o)) | 10 |
| Co-Al ₂ O ₃ SiO ₂ | 0 à 7,64% | 0 | I : Co ²⁺ , NO ₃ ⁻ S : 100°C, C : 500°C SiO ₂ + {Co} → Co ₃ O ₄ Al ₂ O ₃ {Co} faible Co ²⁺ dispersés {Co} > 5% Co ₃ O ₄ | 11 |
| Mo-γ-Al ₂ O ₃ | 0 | 2 à 17% | I : (NH ₄) ₂ MoO ₄ Réduction : Mo(V) (o) | 13 |



| Catalyseur | Teneur en Cobalt | Teneur en Molybdène | Préparation, traitement et résultats obtenus | Référence |
|--|------------------|----------------------------|--|-----------|
| Mo-n Al ₂ O ₃ | 0 | 10% | I : Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻ Red. : Mo(V) (o) distorsion du site | 14 |
| Mo - MgO Al ₂ O ₃ MgAl ₂ O ₄ | 0 | 9% en MoO ₃ | Coprécipité : g constant ; bonne dispersion sur Al ₂ O ₃ | 16 |
| Mo - Al ₂ O ₃ TiO ₂ | 0 | - | Mo(V)/Al ₂ O ₃ + O ₂ → rien si T < 450°C " /Al ₂ O ₃ + H ₂ O : Mo(V) → dès 200°C /TiO ₂ + O ₂ ou H ₂ O : Mo(V) → | 27 |
| Mo-γ Al ₂ O ₃ | 0 | - | H ₂ - Vide → Mo(V) O - O ⁻ Mo(IV) + O ₂ → Al - O - Mo(V) | 8 |
| Mo-Al ₂ O ₃ | 0 | - | Mo(V) + O ₂ → Mo(VI) - O ₂ ⁻ | 28 |
| Mo-SiO ₂ | 0 | - | Mo(V) + H ₂ O, NH ₃ , N ₂ O : change coordination de Mo(V) (t) Mo(V) + O ₂ + O ₂ ⁻ , O ⁻ + SO ₂ → SO ₂ ⁻ | 29 |
| Co-Mo-Al ₂ O ₃ | 0,4 à 4 en CoO | 4 à 13 en MoO ₃ | I : (NH ₄) ₂ MoO ₄ + C : 550°C → I : Co(NO ₃) ₂ Mo(V) et Co ²⁺ observés Co ²⁺ + Mo(VI) → Co(III) + Mo(V) | 17 |



Légende : * : I = Imprégnation
** : S = Séchage
*** : C = Calcination

teneurs en molybdène, l'interaction avec les sites les plus basiques du support (Al_2O_3) conduit à des espèces de type $(\text{MoO}_4)^{3-}$. Pour des teneurs intermédiaires, outre l'espèce précédemment mentionnée, il apparaît des ions monomères tels $(\text{HMoO}_4)^{2-}$ ou $\{\text{MoO}(\text{OH})\}^{2+}$, ainsi que des formes dimères comme $(\text{Mo}_2\text{O}_3)^{4+}$. Aux fortes concentrations, il y a davantage d'espèces polyanioniques comportant à la fois les degrés d'oxydation (VI) et (V) du molybdène. Mo(IV) n'est formé qu'après une réduction plus sévère. De plus, à la fois en surface et à l'intérieur du solide apparaissent des cations de type MoO_3^+ .

L'étude de l'adsorption d'espèces Mo(VI), par la "technique pulsée" de Trifiro (20), met en évidence les mécanismes d'échange à la surface du support dont les propriétés basiques jouent un rôle important. En milieu acide, Mo(VI) est adsorbé irréversiblement avec échange de l'ion NH_4^+ . En milieu neutre, Mo(VI) n'est adsorbé irréversiblement que de façon partielle avec conjointement transfert de proton et libération d'espèce basique. Dès l'imprégnation, des sites ou structures superficielles variés sont donc déjà possibles.

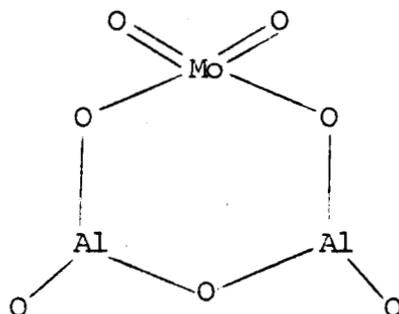
C - REACTIVITE DES PHASES ET SITES SUPERFICIELS -

a) Réductibilité :

De nombreuses études de réduction des catalyseurs Co-Mo ont été entreprises, d'une part parce que ces catalyseurs travaillent à l'état réduit et d'autre part parce que les bilans en oxygène permettent de caractériser chimiquement les métaux déposés.

La réduction par H_2 d'un échantillon MoO_3 (5%) - $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ conduit à un état de composition moyenne $\text{MoO}_{1,5}$ si la réduction a lieu à 550°C et $\text{MoO}_{2,6}$ si la réduction a lieu à 400°C . L'oxydation par O_2 permet de retrouver l'état initial (21). Si la teneur en MoO_3 est de 63%, l'action de H_2 à 550°C conduit à la composition $\text{MoO}_{0,6}$. Ceci se comprend aisément si l'on admet que, jusque 20% en MoO_3 , le recouvrement se fait en surface. Au-delà de cette teneur, il y a formation de MoO_3 libre qui est réductible en molybdène métallique. Avec une teneur en cobalt de 1,5% (exprimée en CoO) et pour une concentration de 12,5% en MoO_3 , celui-ci est distribué uniformément sur la surface. Si la teneur en cobalt atteint 3,5%, il apparaît du molybdène libre : le cobalt fortement lié au support et bien dispersé prend la place du molybdène. Par réduction on obtient du cobalt métallique. La difficulté de réduire l'oxyde de molybdène déposé en monocouche sur alu-

mine est interprétée par Massoth (22) en terme d'interaction de surface entre le molybdène et l'alumine. Un schéma a été proposé pour en rendre compte :



Haber et Coll. (23) montrent que la réduction sous H_2 à $500^\circ C$ du système $Mo-Al_2O_3$ conduit au molybdène au degré d'oxydation (IV). Pour le système $Co-Al_2O_3$, le cobalt déposé sous forme de Co_3O_4 se réduit en cobalt métallique qui peut chimisorber H_2 . Pour les catalyseurs $Co-Mo-Al_2O_3$ l'interaction de l'oxyde de molybdène avec H_2 est pratiquement indépendante de la présence de cobalt. Par contre, la réduction de la plus grande partie du cobalt semble être empêchée par l'imprégnation préalable avec MoO_3 . D'autre part, (24), si le cobalt déposé occupe des sites Al^{3+} vacants, il ne peut se réduire en cobalt métallique. Si on introduit du sodium Na^+ à la surface du support, ces vacances sont occupées. Il y a dès lors formation de l'oxyde Co_3O_4 qui est réductible en cobalt métallique. Un modèle est proposé pour expliquer la réductibilité du molybdène présent dans les catalyseurs $Co(2 \text{ à } 5\% \text{ en } Co_3O_4)-Mo(12 \text{ à } 15\% \text{ en } MoO_3)-Al_2O_3$. Trois phases sont en présence :

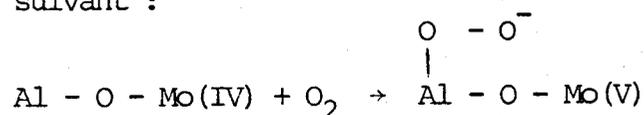
- La phase A est celle de la forte interaction du molybdène avec le support. L'oxyde de molybdène n'est pas réductible par H_2 , même à haute température.
- La phase B présente une interaction minimale avec le support. Elle est caractérisée par sa grande réductibilité.
- La phase C est partiellement réductible en présence de promoteur comme le cobalt métallique.

Enfin, on peut également se rendre compte de l'influence de métaux étrangers comme le cobalt ou le nickel sur la réductibilité de l'oxyde de molybdène déposé sur support par l'évolution de l'espèce intermédiaire $Mo(V)$ (25) (26).

b) Adsorption :

La réactivité de l'espèce Mo(V) avec l'oxygène ou l'eau permet également de montrer le rôle du support dans la stabilisation de cette espèce superficielle (27). Avec l'alumine comme support, l'oxygène n'a pas d'influence sur la teneur en Mo(V) tant que la température de traitement reste inférieure à 450°C. Par contre, avec TiO₂, il y a réaction puisque la concentration en Mo(V) diminue sous l'action de O₂. Cependant, il y a disparition du signal par action de l'eau dès 200°C, quel que soit le support. Il en résulte donc que c'est l'alumine qui présente l'effet stabilisateur le plus favorable pour l'espèce Mo(V).

Krylov et Margolis (8) signalent que l'espèce Mo(V), visible par R.P.E., obtenue par réduction sous hydrogène ou par le vide présente une structure fine sur MgO alors que celle-ci ne s'observe pas sur Al₂O₃. D'autre part, l'adsorption d'oxygène sur les échantillons Mo-Al₂O₃ réduits fait augmenter le signal de Mo(V) et laisse apparaître un nouveau signal (g ≈ 2) attribué à l'espèce O₂⁻. Le modèle proposé est alors le suivant :



L'espèce Mo(V) est stabilisée en site tétraédrique.

Avec le même système adsorbant-adsorbat, un autre auteur (28) estime que l'adsorption d'oxygène se traduit par une diminution du signal de Mo(V). La réaction est interprétée de la façon suivante :



Cette espèce O₂⁻ est observable en R.P.E. avec un facteur g voisin de 2. D'autre part, l'eau empoisonne ce site d'adsorption d'oxygène.

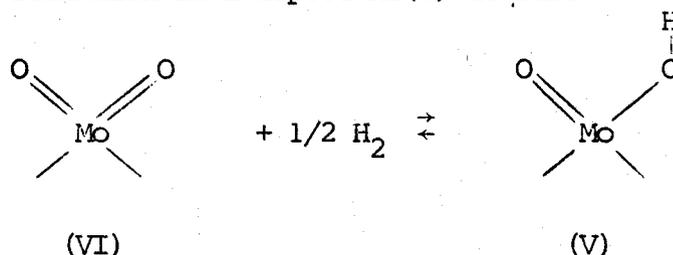
L'adsorption de diverses molécules plus ou moins polaires a été étudiée par R.P.E. (29), l'adsorbant étant un échantillon d'oxyde de molybdène déposé sur silice réduit à 500°C pendant une heure. H₂O, NH₃ et N₂O s'adsorbent sur l'espèce Mo(V) tétraédrique en changeant sa coordination. Les espèces O₂⁻, O⁻ et SO₂⁻ sont observées durant l'adsorption de O₂ et SO₂ à température ambiante. L'espèce O⁻ réagit avec l'hydrogène, même à -196°C.

La désorption programmée de température (30) de l'hydrogène chimisorbé sur des catalyseurs Co-Mo-Al₂O₃ préalablement réduits montre cinq types d'adsorption différents. La répartition de ces modes d'adsorption est fonction de la

température de réduction du catalyseur. Cependant la nature exacte des espèces n'a pas été précisée.

Enfin, à titre documentaire, rappelons quelques études par R.P.E. de transfert de charge entre molécules organiques (pérylène, anthracène...) et l'oxyde de molybdène déposé sur support avec du cobalt ou du nickel (31).

En ce qui concerne la réactivité des sites en terme d'acidité, signalons l'étude de Kiviat et Petrakis (32) qui détecte par I.R. et R.M.N. la pyridine adsorbée sur différents solides. L'alumine pure ou imprégnée uniquement avec du cobalt ou du nickel ne contient que des sites acides de Lewis, alors que la même alumine imprégnée avec du molybdène (avec ou sans cobalt ou nickel) contient à la fois des sites de Lewis et de Brönsted. Il est dès lors tentant d'attribuer au molybdène déposé des groupements OH dont l'hydrogène est mobile. A ce sujet on peut d'ailleurs rappeler le schéma proposé par Abdo et Coll. (15) pour représenter la formation de l'espèce Mo(V) de surface :



La présence d'hydrogène mobile serait donc liée à la formation de Mo(V).

D - CONCLUSION -

Les interactions entre le cobalt, le molybdène, le support et diverses atmosphères (O₂, H₂, H₂O...) conduisent à des espèces très variées. Les diverses techniques utilisées apportent des renseignements à la fois qualitatifs et quantitatifs sur ces espèces. Mais en général, la technique qui apporte une information qualitative (spectroscopie optique ou R.P.E. par exemple) n'est pas appropriée à donner un aspect quantitatif (gravimétrie par exemple) et réciproquement.

Une conclusion essentielle s'impose à l'issue de cette analyse bibliographique. Il faut bien choisir les conditions de préparation des échantillons et y apporter le plus grand soin afin de limiter le nombre de paramètres. Dans cet

esprit, les résultats que nous exposerons dans la suite de ce travail se rapportent uniquement à des échantillons ayant tous subi les mêmes traitements. Seuls les teneurs en cobalt et molybdène seront les variables du système. Ce sont d'ailleurs ces paramètres qui sont le plus souvent négligés dans la littérature précédemment citée. D'autre part les techniques d'études choisies doivent apporter à la fois l'aspect qualitatif et l'aspect quantitatif. Les résultats obtenus par gravimétrie et R.P.E. exposés dans le prochain chapitre seront essentiellement de nature qualitative.

--○○○○○○--

- (6) J.T. RICHARDSON
Ind. Eng. Chem. (Fundamentals) 3, 154 (1964).
- (7) N. GIORDANO, J.C.J. BART, A. VAGHI, A. CASTELLAN et G. MARTINOTTI
J. Catal. 36, 81 (1975).
- (8) O.V. KRYLOV et L.V. MARGOLIS
Kin. i Katal. 11, 432 (1970).
- (9) E.I. EL'BERT et B.G. TRUYASUNOV
Kin. i Katal. 16, 552 (1975).
- (10) F. TRIFIRO
Ann. Chim. 64, 377 (1974).
- (11) J.R. TOMLINSON, R.O. KEELING Jr., G.T. RYMER et J.M. BRIDGES
Actes du 2^{ème} Congrès International sur la Catalyse, Paris,
Editions Technip, p. 1831 (1961).
- (12) G.K. BORESKOV, V.A. DZIS'KO, V.M. EMEL'YANOVA, V.I. PECHNERSKAYA
et V.B. KAZANSKII
Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R. 150, 829 (1963).
- (13) M. DUFAUX, M. CHE et C. NACCACHE
J. Chim. Phys. 67, 527 (1970).
- (14) K.S. SESHADRI et L. PETRAKIS
J. Catal. 30, 195 (1973).
- (15) S. ABDO, M. LOJACONO, R.B. CLARKSON et W.K. HALL
J. Catal. 36, 330 (1975).
- (16) K.S. SESHADRI et L. PETRAKIS
J. Phys. Chem. 74, 4102 (1970).
- (17) H. VEDA et N. TODO
J. Catal. 27, 281 (1972).
- (18) J. SONNEMANS et P. MARS
J. Catal. 31, 209 (1973).

- (19) N. GIORDANO, A. CASTELLAN, J.C.J. BART, A. VAGHI et F. CAMPADELLI
J. Catal. 37, 204 (1975).
- (20) A. JANNIBELLO et F. TRIFIRO
Z. Anorg. allg. Chem. 413, 293 (1975).
- (21) T. KABE, S. YAMADAYA, M. OBA et Y. MIKI
Int. Chem. Eng. 12, 367 (1972).
- (22) F.E. MASSOTH
J. Catal. 30, 204 (1973).
- (23) B. ADAMSKA, J. HABER, J. JANAS et D. LOMBARSKA
Bull. Ac. Pol. Sc. 23, 753 (1975).
- (24) P. RATNASAMY, A.V. RAMASWAMY, K. BANERJEE, D.K. SHARMA et N.RAY
J. Catal. 38, 19 (1975).
- (25) J. MASSON et J. NECHTSCHHEIN
Bull. Soc. Chim. France 10, 3933 (1968).
J. MASSON, B. DELMON et J. NECHTSCHHEIN
C.R. Acad. Sci. Paris C, 266, 428 (1968).
- (26) R. GALIASSO et P. MENGUY
Bull. Soc. Chim. France 4, 1331 (1972).
- (27) M. AKIMOTO et E. ECHIGOYA
Bull. Chem. Soc. Japan 46, 1909 (1973).
- (28) R.I. MARKSIMOVSKAYA
Kin. i Katal. 14, 265 (1973).
- (29) V.M. VOROTYNTSEV, V.A. SHVETS et V.B. KAZANSKII
Kin. i Katal. 12, 1249 (1971).
- (30) V.N. YA ROCHKIN, V.I. SOKOLOVA, G.A. BERG et V.I. KUZ'MIN
Kin. i Katal. 16, 476 (1975).

- (31) H. VEDA, N. TODO et M. KURITA
J. Less. Common. Metals 36, 387 (1974).
H. VEDA
Bull. Chem. Soc. Japan 47, 1338 (1974).
H. VEDA et N. TODO
Bull. Chem. Soc. Japan 48, 1146 (1975).
- (32) F.E. KIVIAT et L. PETRAKIS
J. Phys. Chem. 77, 1232 (1973).
- (33) W.K. HALL et M. LOJACONO
Preprint A 16, 6^{ème} Congrès International sur la Catalyse
Londres (1976).

CHAPITRE II

É T U D E D U S Y S T È M E C o - M o - A l ₂ O ₃
P A R T H E R M O G R A V I M É T R I E E T R . P . E .

--0000000--

A - INTRODUCTION -

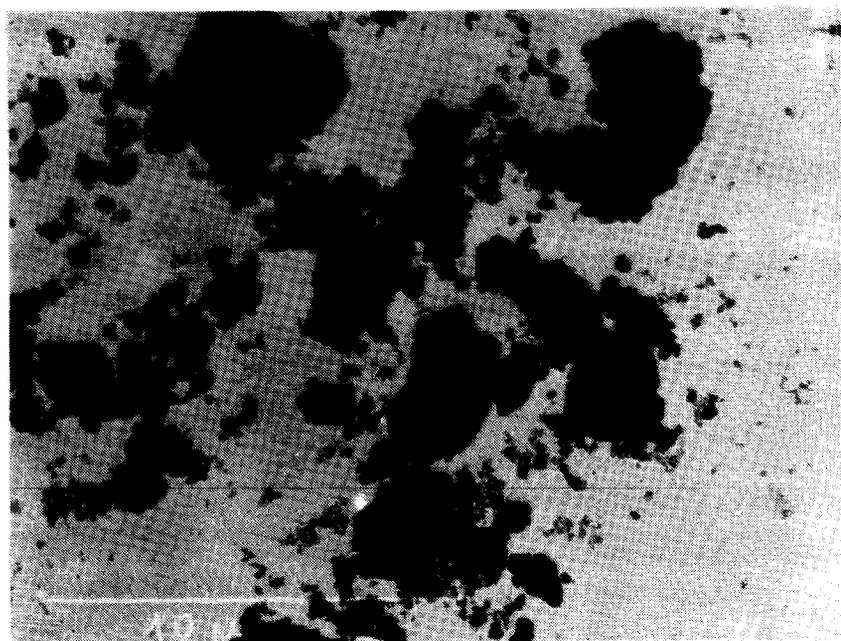
Ce présent chapitre va nous permettre d'établir une première caractérisation du système Co-Mo-Al₂O₃. Deux techniques ont été choisies ; il s'agit de la thermogravimétrie et de la R.P.E.. Ces méthodes sont d'utilisation courante au laboratoire et il n'est pas dans notre intention de développer ici les modalités expérimentales. Nous les avons simplement rappelées dans l'annexe I qui suit les deux parties de ce mémoire. Avant de décrire les résultats expérimentaux et d'en déduire les conclusions essentielles, il nous faut détailler les conditions de préparation des échantillons puisqu'elles sont, nous venons de le voir, très importantes.

B - PREPARATION DES ECHANTILLONS -

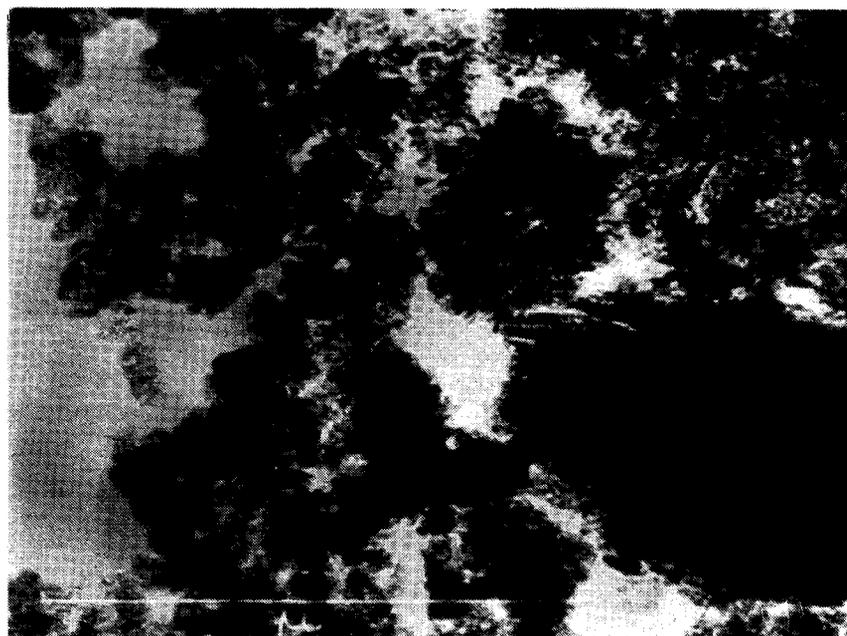
a) Support :

Le support que nous utilisons est de l'alumine précalcinée industriellement à 450°C (Alumine Péchiney n° 12 071). Après broyage et tamisage entre 40 et 80 µ et avant toute imprégnation, l'alumine est calcinée à 800°C sous oxygène pendant 16 heures. Les conditions de préparation au stade industriel et la calcination ultérieure sont adaptées à l'obtention d'une phase γ prépondérante, sans

toutefois pouvoir justifier de la pureté de cette phase. L'alumine, initialement $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, est alors stabilisée tant au point de vue aire B.E.T. (égale à $100 \text{ m}^2/\text{g}$) que teneur en eau évaluée à 1% (1). Les clichés de microscopie électronique montrent une grande hétérogénéité dans la taille des grains : celle-ci est toujours supérieure à 200 Å.



Grandissement = 5600



Grandissement = 71000

FIGURE I₁ : CLICHES DE MICROSCOPIE



Cette stabilité structurale et cette reproductibilité chimique sont d'une extrême importance pour obtenir des catalyseurs bien définis. La preuve en a été fournie par un travail précédent concernant l'étude de l'état chimique du fer et de sa dispersion sur ce support (2). Tant que celui-ci n'est pas calciné à la température T de 800°C , il y a possibilité de migration, lors de l'imprégnation, du fer dans des pores qui sont susceptibles de se boucher après un traitement thermique ultérieur supérieur ou égal à T .

b) Imprégnation :

A l'alumine (2 ou 4 grammes suivant la préparation) placée dans un erlenmeyer de 250 cm^3 , nous ajoutons la solution d'imprégnation constituée d'une quantité préétablie de paramolybdate d'ammonium (Prolabo R.P.) ou de nitrate de cobalt (Prolabo R.P.) ou les deux à la fois dans 100 cm^3 (ou 200 cm^3) d'eau distillée. L'imprégnation s'effectue pendant 4 heures environ par élimination progressive de l'eau sous vide partiel, tandis que le mélange est constamment agité. Le produit obtenu est alors mis à l'étude à 70°C pendant 12 heures au minimum en vue de son séchage. Ce mode d'imprégnation est classique. Mais il est utile de signaler deux caractéristiques importantes :

- Tous les ions présents dans la solution d'imprégnation restent, après élimination de l'eau, sur la surface du support. Dans ces conditions, on peut s'attendre à trouver, selon la quantité totale de métal déposé, d'une part les ions en interaction, dans la solution d'imprégnation, avec le support et d'autre part les ions en excès qui resteront, après évaporation de l'eau, probablement agglomérés dans les pores. Une imprégnation suivie d'une filtration de l'excès de solution aurait diminué considérablement le nombre des ions n'interagissant pas avec le support.
- Il est assez rare de trouver, dans la littérature, une imprégnation simultanée de deux métaux sous forme d'anion ou de cation. En général, l'imprégnation est successive et intermédiairement il y a calcination sous air ou oxygène pour obtenir l'oxyde du premier métal déposé : pour les catalyseurs Co-Mo- Al_2O_3 , c'est souvent le molybdène qui est déposé le premier. L'imprégnation simultanée des ions Co^{2+} et $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ en solution dans l'eau pure (le pH de la solution est alors de 6 environ) peut conduire à une disposition différente des ions à la surface du support, puisqu'il peut y avoir compétition pour occuper certains sites superficiels.

Les teneurs en élément déposé sont exprimées en pourcentage en poids de molybdène (ou de cobalt) supposé au degré d'oxydation zéro.

c) Calcination :

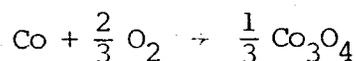
L'échantillon imprégné et séché est broyé de nouveau afin d'assurer une meilleure homogénéité dans la grosseur des grains avant calcination. Compte tenu des diverses possibilités précédemment évoquées de la présence de phases superficielles définies comme CoMoO_4 , CoAl_2O_4 , $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, Co_3O_4 et dont la formation dépend surtout, pour les trois premières, de la rigueur des traitements thermiques, nous avons choisi une température de calcination relativement modérée : 500°C pendant 8 heures sous oxygène. Tout comme le support, ce paramètre est une constante de notre système. Dans ces conditions, nous avons le cobalt et le molybdène à l'état oxydé, déposés sur le support.

C - ETUDE DU SYSTEME Co-Al₂O₃ -

a) Résultats de gravimétrie :

Nous utilisons la procédure gravimétrique d'étude de la réductibilité des oxydes déposés sur support décrite dans l'annexe I. La réaction d'oxydation sous oxygène à 300°C des différents échantillons Co-Al₂O₃ réduits sous hydrogène entre 450 et 600°C et maintenus sous vide dans l'enceinte de la balance s'accompagne d'une prise de masse proportionnelle à la quantité de cobalt déposé.

Le coefficient de proportionnalité α , exprimé comme étant le rapport entre le nombre d'atome d'oxygène consommé $N(\text{O})$ et le nombre d'atome de cobalt $N(\text{Co})$ rapportés tous deux à l'unité de masse d'échantillon, est indépendant de la concentration superficielle (du moins jusqu'à 5% en poids de cobalt) et est comprise entre 1,27 et 1,33. On en déduit que, dans les conditions opératoires adoptées, tous les atomes de cobalt sont également accessibles à l'oxydation et à la réduction. L'interprétation la plus probable de la valeur du coefficient α est que, à l'état réduit, le cobalt a le degré d'oxydation zéro, résultat en accord avec Dalmon (3), Haber (4) et Ratnasamy (5) et que la réaction d'oxydation est :



L'état du cobalt avant la réduction n'est pas défini par cette méthode - phase Co_3O_4 que Tomlinson (6) appelle β ou ions cobalt isolés- mais après la séquence réduction-oxydation on a la composition Co_3O_4 qui, sous forme massive, correspond à la structure spinelle. Cette stoechiométrie est également obtenue si l'on ne considère qu'une simple couche d'atomes de cobalt et d'oxygène issue de la structure spinelle, parallèle à l'une des faces de la maille et déposée sur le support (figure I₂).

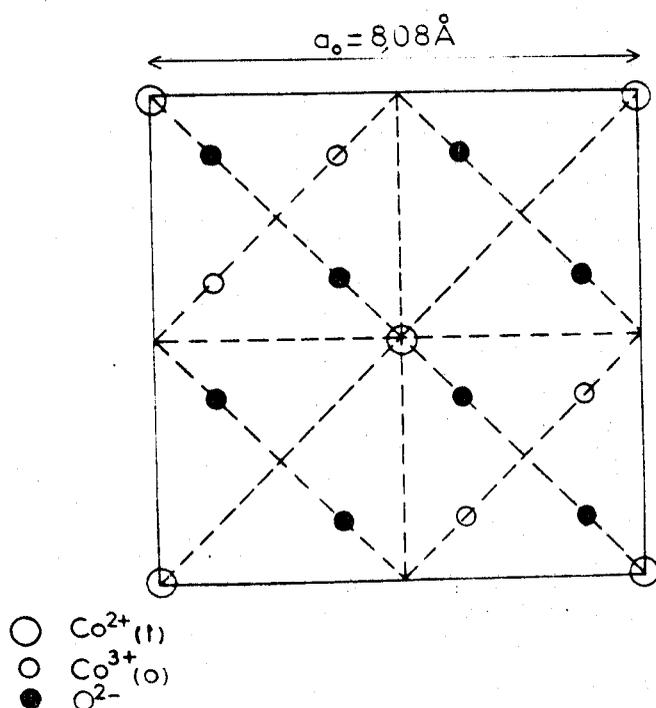


FIGURE I₂-

Le schéma représente la projection de deux couches consécutives sur une des faces du cube, maille élémentaire du spinelle Co_3O_4 (7). Les ions Co^{2+} , tétracoordonnés (t), sont en dessous du plan défini par les ions O^{2-} et Co^{3+} octacoordonnés. Leurs côtes sont $1/8 a_0$ soit environ 1 \AA . Le bilan est le suivant :

$$\begin{aligned} \text{Co}^{2+} \text{ (t)} &: 4(1/4) + 1(1) = 2 \\ \text{Co}^{3+} \text{ (o)} &: 4(1) = 4 \\ \text{O}^{2-} &: 8(1) = 8 \end{aligned}$$

Globalement, on retrouve bien la stoechiométrie $\text{Co}^{2+} - 2 \text{Co}^{3+} - 4 \text{O}^-$. La structure spinelle de l'alumine γ peut être favorable à un tel dépôt épitaxial. Cependant nous ne pouvons décider pour l'instant si le cobalt est présent sur le support en couches épitaxiales ou en une phase Co_3O_4 massique.

Dans nos conditions expérimentales, nous n'avons pas détecté d'aluminate de cobalt CoAl_2O_4 dont on connaît la non-réductibilité, alors qu'il a été mis en évidence par d'autres auteurs (8). Ceci est probablement dû au traitement préliminaire à haute température du support qui le rend moins réactif et à la calcination modérée des échantillons après l'imprégnation par le nitrate de cobalt. Dans ces conditions, la diffusion des ions cobalt dans le réseau d'alumine est peu probable.

b) Résultats de R.P.E. :

Les échantillons d'oxyde de cobalt déposés sur alumine, dégazés sous vide entre 20 et 200°C ou maintenus sous azote, ne présentent aucun spectre caractéristique à température ambiante. Il apparaît un pic très large, centré approximativement à $g = 2,16$ dès l'introduction d'hydrogène à 350°C. Ce spectre évolue très rapidement en fonction du temps de traitement pour donner un signal extrêmement large et mal défini. Il est probable que lors de la formation de cobalt métallique, la saturation du signal est atteinte. Nous ne pouvons donc pas suivre quantitativement par R.P.E. la réduction de l'oxyde de cobalt sur support, ni attribuer avec certitude le signal obtenu en début de réduction à une espèce connue du cobalt.

c) Conclusions :

S'appuyant sur les mesures gravimétriques, il nous est possible de connaître l'état chimique du cobalt sous forme réduite -système $\text{Co}^0\text{-Al}_2\text{O}_3$ - ou sous forme oxydée $\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ - (après cette réduction). Cependant, nous ne pouvons donner de précision sur l'état initial de ces échantillons. La gravimétrie ne donne en effet qu'un bilan global et les mesures de R.P.E. ne sont pas d'un grand secours pour préciser le processus de réduction, les spectres observés étant trop complexes.

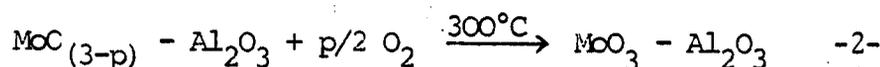
Il serait plus commode, étant donné la présence à l'état réduit de cobalt métallique, d'étudier la dispersion des atomes de cobalt sur le support par une technique magnétique qui permettrait de mesurer le ferromagnétisme ou, éventuellement, le superparamagnétisme du cobalt. L'appareil dont nous disposons au laboratoire est trop peu performant (champ magnétique trop faible pour pouvoir

atteindre l'aimantation à saturation) pour espérer obtenir des résultats significatifs.

D - ETUDE DU SYSTEME Mo-Al₂O₃

a) Résultats de gravimétrie :

L'échantillon MoO₃-Al₂O₃ préalablement réduit par l'hydrogène, à une température T donnée, est dans un état défini par la formule stoechiométrique moyenne MoO_(3-p) - Al₂O₃. La réaction d'oxydation effectuée au cours de l'expérience de gravimétrie est la suivante :



La mesure de la variation de masse m permet donc de calculer le coefficient p. Le tableau I₂ rassemble les résultats obtenus pour une série d'échantillons dont la teneur en molybdène varie entre 0 et 10% en poids et dans un domaine de température de réduction compris entre 250 et 900°C. La durée de réduction généralement adoptée est de 12 heures. C'est la durée limite au-delà de laquelle l'évolution du système en cours de réduction est pratiquement terminée.

En dessous de 250°C, le taux de réduction est très faible. Au-delà, la réduction devient mesurable avec une bonne précision. Nous constatons que les quantités d'oxygène fixées, pour une température de réduction donnée, augmentent proportionnellement à la teneur en molybdène. Dans ce cas, le taux de réduction moyen de l'oxyde, exprimé par la pente $p = N(\text{O})/N(\text{Mo})$ où N(O) représente le nombre d'atomes d'oxygène fixé par unité de masse d'échantillon et N(Mo) le nombre d'atomes de molybdène déposé par unité de masse d'échantillon, est indépendant de la quantité totale de molybdène déposé (du moins jusqu'à 10% en poids). La situation est donc semblable à celle précédemment observée pour le système Co-Al₂O₃ : tous les atomes de molybdène déposés semblent donc avoir la même accessibilité et la même réactivité pour le processus de réduction-oxydation.

La figure I₃ représente ce paramètre p en fonction de la température de réduction. La partie γ, de limite asymptotique égale à 2, montre que deux

T A B L E A U I₂

VARIATION DE MASSE m(μ g) POUR 100 mg D'ECHANTILLON

| t° de réduction | % Mo | 1% | 2% | 4% | 6% | 10% |
|-----------------|------|-----|------|------|------|-----|
| 300°C | 46 | - | 175 | - | 400 | - |
| 350°C | 68 | 120 | 310 | 400 | 655 | - |
| 400°C | 95 | 178 | 400 | 672 | 1050 | - |
| 450°C | 118 | 240 | 440 | 785 | 1240 | - |
| 500°C | 175 | 345 | 645 | - | - | - |
| 550°C | 218 | 470 | 775 | 1185 | 1930 | - |
| 600°C | 250 | 510 | 1000 | - | - | - |
| 650°C | 270 | 550 | 1070 | 1550 | 2560 | - |
| 700°C | 300 | 610 | 1125 | 1800 | 3050 | - |
| 820°C | 324 | 640 | 1270 | 1950 | 3210 | - |
| 900°C | 340 | 660 | 1350 | 2180 | 3400 | - |

$$P = f(t_{OC}) \quad \text{ou} \quad P = \frac{N(O)}{N(MO)}$$

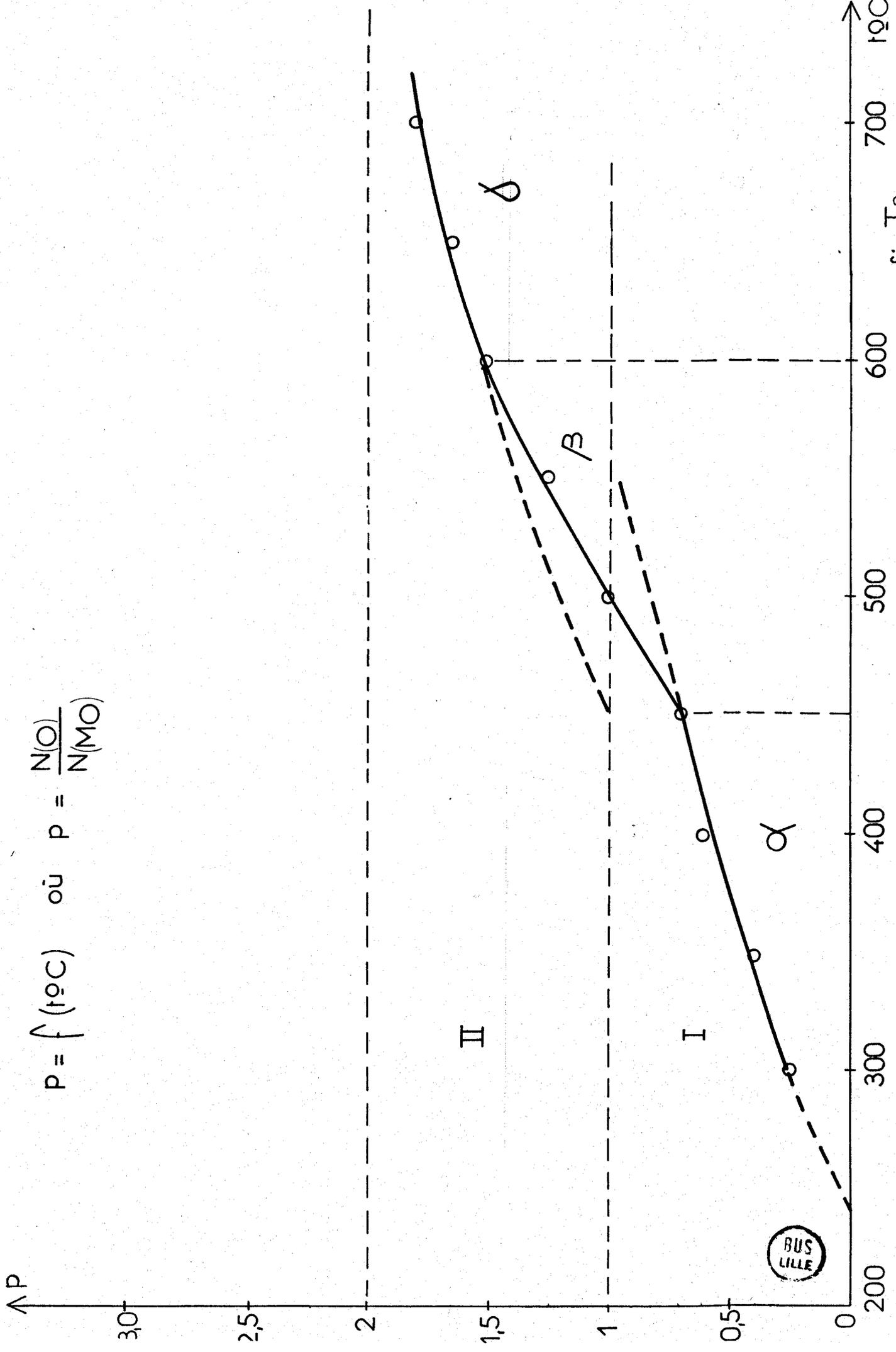


fig I3

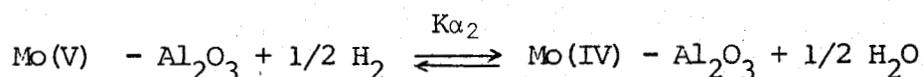
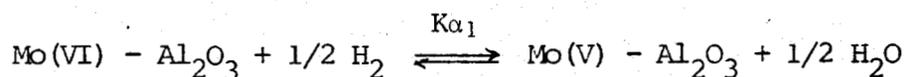
atomes d'oxygène seulement peuvent être enlevés par atome de molybdène. D'autre part, cette réduction se fait en deux étapes qui correspondent à l'obtention des états d'oxydation moyens respectivement égaux à (IV) et (II). Ce qui est surtout intéressant, au point de vue catalytique, c'est l'état du solide dans la partie α puisque l'activation du catalyseur par réduction (avec ou sans sulfuration) se fait généralement à des températures inférieures à 500°C. Il s'agit donc maintenant de mieux définir la répartition des états chimiques du molybdène entre les extrêmes $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\text{MoO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. La R.P.E., qui permet de doser l'espèce paramagnétique Mo(V) a été utilisée dans ce but.

b) Résultats de R.P.E. :

L'espèce Mo(V) formée intermédiairement lors de la réduction de Mo(VI) en Mo(IV) est détectée et dosée par R.P.E., selon une méthode qui est rappelée dans l'annexe I. Cette étude en fonction du temps et de la température a été faite sur un échantillon représentatif comportant 8% en poids de molybdène. Les courbes obtenues (figure I₄) présentent, quelle que soit la température de réduction choisie, un maximum plus ou moins prononcé puis un palier n'évoluant que très peu en fonction de la durée du traitement. Le temps correspondant à la quantité maximale de l'espèce Mo(V) diminue quand la température de réduction augmente. Cette allure de courbe classique a déjà été publiée par ailleurs pour comparer les catalyseurs $\text{MoO}_3\text{-}\gamma\text{ Al}_2\text{O}_3$ et $\text{MoO}_3\text{-}\eta\text{ Al}_2\text{O}_3$ (9).

c) Discussion des résultats :

Lorsque la réduction est relativement prolongée, de l'ordre de 12 heures. Le bilan de gravimétrie ou le dosage de l'espèce Mo(V) par R.P.E. deviennent indépendants du temps de réduction. A ce stade, seule la température de réduction intervient. L'hypothèse de représenter les différentes étapes de la réduction des échantillons Mo-Al₂O₃ par des réactions équilibrées est dès lors envisageable. Pour le domaine de température correspondant à la partie α de la figure I₃, seuls les trois états Mo(VI), Mo(V) et Mo(IV) du molybdène interviennent. Les équilibres s'écrivent de façon formelle avec H₂ et H₂O :



Nombre de spins par g. d'échantillon ($N \times 10^{17}$)
 $100 \cdot 10^{17}$ spins = 2% du Molybdène

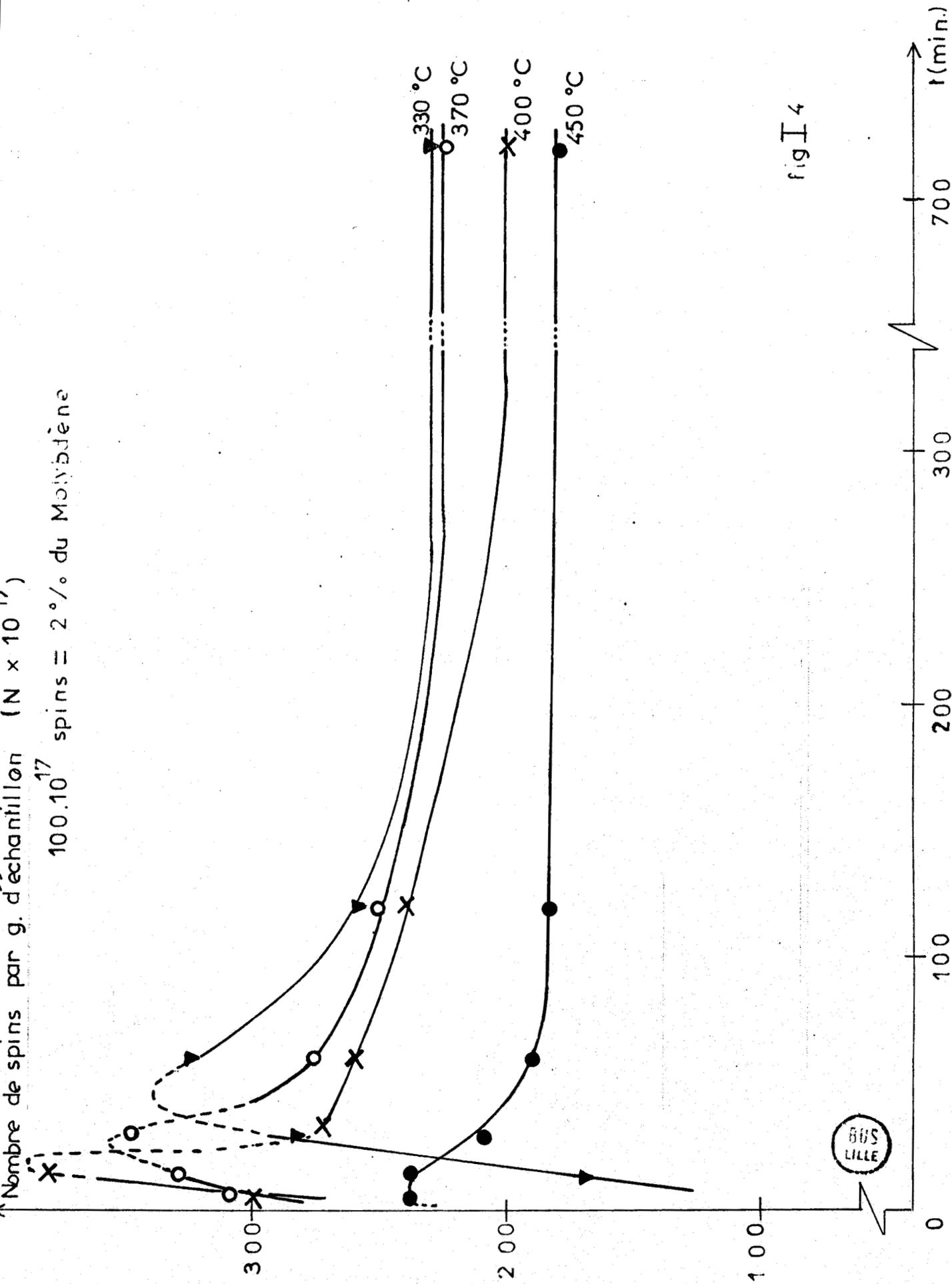
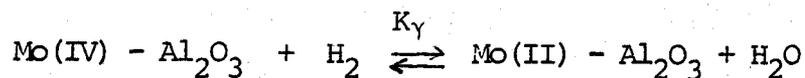


fig I 4

En ce qui concerne la réduction à plus haute température, on soupçonne la présence de l'espèce intermédiaire Mo(III). Cependant celle-ci n'a jamais été mise en évidence par R.P.E.. On aurait globalement l'équilibre suivant :



Les calculs des constantes d'équilibre et des variations d'enthalpie associées ne sont possibles qu'à la condition de connaître les concentrations superficielles des différentes espèces de molybdène et la pression partielle de vapeur d'eau. La pression d'hydrogène n'est qu'un paramètre constant puisqu'elle est toujours égale à 1 atmosphère. En ce qui concerne la vapeur d'eau, elle devrait être éliminée au bout d'un temps très long et les équilibres totalement déplacés vers la droite. Mais on sait que l'alumine contient de l'eau qui n'est totalement éliminée que vers 1000°C en donnant la phase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Aux températures inférieures, l'alumine perd très lentement son eau, à une vitesse qui dépend peu de la température, parce que l'élimination de l'eau est limitée par la diffusion dans les pores du solide. On peut alors considérer que la pression partielle d'eau conserve une valeur stationnaire $p_{\text{S H}_2\text{O}}$ dans un large domaine de température.

Nous pouvons donc définir, surtout pour les deux premiers équilibres, deux constantes d'équilibre apparentes K'_{α_1} et K'_{α_2} par les relations :

$$K'_{\alpha_1} = K_{\alpha_1} \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{S H}_2\text{O}}} \right)^{1/2} = \frac{\{\text{Mo(V)}\}}{\{\text{Mo(VI)}\}}$$

$$K'_{\alpha_2} = K_{\alpha_2} \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{S H}_2\text{O}}} \right)^{1/2} = \frac{\{\text{Mo(IV)}\}}{\{\text{Mo(V)}\}}$$

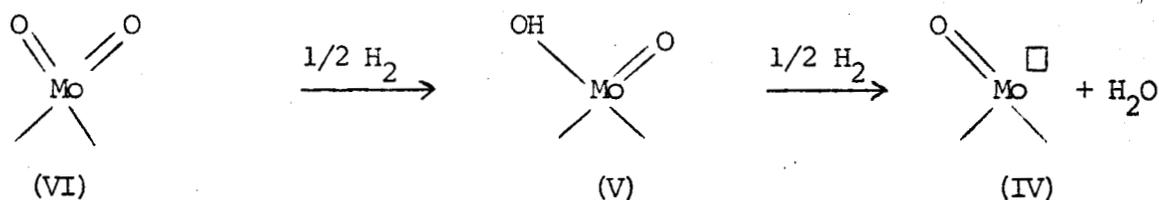
Nous avons à notre disposition tous les résultats permettant de calculer K'_{α_1} et K'_{α_2} aux différentes températures, inférieures à 500°C, pour lesquelles les mesures ont été réalisées. Il faut cependant que celles-ci soient représentatives. Or, un très récent article de Hall et Lojaco (10) montre que le dosage de l'espèce Mo(V) par R.P.E., dont la quantité pour des conditions comparables aux nôtres ne dépasse jamais 10% de tout le molybdène, n'est en fait pas représentatif de la totalité de Mo(V) présent dans les catalyseurs Mo-Al₂O₃ réduits. En effet, des mesures magnétiques très fines montrent que la quantité

de Mo(V) peut atteindre 50% du molybdène total. Cette divergence provient du fait que seuls certains sites de molybdène réduit à l'état de valence(V) sont détectables par R.P.E.; les sites non détectés ayant une trop grande relaxation.

Dès lors, puisque les mesures quantitatives de l'espèce Mo(V) par R.P.E. sont suspectes, le calcul de $K'a_1$ et $K'a_2$ avec les seuls éléments de gravimétrie est impossible : nous n'avons, par notre méthode, qu'un bilan global qui correspond à au moins deux inconnues {Mo(V)} et {Mo(IV)}. Nous montrons par la même le caractère essentiellement descriptif de notre méthode expérimentale. Néanmoins, elle présente un intérêt certain, puisque nous avons prouvé que tous les atomes de molybdène déposés, entre 0 et 10% en poids, sont chimiquement équivalents et que l'interaction entre l'oxyde de molybdène déposé et le support est extrêmement forte étant donné que, même à haute température, l'état réduit correspond à l'espèce Mo(II). Rappelons que dans le cas de l'oxyde MoO_3 sans support, on a formation, dès 600°C sous hydrogène, de molybdène métallique.

Remarque : L'allure des courbes représentatives de l'évolution de l'espèce Mo(V) détectée par R.P.E., en fonction du temps (figure I₄), nécessite toutefois quelques commentaires. Au début de la réduction, la quantité de Mo(V) formée est peu importante. Les sites Mo(V) formés seront donc très dispersés à la surface du support diamagnétique de sorte que leur relaxation est peu probable. A ce stade, le dosage par R.P.E. serait donc représentatif. Dans ce cas la pente à l'origine rend parfaitement compte de la vitesse de transformation de Mo(VI) en Mo(V), la quantité de Mo(IV) apparue étant très faible. Cependant, le calcul de cette constante de vitesse est entaché d'une très grande erreur due essentiellement au fait que la mesure R.P.E. n'est effectuée qu'après une trempe de l'échantillon partiellement réduit. Les valeurs ne sont donc pas très significatives. Lorsque la quantité de Mo(V) formée augmente, la relaxation provoquée par le couplage entre sites Mo(V) proches l'un de l'autre prend de l'importance. Ce point, associé éventuellement à la formation de Mo(IV), explique le maximum observé.

Parallèlement à nos travaux, une étude de la réduction du système $MoO_3-Al_2O_3$ par volumétrie (11) permet d'établir des conclusions voisines des nôtres. En particulier, par la mesure de l'hydrogène adsorbé irréversiblement sur l'échantillon réduit, le rôle de l'eau, ou plus exactement des groupements OH formés à la surface du catalyseur, est nettement mis en relief. Un schéma de réaction a d'ailleurs été proposé ultérieurement (10) :



Comme la réaction de dismutation $2 \text{ Mo(V)} \rightarrow \text{ Mo(VI)} + \text{ Mo(IV)} + \text{ H}_2\text{O}$ est également envisagée, on définit mieux la notion d'état stationnaire précédemment décrite.

Cependant, cette méthode volumétrique, si séduisante soit-elle dans l'étude de la réduction des catalyseurs $\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$, serait bien délicate à mettre en application lorsque le système est composé à la fois des oxydes de cobalt et de molybdène déposés simultanément sur alumine. Nous avons préféré à nouveau la méthode gravimétrique.

E - ETUDE DU SYSTEME Co-Mo-Al₂O₃

a) Établissement d'un diagramme de phases :

Les bilans gravimétriques obtenus par l'oxydation d'un échantillon réduit à une température donnée, nous ont permis de décrire qualitativement les systèmes $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$. Nous avons extrapolé la méthode par la mesure de bilans gravimétriques de consommation d'oxygène par des échantillons comportant à la fois du cobalt et du molybdène, de teneurs connues, préalablement réduits par l'hydrogène à 600°C pendant 12 heures. Pour une expérience donnée, le bilan obtenu doit être comparé avec ceux mesurés pour les cas limites ne comportant que du molybdène ou uniquement du cobalt ; les paramètres, pour que la comparaison ait un sens, doivent évidemment être les mêmes (teneur en élément déposé, température de réduction). Comme les expériences ont été renouvelées, autant que nécessaire, avec différents échantillons de teneurs variables en cobalt et molybdène, nous avons adopté une représentation tridimensionnelle. Si chaque résultat est représenté par un point de coordonnées cartésiennes x y z correspondant respectivement au nombre d'atome-gramme de cobalt déposé, de molybdène

déposé et d'oxygène absorbé pour un gramme d'échantillon réduit, on obtient une surface composée de plusieurs portions planes. Les lignes d'intersection de ces plans sont représentées en projection sur le plan xy dans la figure I_5 . Cinq domaines sont alors mis en évidence. Les résultats détaillés concernant l'établissement de cette représentation se trouvent dans la référence (12). Rappelons uniquement qu'il a été tracé, autant que nécessaire, des sections à x constant ou à y constant. Un exemple en est donné dans la figure I_6 : elle correspond à une teneur x de cobalt égale à 0,5%.

- Domaine I :

L'absorption d'oxygène, dans le domaine I, est la somme des contributions du cobalt et du molybdène calculées selon la stoechiométrie des réactions -1- et -2- (pages 24 et 27 de ce chapitre), mesurées pour une température de réduction égale à 600°C . Il apparaît donc que le cobalt et le molybdène réagissent indépendamment avec l'hydrogène et l'oxygène, probablement parce que les concentrations superficielles sont faibles. Par convention on dira que le domaine I est composé du mélange des phases " Co_L " (cobalt libre) et " Mo_L " (molybdène libre).

- Domaine II :

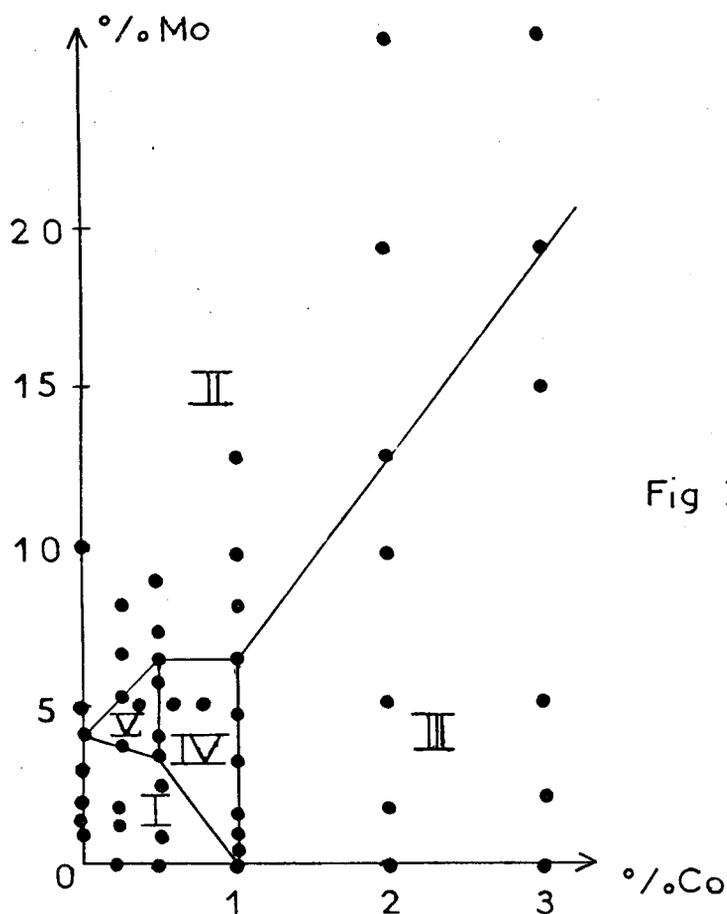
Dans le domaine II, l'absorption d'oxygène ne dépend pas de la teneur en cobalt. Celui-ci est complètement insensible à la réduction et à l'oxydation à cause de la présence du molybdène dont les propriétés ne sont pas altérées, puisque la pente de la courbe à $x = \text{constante}$ est la même que pour le molybdène seul. Le cobalt est "dissimulé" par le molybdène quand il est en faible quantité et le molybdène en excès. Le domaine II est limité, vers les fortes teneurs en cobalt, par un segment de droite passant par l'origine et correspondant à 4 atomes de molybdène par atome de cobalt. C'est la quantité minimale de molybdène nécessaire pour rendre insensible le cobalt aux réactions-test. Par conséquent, nous pouvons conclure que, dans le domaine II, nous avons un mélange des phases " Mo_L " et " Mo_4Co ".

- Domaine III :

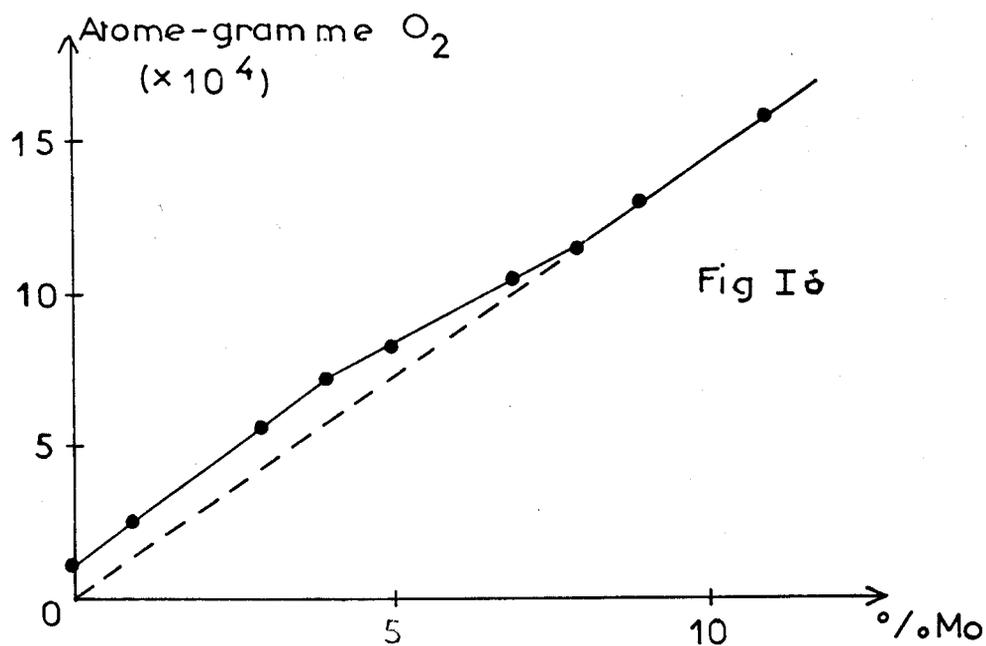
L'équation du plan représentant le système dans le domaine III est $z = 1,33 x + 1,17 y$.

Deux interprétations simples de cette relation sont proposées :

DIA GRAMME DE PHASES



Projection sur le plan xy
(• points expérimentaux)



Section à x constant



- Les propriétés du molybdène sont modifiées par l'interaction avec le cobalt. Cependant, il serait surprenant que cette forte interaction avec le cobalt laisse celui-ci inaffecté et il serait dès lors nécessaire d'expliquer pourquoi cette interaction apparaît brutalement à la frontière II-III.

- Avec la même optique que la discussion du domaine II, on peut écrire l'équation du domaine III de la façon suivante :

$$z = 1,33(x - \frac{y}{4}) + 1,5 y$$

Elle signifie que $\frac{y}{4}$ atomes de cobalt sont masqués par y atomes de molybdène. Seuls les $(x - \frac{y}{4})$ atomes-gramme de cobalt restent insensibles aux réactions de réduction-oxydation, alors que tout le molybdène conserve les propriétés du molybdène seul (à 600°C le coefficient de la stoechiométrie de la réaction -2- est 1,5). C'est cette seconde interprétation qui est la plus probable. Dans ce cas, on peut dire que le domaine III est un mélange des phases "Co_L" et "Mo_L".

Remarque : Aucune interprétation simple n'a été formulée pour les domaines IV et V. Ce sont des domaines de composition complexe où probablement les trois phases "Co_L", "Mo_L" et "Mo₄Co" sont présentes.

Le point le plus important, qui apparaît à l'issue de l'établissement de ce diagramme, est la mise en évidence d'une stoechiométrie nouvelle et originale qui, par abus de langage nous appelons phase, correspondant à 1 cobalt pour 4 molybdène. Nous allons tenter de mieux la caractériser. En premier lieu, nous utiliserons la R.P.E..

b) Caractérisation de la phase "Mo₄Co" par R.P.E. :

En vue de caractériser, par R.P.E., la phase "Mo₄Co" précédemment mise en évidence par gravimétrie, nous avons étudié une série d'échantillons de teneur constante en molybdène (8%) et de teneur variable en cobalt. Cette série recoupe les domaines II et III du précédent diagramme. Elle comporte donc la phase "Mo₄Co" soit pure, soit accompagnée d'une autre phase "Mo_L" ou "Co_L". La figure I₇ présente l'évolution du signal détecté par R.P.E., exprimé en nombre de spins par gramme d'échantillon, en fonction du temps, pour tous les échan-

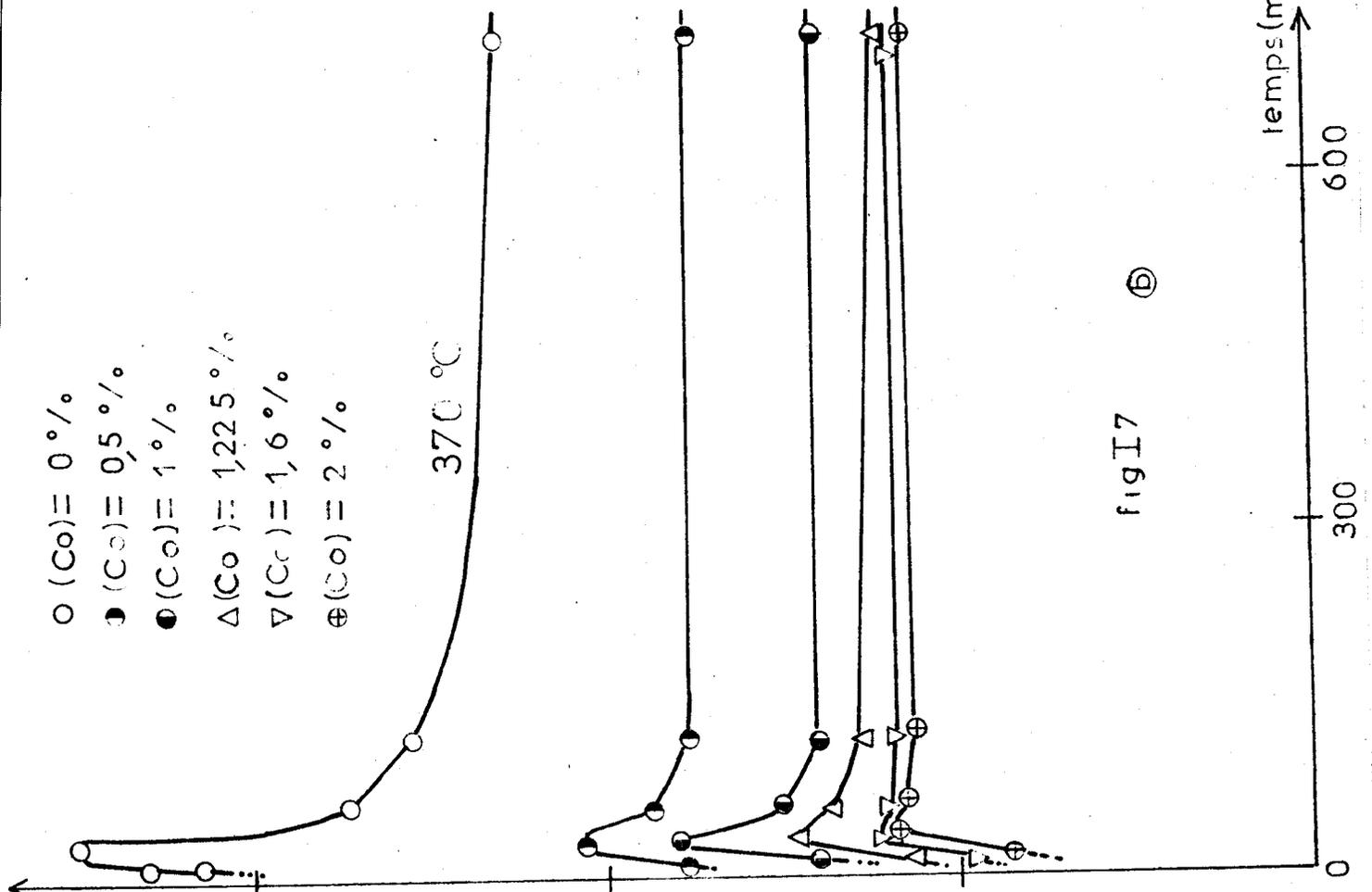
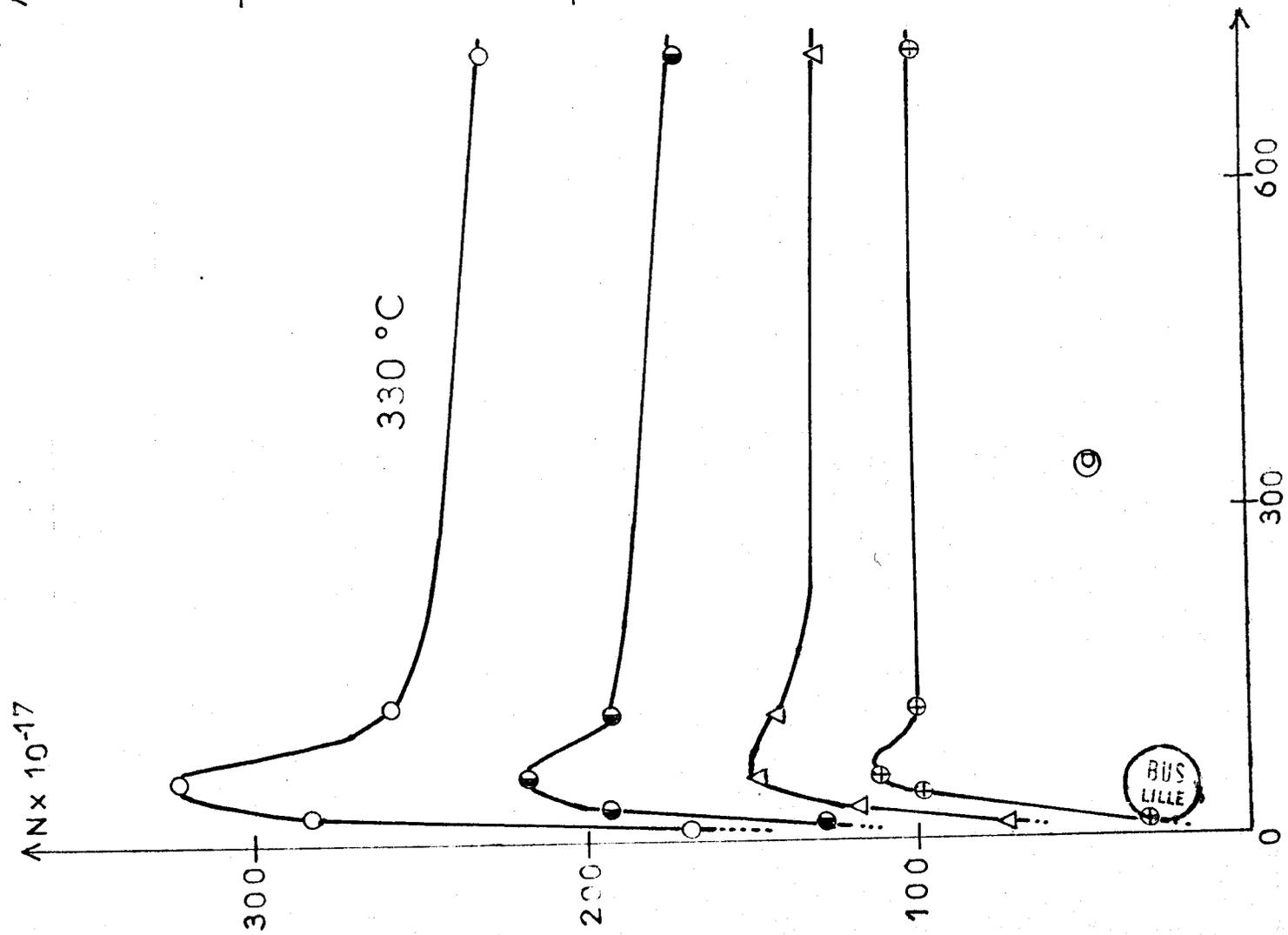


fig I7 (b)

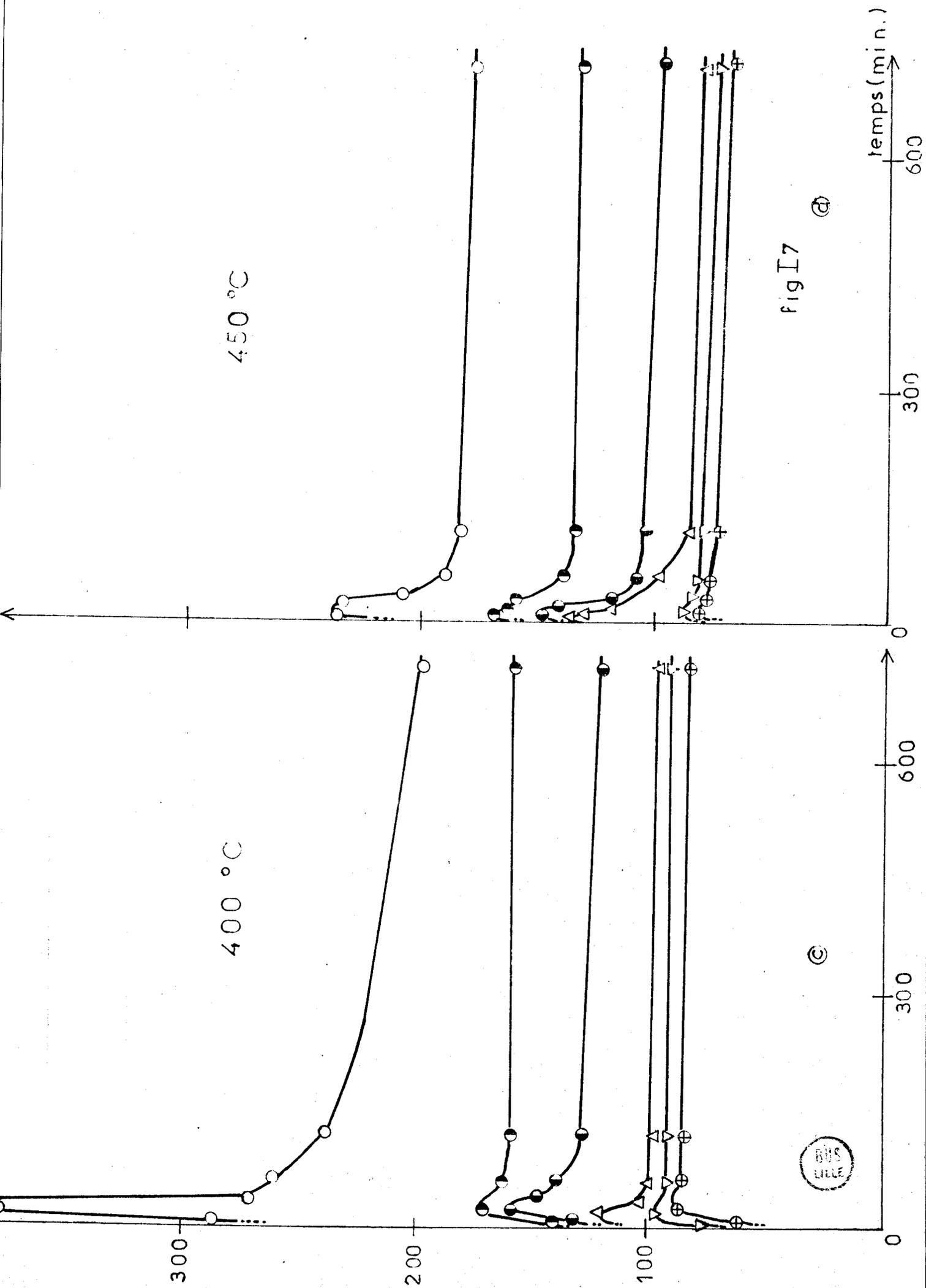


fig I7 ©

tillons de cette série. Les températures de réduction sont respectivement de 330°C (a), 370°C (b), 400°C (c) et 450°C (d). L'allure générale de l'évolution de l'espèce Mo(V) n'est pas modifiée par la présence de cobalt, soit dans "Mo₄Co" ou dans "Co_L". Par contre, si l'on représente la quantité de Mo(V) obtenue pour une durée de réductions donnée en fonction de la teneur totale en cobalt, on remarque deux parties nettement distinctes dont la limite correspond précisément au rapport atomique Mo/Co égal à 4. La figure I₈ en donne un exemple lorsque la durée de réduction est égale à 12 heures. On obtient une représentation comparable quelle que soit la durée de réduction. Seuls les résultats obtenus au début de réduction sont nettement moins démonstratifs étant donné que l'erreur expérimentale, sur le temps essentiellement, est beaucoup plus importante à ce stade. Quand le rapport atomique est compris entre 0 et 4, la quantité totale de Mo(V), détectée par R.P.E., peut s'écrire sous la forme d'une combinaison linéaire entre le Mo(V) (détectable par R.P.E.) issu de la réduction de la phase "Mo_L" et celui issu de la phase "Mo₄Co" :

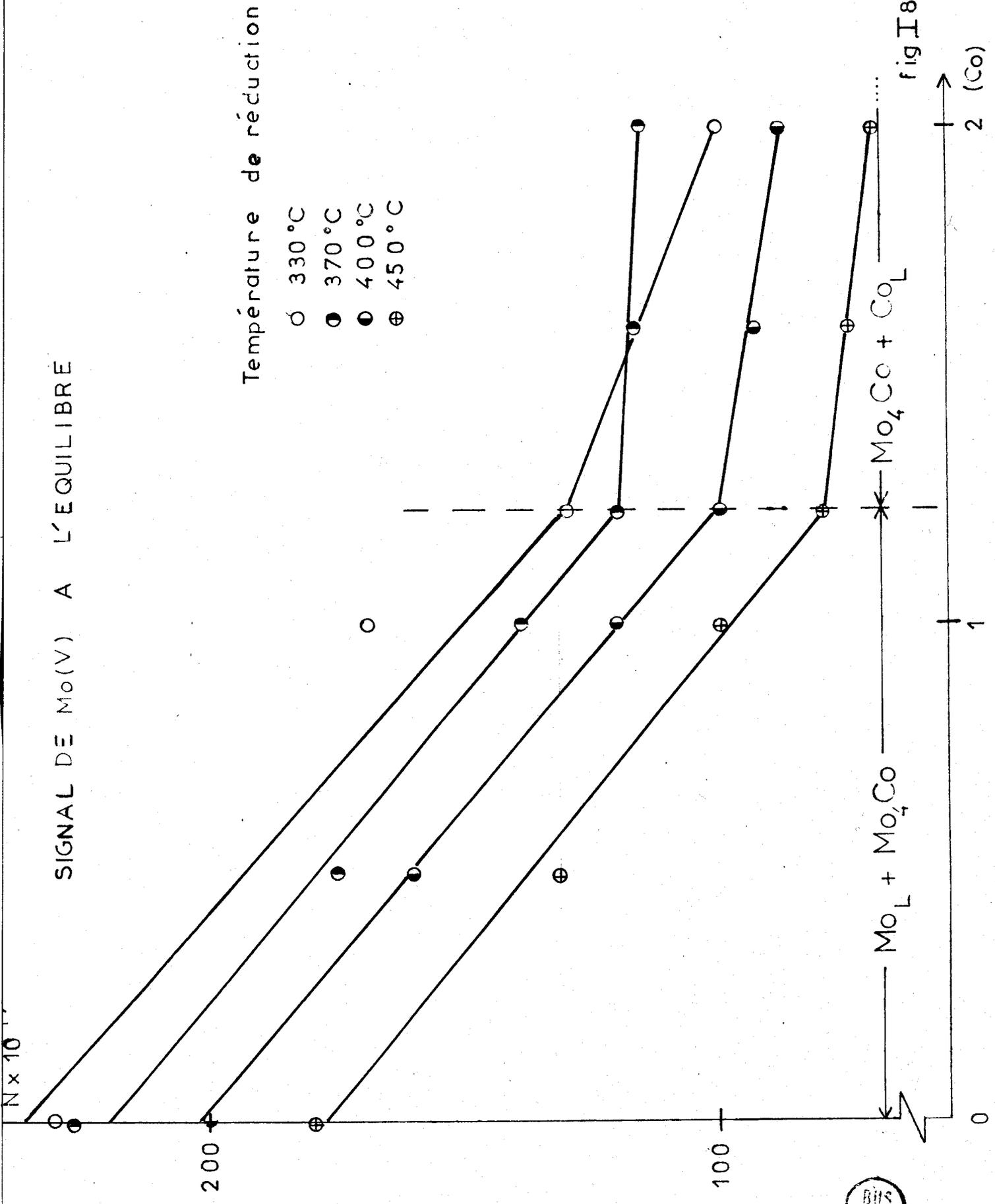
$$\text{Mo(V)}_{\text{Total}} = x \text{ Mo(V)}_{\text{"Mo}_L\text{"}} + (1 - x) \text{ Mo(V)}_{\text{"Mo}_4\text{Co}\text{"}}$$

Cette équation confirme donc la validité des interprétations énoncées lors de l'établissement du diagramme de phases, du moins en ce qui concerne la partie correspondant aux domaines II et III.

Cependant, la comparaison de la réactivité avec l'hydrogène de molybdène présent dans les phases pures "Mo_L" et "Mo₄Co" se heurte à la même difficulté que précédemment : la quantité de Mo(V) détectée par R.P.E. n'est pas représentative de la quantité totale de Mo(V) formée sur l'échantillon par réduction. Dès lors, on ne peut affirmer si le molybdène incorporé dans les phases "Mo_L" et "Mo₄Co" présente une réductibilité différente ou s'il occupe des sites qui présenteraient des temps de relaxation non comparables.

==oooOooo==

SIGNAL DE Mo(V) A L'EQUILIBRE



B I B L I O G R A P H I E

--00000000--

- (1) J. GRIMBLÔT
Thèse de Troisième Cycle, 1971, Lille.
- (2) J. GRIMBLÔT, J. POMMERY et J.P. BEAUFILS
Bull. Soc. Chim. France 11, 2304 (1973).
- (3) J.A. DALMON
Thèse Doctorat ès Sciences, 1971, Lyon.
- (4) B. ADAMSKA, J. HABER, J. JANAS et D. LOMBARSKA
Bull. Ac. Pol. Sc. 23, 753 (1975).
- (5) P. RATNASAMY, A.V. RAMASWAMY, K. BANERJEE, D.K. SHARMA et N.RAY
J.Catal. 38, 19 (1975).
- (6) J.R. TOMLINSON, R.O. KEELING Jr., G.T. RYMER et J.M. BRIDGES
Actes du 2ème Congrès International sur la Catalyse,
Paris, Edition Technip, p. 1831 (1961).
- (7) N.N. GREENWOOD
Ionic Crystals, Lattice Defects and nonstoichiometry
Butterworths and Co Limited, London (1968).
- (8) J.M.J.G. LIPSCH et G.C.A. SCHUIT
J. Catal. 15, 174 (1969).
- (9) K.S. SHESHADRI et L. PETRAKIS
J. Catal. 30, 195 (1973).

(10) W.K. HALL et M. LOJACONO

Preprint A₁₆. 6^{ème} Congrès International sur la Catalyse,
Londres (1976).

(11) W.K. HALL et F.E. MASSOTH

J. Catal. 34, 41 (1974).

(12) J. POMMERY

Thèse de Troisième Cycle, 1972, Lille.

C O N C L U S I O N D E L A P R E M I È R E P A R T I E

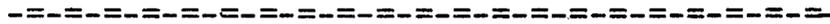
--0000000--

La méthode gravimétrique utilisée nous montre que, malgré le choix (inspiré par l'analyse bibliographique) délibéré d'un nombre limité de variables, la situation à la surface d'un support comme l'alumine est très complexe quand on y dépose simultanément des quantités variables de cobalt et de molybdène. Cependant, l'intérêt de ce travail, même s'il n'est que de nature qualitative, est de préciser les teneurs limites en cobalt et molybdène pour lesquelles les comportements et propriétés respectifs de ces deux métaux déposés sous forme d'oxyde sont relativement bien définis : c'est le diagramme de phases présenté à la fin du chapitre II de cette première partie. Tout comme la gravimétrie, l'analyse par R.P.E. n'a pu nous fournir que des éléments qualitatifs.

Par conséquent, pour poursuivre ce travail en s'efforçant d'apporter des éléments plus quantitatifs concernant chacun des systèmes $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$ ou $\text{Co-Mo-Al}_2\text{O}_3$, il nous faut changer totalement de technique. Tel est l'objet de la deuxième partie de ce mémoire.

--0000000--

D E U X I E M E P A R T I E



ENVIRONNEMENT ET DEGRE D'OXYDATION
DES IONS DANS LES DIFFERENTES PHASES

(E.S.C.A.)

--0000000--

Nous venons de montrer que, pour progresser davantage dans l'étude des catalyseurs d'hydrodésulfuration composés de cobalt et molybdène déposés sur alumine, il fallait envisager l'utilisation d'une méthode d'investigation autre que la gravimétrie et la R.P.E.. De part l'analyse bibliographique précédemment développée, nous pouvons aisément constater que les méthodes spectroscopiques classiques dans l'infra-rouge, le visible ou l'ultra-violet restent essentiellement qualitatives. Les mesures magnétiques donnent souvent des renseignements quantitatifs, à condition que le système soit assez simple (Mo-Al₂O₃ par exemple). Mais dans le cas de systèmes plus complexes possédant plusieurs espèces paramagnétiques, la méthode perd rapidement sa caractéristique essentielle. Nous avons donc décidé de changer radicalement de méthode. Nous avons choisi d'utiliser une technique très récente : la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X, appelée souvent par les sigles E.S.C.A. (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) ou X.P.S. (X-Ray Photoelectron Spectroscopy). Celle-ci paraît être très séduisante, comme nous le verrons dans le premier chapitre de cette deuxième partie, pour l'étude des surfaces de toute nature, en particulier celles des catalyseurs. Cependant, au moment où notre recherche en ce domaine a débuté, les démonstrations permettant de se convaincre de l'intérêt de cet outil pour l'étude de catalyseurs étaient encore assez rares.

Cette méthode d'analyse, dont l'utilisation est très récente, sera donc développée dans son principe et ses applications lors du premier chapitre. Les chapitres II et III seront consacrés à l'étude des systèmes de base : Mo-Al₂O₃ et Co-Al₂O₃. Pour ce faire, une analyse détaillée des informations recueillies sur les oxydes de molybdène et de cobalt non supportés sera nécessaire. L'ensemble de toutes les données obtenues dans ces chapitres et dans la première partie de ce mémoire sera mis à profit pour déterminer l'environnement et le degré d'oxydation des éléments présents dans les catalyseurs Co-Mo-Al₂O₃. Des modèles de structure superficielle compléteront le chapitre IV.

CHAPITRE I



M É T H O D E E . S . C . A .

--00000000--

A - PRINCIPE ET APPLICATION A LA CATALYSE -

a) Principe de la méthode :

Lorsqu'on irradie un solide, liquide ou gaz par un faisceau de photons X monoénergétiques, on éjecte des électrons dont l'énergie cinétique est représentative de la composition qualitative du matériau analysé. En effet, compte tenu du principe de conservation de l'énergie, nous avons :

$$E_C = h\nu - E_L^{(*)}$$

où E_C : désigne l'énergie cinétique mesurée

$h\nu$: désigne l'énergie du photon X incident

E_L : désigne l'énergie de liaison d'un niveau électronique d'un élément constituant le matériau analysé.

*Remarque : Cette relation est en fait simplifiée. La formule générale sera explicitée au cours de la discussion sur la référence à choisir pour calculer l'énergie de liaison (§ B_b) de ce chapitre).

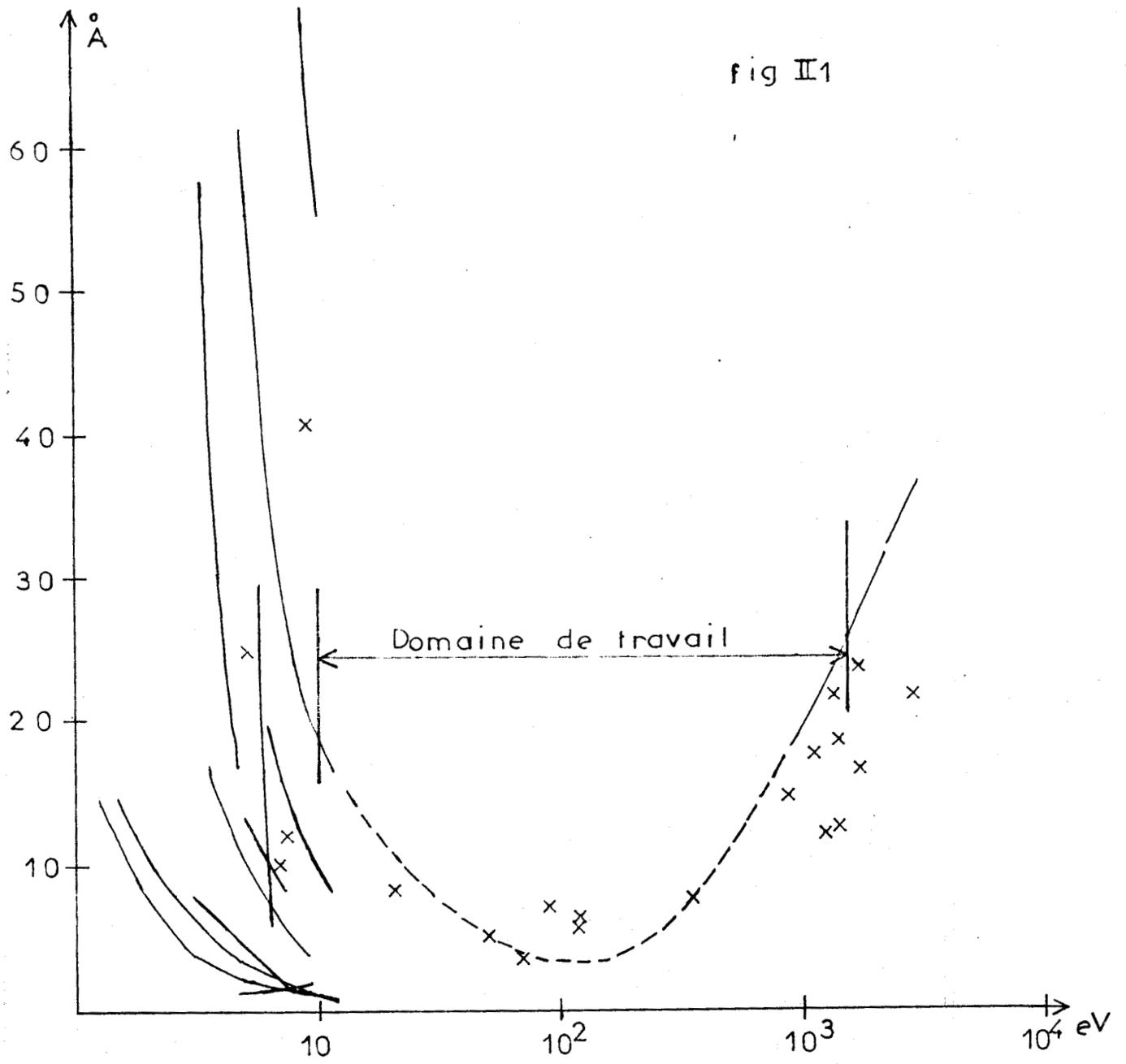
D'après cette relation, on recueille tous les électrons issus de niveaux atomiques ou moléculaires dont l'énergie est telle que $E_L < h\nu$. Seuls les niveaux énergétiques profonds sont caractéristiques d'un atome donné : l'analyse est donc essentiellement qualitative. D'autre part, ces niveaux internes sont légèrement perturbés par les combinaisons chimiques auxquelles prend part cet atome. Par conséquent, la mesure de ces "déplacements chimiques", de l'ordre de quelques eV, permet une détermination de l'environnement et du degré d'oxydation de l'atome étudié. Si l'aspect quantitatif de l'analyse présente de grosses difficultés pour les mesures absolues, il n'en est pas moins vrai que des mesures relatives sont possibles, moyennant quelques précautions. Notons enfin la dernière caractéristique essentielle de cette méthode : pour les matériaux solides, l'analyse ne concerne que quelques couches superficielles. Siegbahn et Coll. (1) ont montré les premiers que la profondeur d'analyse est inférieure à 100 Å. Les résultats plus récents, parus à ce jour, rassemblés et discutés par Friedmann (2) et Lindau et Spicer (3) confirment ce point. Dans le domaine d'énergie généralement balayé (10 à 1500 eV), les libres parcours moyens des électrons dans le solide ne dépassent pas 25 Å (figure II₁ provenant de la référence (3)). 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. Ce dernier aspect présente un intérêt incontestable pour toute étude physicochimique de surfaces, en particulier dans le cas de catalyseurs dont on sait le rôle déterminant de la surface.

b) Application à l'étude de catalyseurs :

L'E.S.C.A. ne permet pas encore de faire l'étude d'un catalyseur en présence d'un milieu réactionnel. Il faut donc, pour étudier les catalyseurs par E.S.C.A., se contenter d'approches successives. Trois thèmes principaux se dégagent :

1° - Caractéristique de solides catalyseurs :

Il s'agit principalement de l'étude d'oxydes de métaux de transition. Les mesures sur les glissements chimiques, sur les raies satellites, si elles existent (nous discuterons en détail l'origine de raies satellites observées sur les spectres E.S.C.A. dans l'annexe II), et sur l'intensité des raies permettent de préciser les différents types d'oxygène dans le solide ou adsorbé



Energie des électrons au dessus du niveau de Fermi

(Figure provenant de la référence 3)

ainsi que le degré d'oxydation des cations de surface. La référence (4) analyse en détail des résultats obtenus jusqu'en 1974. D'autres mises au point sont parues récemment (34) (35).

2° - Adsorption sur métaux :

L'adsorption de CO, NO, O₂ sur tungstène, molybdène, nickel ou platine a été largement étudiée par E.S.C.A.. Dans ce domaine, la confrontation avec d'autres techniques reste nécessaire. D'autre part, une bonne reproductibilité des résultats n'est obtenue que pour une surface métallique propre, c'est-à-dire ne contenant plus d'oxygène ni de carbone. Par conséquent, un décapage efficace et un vide d'excellente qualité sont nécessaires pour ces études.

L'excitation par source U.V. permet d'étudier de façon plus précise les liaisons existant entre la molécule adsorbée et le métal. On peut donc s'attendre à un développement rapide dans ce domaine.

3° - Métaux sur support :

La méthode E.S.C.A., par les caractéristiques précédemment mentionnées, semble très avantageuse par rapport à d'autres techniques. Outre l'étude préliminaire de Delgass et Coll. (5) sur le platine, le cuivre ou le nickel déposés sur divers supports, le sujet a été plus ou moins traité dans le cas du molybdène (6), du tungstène (7), du cuivre (8), de l'iridium (9), du rhodium (10), du platine (11) et du cobalt (12). Dans le cas du molybdène, après les premiers travaux assez décevants (6 a-b), un progrès substantiel a été accompli : il est possible d'identifier les espèces Mo(VI), Mo(V) et Mo(IV) sur un catalyseur réduit (6 d), ainsi que de mettre en évidence une interaction forte entre MoO₃ et γ Al₂O₃ alors qu'elle est beaucoup plus faible entre MoO₃ et SiO₂ (6 e). Dans le cas de catalyseurs au cobalt (12), un classement entre différents supports a été établi, grâce à l'E.S.C.A., pour évaluer l'interaction : La₂O₃ > γ Al₂O₃ > SiO₂ (le support le moins réactif étant SiO₂). Nous reviendrons évidemment en détail sur ces résultats lors de la discussion de nos propres résultats.

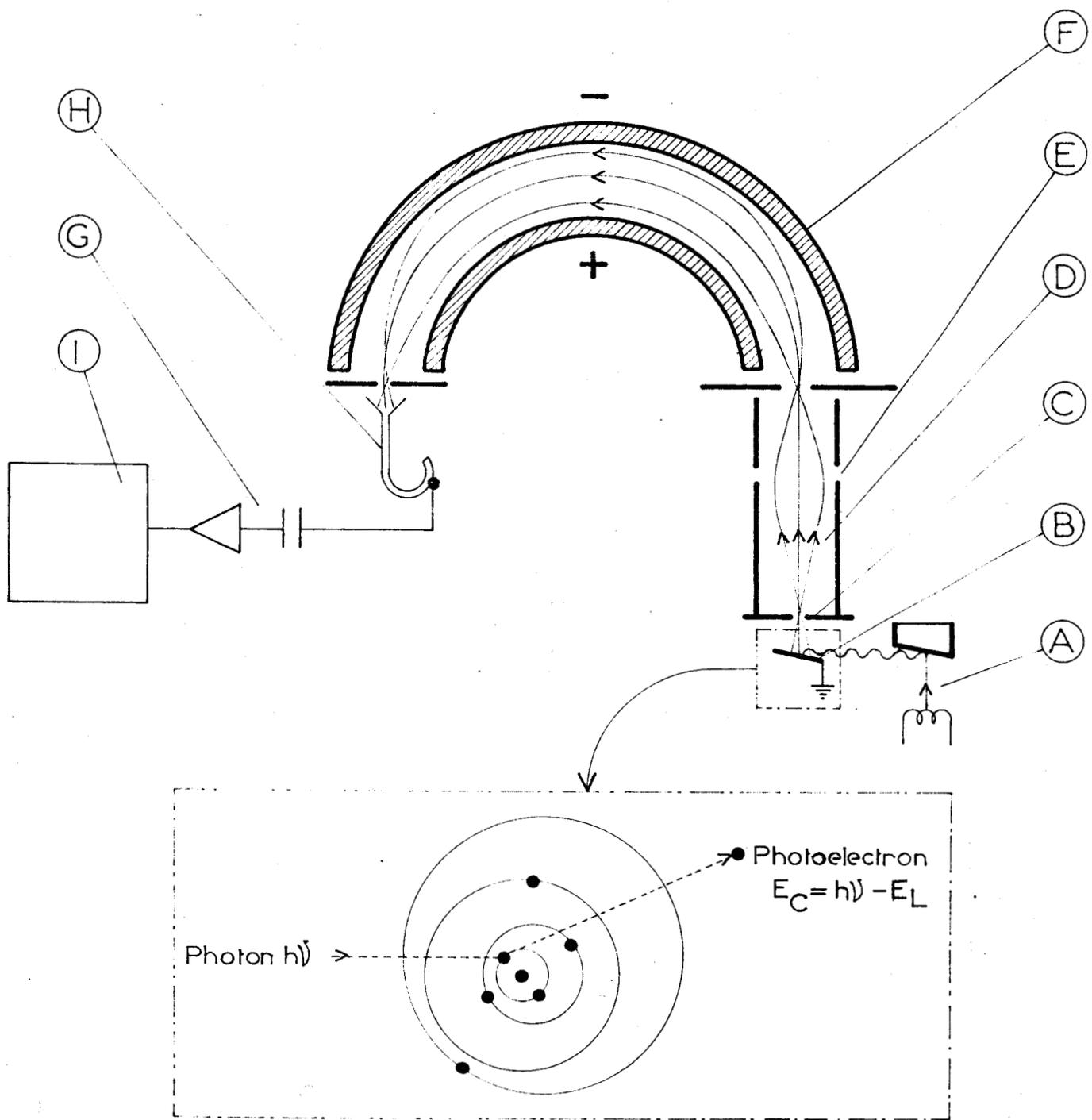
B - MESURES E.S.C.A. -a) Méthode expérimentale :

* Le spectromètre : le spectromètre que nous utilisons est de type A.E.I. ES 200 A (ou B). La transformation ES 200 A en B s'est effectuée durant ce travail. La différence se situe au niveau de la géométrie de la chambre d'échantillon. Avec le modèle de type B, il y a davantage de brides pour fixer les accessoires et il y a un sélecteur de fentes à l'entrée de l'analyseur. Le principe de l'appareil est schématisé par la figure II₂. Parmi les caractéristiques les plus importantes signalons :

- Le pompage indépendant pour le canon à R.X., la chambre d'échantillon appelée source et l'analyseur. Entre le canon et la source une mince fenêtre d'aluminium sert à la fois à empêcher les électrons libres du canon d'énergies cinétiques variables de perturber le spectre obtenu et à préserver l'échantillon de contaminations provenant surtout du dégazage du filament. Le vide est assuré par des pompes à diffusion d'huile. Dans les conditions de fonctionnement normal, dans le canon et l'analyseur, le vide est compris entre 10^{-7} torrs et 10^{-8} torrs. Dans la source, tout dépend évidemment des conditions de dégazage de l'échantillon. Il est néanmoins courant d'obtenir un vide meilleur que 5.10^{-9} torrs.

- La radiation X utilisée est la transition $K_{\alpha_{1-2}}$ de l'aluminium (1486,6 eV) ou du magnésium (1253,6 eV). Le remplacement de l'anticathode d'aluminium par celle de magnésium est relativement facile. Cette substitution présente un intérêt pour différencier les pics Auger dont l'énergie cinétique est indépendante de l'énergie du rayonnement incident des pics E.S.C.A. (voir à ce sujet l'annexe II). Il y a peu de différence dans la résolution obtenue puisque la largeur à mi-hauteur du photon $Al_{K_{\alpha}}$ est de 1 eV et celle de $Mg_{K_{\alpha}}$ est de 0,8 eV. Dans les conditions courantes, la puissance fournie au canon à R.X. est de 300 Watts.

- L'échantillon analysé, comme le montre le schéma de la figure II₂, est à la masse. L'importance de ce point sera évoquée en détail dans le paragraphe concernant la discussion de l'effet de charge induit par le processus photoélectronique sur les échantillons isolants ou semiconducteurs.



- (I) Enregistreur
- (H) Multiplicateur d'électrons
- (G) Amplification et comptage
- (F) Analyseur d'énergie
- (E) Lentille
- (D) Photoelectrons
- (C) Fente
- (B) Echantillon
- (A) Générateur de rayons X



fig II₂

- L'analyseur utilisé est de type électrostatique, sans potentiel retardateur à l'entrée. Pour un potentiel fixé V , on ne récupère à la sortie que les électrons ayant une énergie cinétique déterminée et égale à $E_C = eV$. Après la fente du collecteur, se trouvent le multiplicateur d'électron, l'électronique de comptage et le système d'enregistrement. Pour ce dernier, nous avons à notre disposition deux possibilités :

- . Enregistreur classique X-Y.
- . Perforateur de bandes mis au point au laboratoire par J.C. Marchal.

La première possibilité est employée lors des spectres d'exploration ou de routine lorsque l'intensité des signaux observés est bonne. L'autre possibilité est utilisée lorsque les signaux doivent être traités numériquement (intégration de pic, accumulation, lissage, décomposition...).

* Conditions opératoires : tous les échantillons que nous avons eus à étudier dans ce travail sont sous forme de poudre. Trois possibilités principales sont offertes pour analyser les poudres :

1° - Fixation sur ruban adhésif à double face. Elle présente des inconvénients majeurs : on ne peut chauffer fortement l'échantillon et les constituants hydrocarbonés de l'adhésif peuvent perturber le spectre, en particulier celui du carbone.

2° - L'échantillon peut être pressé sur grille à petites mailles. Le matériau de la grille étant choisi pour son inertie chimique, l'or est souvent adopté.

3° - La poudre est déposée sur support inerte (feuille d'or par exemple) en une pellicule très fine et homogène. On réalise ce dépôt par la vaporisation d'une suspension de la poudre finement broyée dans un agent mouillant comme l'isopropanol.

C'est cette dernière méthode que nous avons adoptée. Elle réussit très bien avec les oxydes tels Co_3O_4 , MoO_3 ... Avec Al_2O_3 , la pellicule est moins homogène, de sorte que l'analyse peut révéler l'or. Seul l'oxyde CoO a été déposé, en vue de son analyse par la première méthode. Nous avons choisi de préférence la troisième méthode à la deuxième car un certain nombre d'échantillons seront traités in situ par une atmosphère gazeuse donnée sous pression réduite. Avec le dé-

pôt de type 2, les échanges avec le gaz introduit sont très longs à cause des processus de diffusion dans la matière.

La feuille d'or recouverte par l'échantillon est fixée sur un parallélépipède en cuivre qui se visse à l'extrémité de la sonde d'analyse. Il y a donc possibilité d'étudier simultanément quatre échantillons différents. La sonde livrée avec l'appareil est conçue de telle façon que l'échantillon, en condition d'analyse, peut être chauffé ou refroidi entre -150°C et $+300^{\circ}\text{C}$. Cette limite supérieure s'est avérée trop faible pour dégazer ou réduire (par le vide ou par l'hydrogène) certains échantillons étudiés. Avec la collaboration technique de M. Clément, nous avons donc réalisé une nouvelle sonde qui atteint une température de 450°C (figure II₃). La sonde est introduite dans la source (à 10^{-8} - 10^{-9} torrs) par l'intermédiaire d'un sas (10^{-1} à 10^{-2} torrs) ayant un volume très réduit pour ne pas perturber le vide de la source. D'une façon générale, l'échantillon est maintenu au moins une heure sous vide avant toute analyse de façon à stabiliser sa surface. Eventuellement, si la nature de l'échantillon le permet, un léger chauffage accélère le dégazage.

Outre la sonde modifiée, nous avons adapté sur la source du spectromètre un injecteur qui permet d'introduire des gaz. Deux modèles ont été mis au point (figure II₄) :

- Le premier modèle (a) permet de traiter l'échantillon avant analyse. Dans ce cas, on peut maintenir une pression jusqu'à 10^{-4} , 10^{-5} torrs ou moins, mais le traitement doit être de courte durée pour éviter de physisorber trop de molécules dans les pièges à azote liquide des pompes. Une rotation de 90°C permet de mettre l'échantillon en position d'analyse.

- Le deuxième modèle (b) permet de traiter l'échantillon durant l'irradiation et l'analyse proprement dite. Par sécurité pour le filament R.X. et pour conserver une sensibilité raisonnable, la pression limite que nous avons fixée est de 10^{-6} torrs.

La lecture de pression étant assez éloignée de l'échantillon, il est possible qu'à son niveau la pression soit supérieure.

Si on utilise l'hydrogène comme gaz réactif, il est à souligner que dans les deux modèles, la conductibilité thermique est modifiée de telle façon que la température au niveau de l'échantillon est réduite à $200-250^{\circ}\text{C}$ environ, ce qui limite considérablement les applications (réduction à plus haute température en particulier).

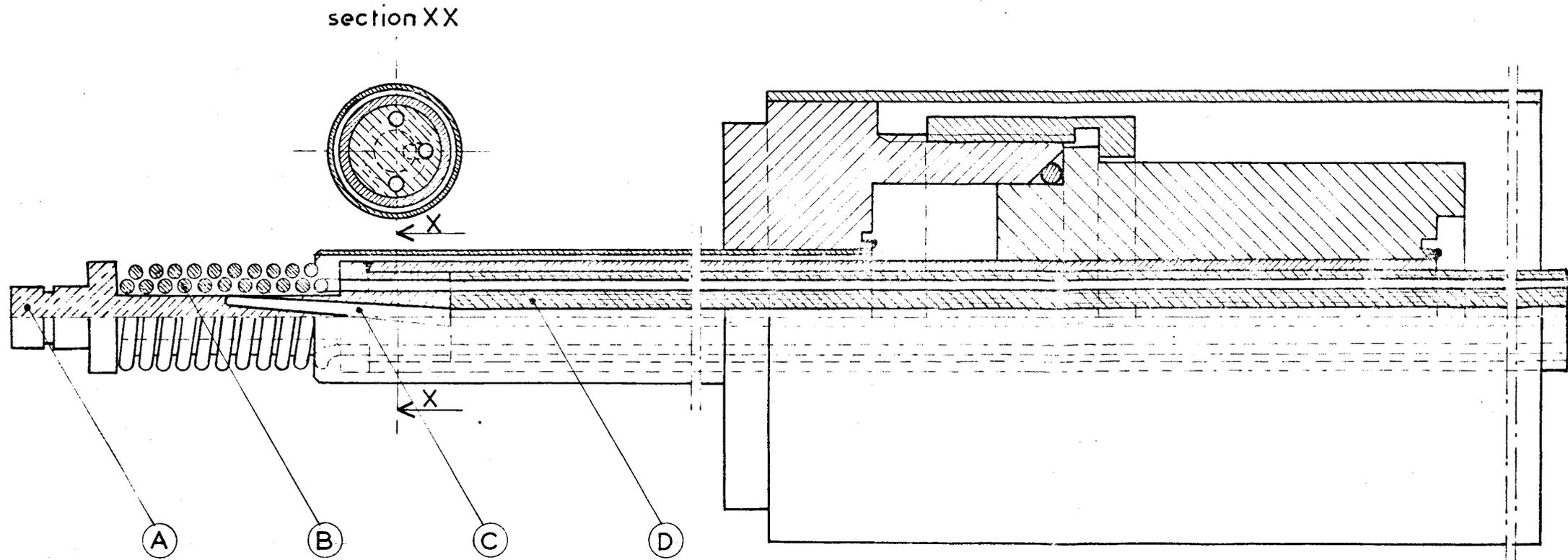
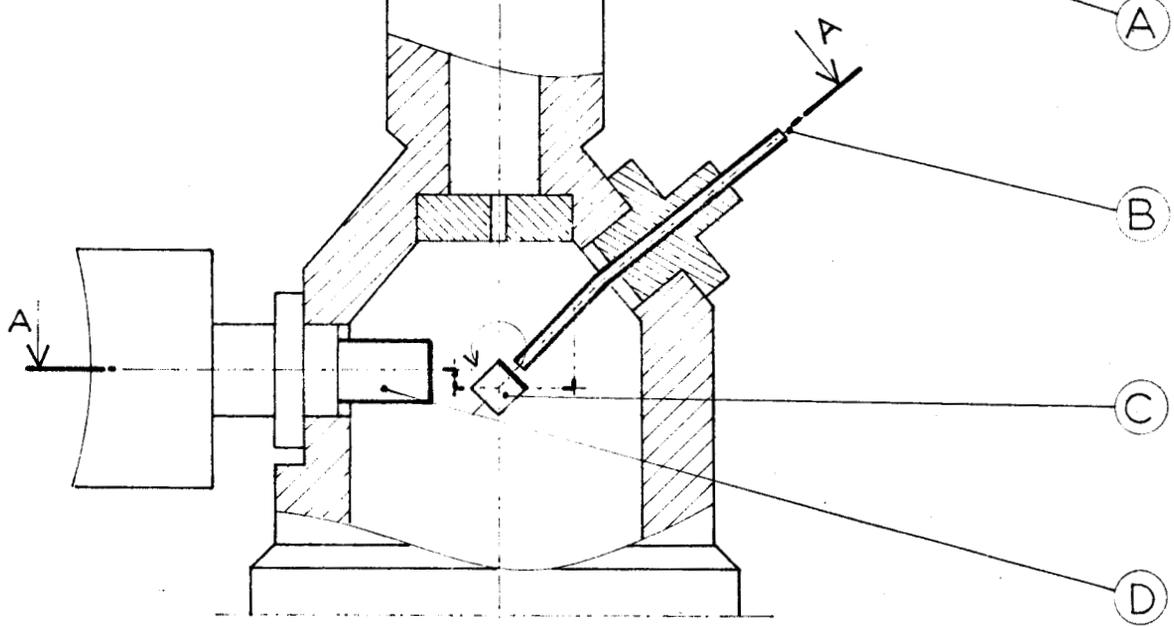


fig II 3

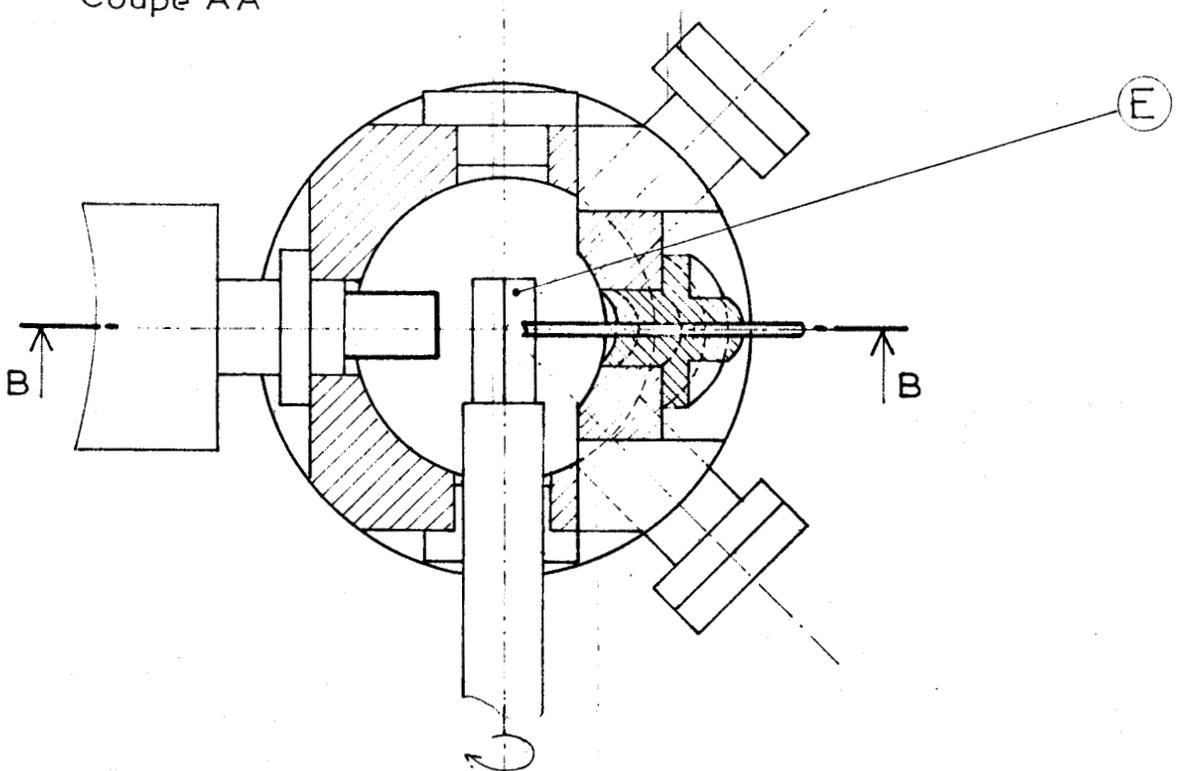


- (D) Gaine isolante interne - stéatite
- (C) Thermocouple thermocoax - type 2AB At 10
- (B) Thermocoax - type 1NCAc 12
- (A) Support four - cuivre

Coupe BB



Coupe AA

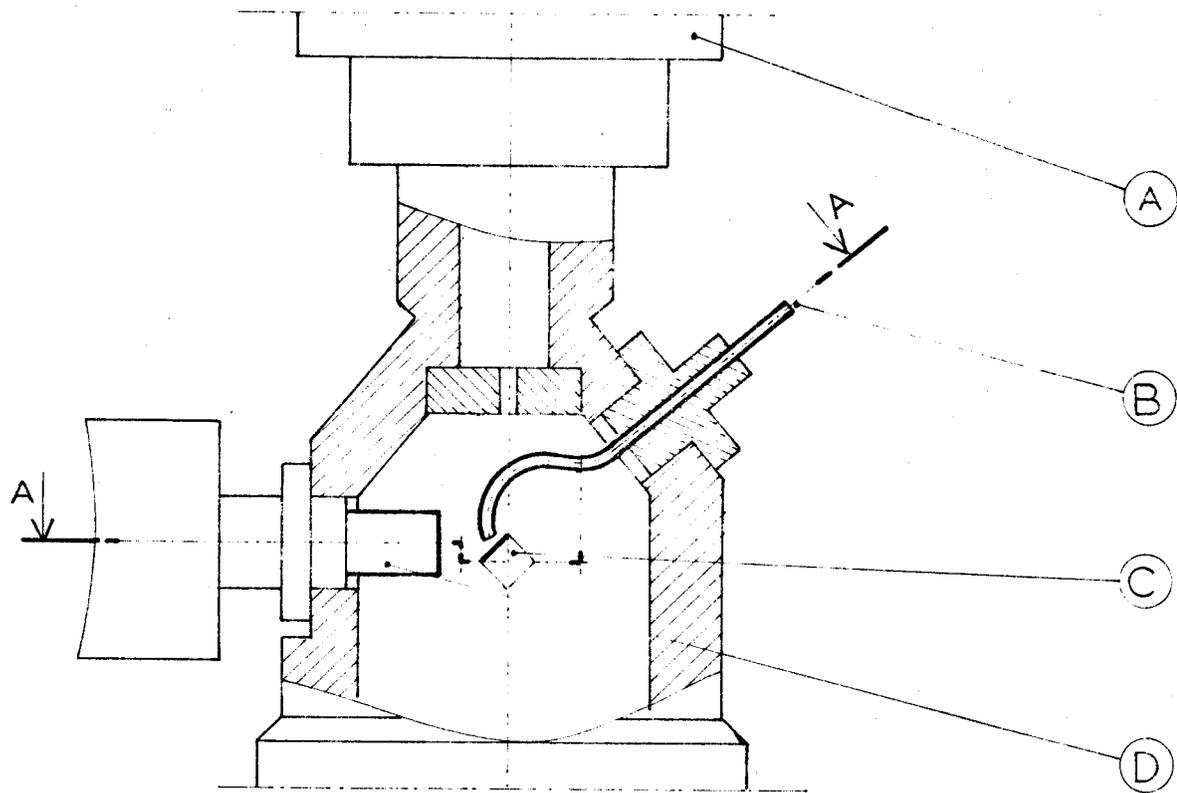


- (E) Echantillon
- (D) Canon à rayons X
- (C) Sonde porte échantillon
- (B) Introduction des gaz
- (A) Analyseur d'énergie

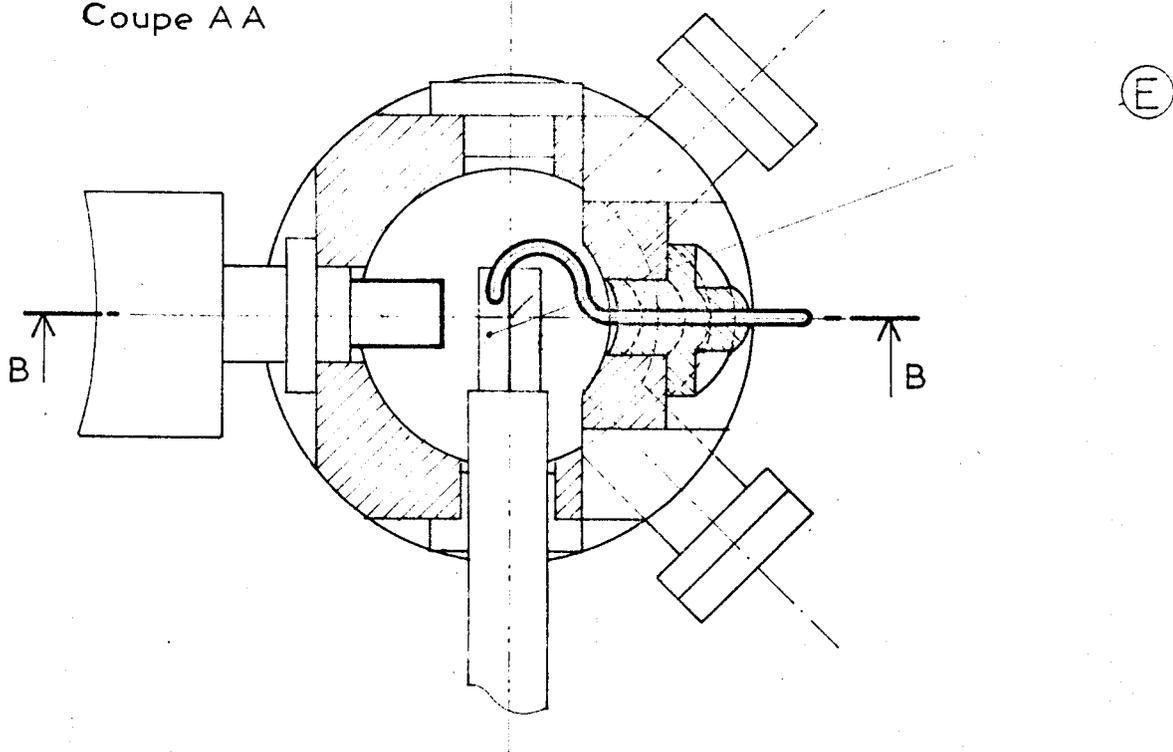


figII4 (a)

Coupe BB



Coupe AA



- (E) Echantillon
- (D) Canon à rayons X
- (C) Sonde porte échantillon
- (B) Introduction des gaz
- (A) Analyseur d'énergie



fig II4 (b)

b) Détermination de l'énergie de liaison :

Pour évoquer en détail le calcul de l'énergie de liaison des niveaux électroniques, il nous faut rappeler le principe de base du processus photoélectronique. Considérons d'abord le cas d'un solide conducteur métallique (figure II₅).

Pour l'échantillon, l'énergie cinétique des électrons issus du processus de photoionisation s'écrit, en tenant compte de la conservation de l'énergie :

$$E'_C = h\nu - E_L^F - \phi_{ech.}$$

E_L^F = énergie de liaison/niveau de Fermi du métal

$\phi_{ech.}$ = travail d'extraction de l'échantillon

Mais, le photoélectron émis, en quittant le voisinage immédiat de l'échantillon, subit la différence de potentiel $\phi_C = \phi_{ech.} - \phi_{sp}$ où ϕ_{sp} est le travail d'extraction du spectromètre. Cette relation n'est valable que si les niveaux de Fermi de l'échantillon et du métal constituant le spectromètre sont égaux, c'est-à-dire lorsqu'il y a contact électrique entre les deux. Dans ce cas, son énergie cinétique se modifie et prend la valeur :

$$E_C = E'_C + \phi_{ech.} - \phi_{sp}$$

soit

$$E_L^F = h\nu - E_C - \phi_{sp}$$

Nous avons ainsi complété l'équation présentée au début de ce chapitre. On constate que l'énergie de liaison E_L^F est fonction de l'énergie cinétique que l'on mesure avec l'analyseur et d'une constante du spectromètre qu'il s'agit de déterminer. Pratiquement, il s'agit de choisir un métal dont la densité d'état soit importante au niveau de Fermi, afin que la présence de niveaux d'impuretés en surface ne modifie pas la position de ce niveau. De plus, la chute brutale de la densité d'état au voisinage du niveau de Fermi permet une bonne détermination expérimentale de celui-ci. Le palladium et l'or sont souvent utilisés (13). Nous avons choisi ce dernier métal conformément aux autres travaux (14) (15) (16). Nous avons trouvé l'énergie de liaison du pic $4f_{7/2}$ de l'or à 84,0 eV par rapport au niveau de Fermi (figure II₆). On en déduit aisément ϕ_{sp} .

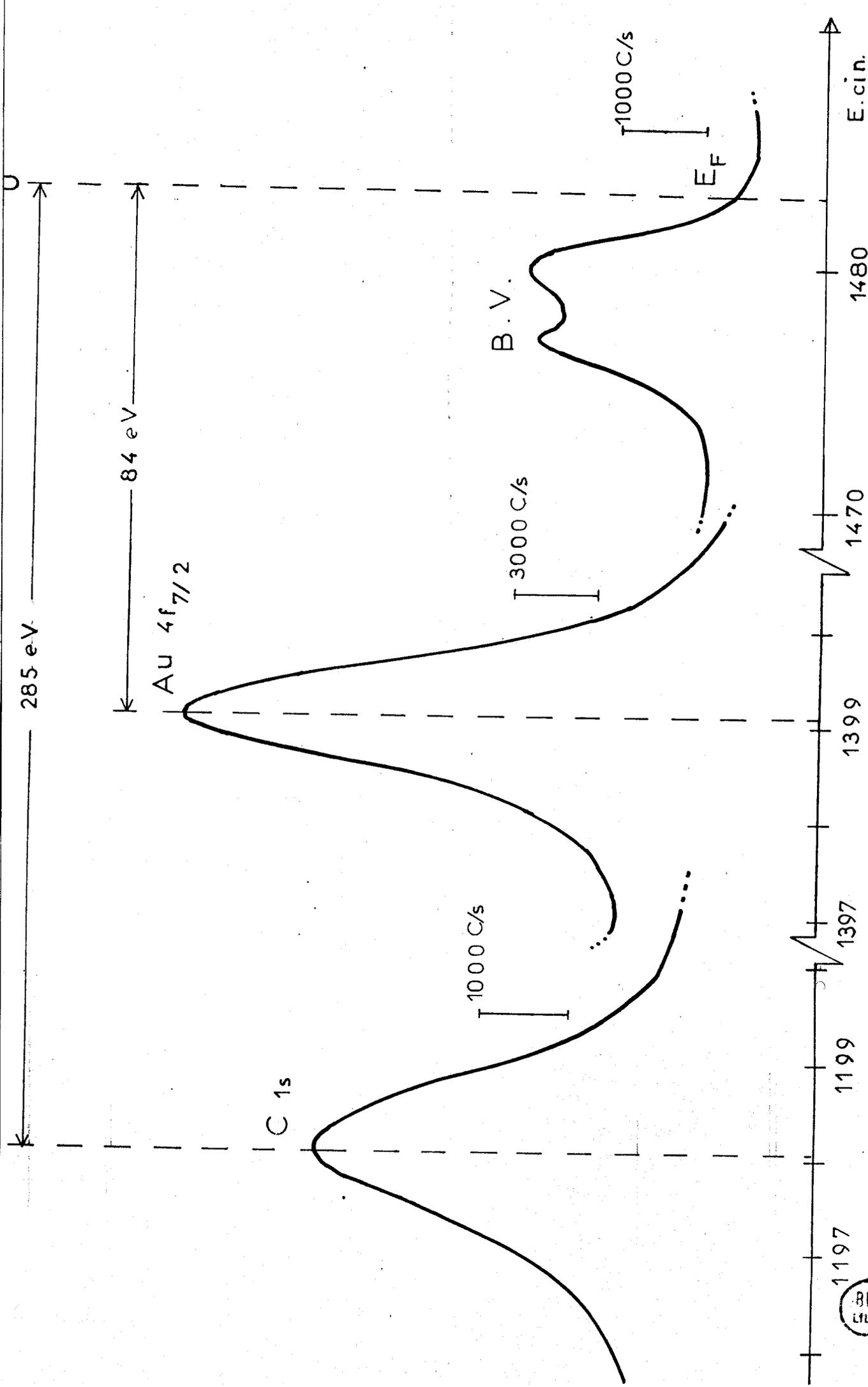


fig II 6

BUS
LILLE

Connaissant cette valeur, il est dès lors aisé de calculer les énergies de liaison de tout matériau analysé, à condition toutefois qu'il soit conducteur.

Dans le cas des semiconducteurs et des isolants, ce n'est pas la densité d'état, ni la courbure de bandes (si le rayon de courbure est suffisamment grand par rapport à la profondeur analysée) qui posent énormément de problèmes, mais surtout l'apparition d'un phénomène perturbateur appelé "effet de charge". Lors du processus de photoéjection d'électrons, lors de l'irradiation par les photons X, l'échantillon analysé est partiellement chargé positivement en surface. Ce déficit électronique peut être compensé par les électrons secondaires d'origines diverses présents dans la chambre d'analyse et par le contact électrique entre la masse et l'échantillon. Mais si celui-ci est mauvais conducteur, le deuxième processus n'intervient pas. Le premier processus étant insuffisant, il s'établit un régime stationnaire. Dans ce cas, ces charges positives superficielles créent un potentiel qui ralentit les électrons et par conséquent déplacent les pics photoélectroniques vers les basses énergies cinétiques et éventuellement élargissent les pics si les échantillons analysés sont en poudre ; en effet, des grains de tailles différentes donnent des variations de potentiel différentes. On peut tenter de diminuer cet effet de charge en utilisant des couches très minces. Cette méthode est inadaptée au cas de poudres. Il est également possible de l'annuler en envoyant sur l'échantillon un flux d'électrons de faible énergie ; le problème consiste alors à régler ce flux pour obtenir une surface électriquement neutre. Mais il est aussi commode d'utiliser un étalon de référence pour évaluer l'effet de charge. Le choix d'un étalon a été largement discuté ces dernières années (15) (17 à 24). Trois possibilités sont offertes :

- Utilisation d'un étalon interne, insensible chimiquement et en contact très intime avec l'échantillon à analyser. En particulier, cette méthode a été employée avec succès dans le cas de catalyseurs de type alumine ou aluminate, c'est l'aluminium qui est choisi comme référence (23).

- Evaporation, en très faible quantité pour obtenir un bon contact, d'un métal dont on connaît par ailleurs avec précision les énergies de liaison des pics les plus intenses. L'or et le palladium sont souvent utilisés.

- Utilisation du carbone de contamination provenant de l'huile des pompes à diffusion. Son énergie de liaison, lorsqu'il est déposé sur or, est déterminée à 285 eV (voir figure II₆), valeur en accord avec les travaux de Siegbahn (1). Ce même carbone se trouve sur les échantillons que nous avons à

étudier. L'évaluation de l'effet de charge ne sera correcte que si le carbone contaminant subit une interaction d'ordre électronique suffisante avec le matériau sous-jacent. Dans ce cas la variation de position de pic sera représentative de l'effet de charge induit. Cependant le carbone de contamination peut éventuellement varier en fonction de l'huile utilisée et il est susceptible de réagir avec le substrat, surtout s'il s'agit d'oxydes de métaux, catalyseurs d'oxydation.

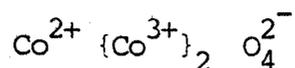
Nous avons cependant choisi cette dernière possibilité, d'une part parce qu'elle est commode et d'utilisation facile et d'autre part il a été montré récemment que sa fiabilité est bonne à $\pm 0,2$ eV dans le cas d'échantillons à base d'alumine, tant que la température de l'échantillon ne dépasse pas 200°C (25).

Dans le cas de l'oxyde de cobalt Co_3O_4 , entre 20 et 400°C , aucun effet de charge n'apparaît. Ce fait est explicable par la bonne conductivité dans ce domaine de température de cet oxyde semiconducteur (26). L'effet sur le monoxyde CoO , légèrement moins conducteur est au plus égal à $0,5$ eV. Par contre, pour les oxydes fortement isolants comme CoAl_2O_4 , Al_2O_3 et les catalyseurs $\text{Co-Mo-Al}_2\text{O}_3$, l'effet est très marqué et reproductible : il est de l'ordre de 2 à 3 eV dans nos conditions expérimentales.

c) Echantillons de référence et niveaux électroniques exploités :

Pour déterminer, à l'aide de la spectroscopie, les états d'oxydation et les environnements des cations cobalt et molybdène déposés sur alumine, il est nécessaire de connaître les déplacements chimiques correspondant à un degré d'oxydation donné dans un environnement défini. Pour cela, nous avons étudié systématiquement certains oxydes de cobalt, molybdène et alumine, dont les caractéristiques sont présentées ci-dessous. Ce sont les niveaux électroniques les plus intenses et les plus étroits qui sont exploités.

L'oxyde Co_3O_4 est un oxyde de type spinelle dans lequel les ions Co^{2+} sont dans un environnement tétraédrique d'anions oxygène et les ions Co^{3+} dans un environnement octaédrique :



Il a été préparé au laboratoire par calcination sous oxygène d'un précipité issu du mélange de solutions de nitrate de cobalt et de carbonate d'ammonium (27).

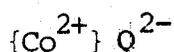
Remarque : Les sites octaédriques sont écrits entre crochets selon la convention de Barth et Posnjak (28).

C'est le niveau 1s (ou K) de l'oxygène qui est exploité. Pour le cobalt, nous avons choisi d'enregistrer le niveau $2p_{1/2}$ (ou L_{II}) moins intense que le niveau $2p_{3/2}$ (ou L_{III}) pour les raisons suivantes :

* Dans certains composés, il y a présence d'un pic satellite adjacent au pic principal (l'origine de ce pic satellite sera développée dans l'annexe II). Dans le cas du niveau $2p_{1/2}$, le pic satellite est mieux séparé du pic principal que le cas du niveau $2p_{3/2}$.

* Le niveau $2p_{3/2}$ peut être "perturbé" lors du processus de photoionisation : la photovacance peut se coupler avec les niveaux énergétiques supérieurs occupés. Ce phénomène, appelé "multiplet splitting", dont la probabilité est plus grande pour le niveau $2p_{3/2}$ du cobalt, complique le spectre de ce niveau (29).

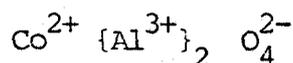
. L'oxyde CoO est un composé dans lequel les ions Co^{2+} sont dans un environnement octaédrique d'ions oxygène (structure type $NaCl$) :



Il a été obtenu à partir de l'oxyde précédemment nommé, traité sous azote à $900^{\circ}C$ pendant 16 heures. Il est également possible de l'obtenir par un traitement sous vide à $300-400^{\circ}C$ dans la chambre d'analyse du spectromètre par exemple.

. Le cobalt métallique Co^0 est obtenu par réduction brutale sous vide à $400^{\circ}C$ de l'oxyde CoO . Mais la réduction n'est jamais complète. Néanmoins, la quantité de métal est suffisante pour obtenir les spectres photoélectroniques caractéristiques.

. L'aluminate de cobalt CoAl_2O_4 est également un oxyde de type spinelle dans lequel les ions Co^{2+} sont en sites tétraédriques et les ions Al^{3+} sont en sites octaédriques :



Il nous a été proposé par le laboratoire du Professeur Delmon, à Louvain. Les paramètres de préparation sont exposés dans la référence (30).

Pour l'aluminium, les niveaux 2s (ou L_I) ou $2p_{1/2-3/2}$ (ou L_{II-III}); sont exploités.

Les trois oxydes de cobalt précédemment décrits sont contrôlés par diffraction X (méthode Debye-Scherrer) pour contrôler la structure proposée.

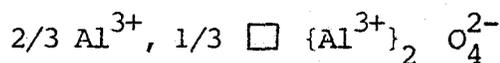
. L'oxyde de molybdène MoO_3 , que nous avons analysé, est d'origine PROLABO (type R.P.), c'est-à-dire que la teneur en oxyde MoO_3 est supérieure ou égale à 99%. Dans cet oxyde, le molybdène est dans un environnement octaédrique distordu d'ions oxygène (31) : chaque octaèdre partage deux côtés adjacents avec ses voisins pour former des chaînes en "zig-zag". C'est le doublet $3d_{3/2-5/2}$ (ou $M_{IV} - M_V$) du molybdène qui est enregistré. L'écart entre les deux composantes du doublet est constant et égal à $3,1 \pm 0,1$ eV. Bien souvent, on ne citera que l'énergie de liaison du niveau $3d_{5/2}$.

. Nous n'avons jamais obtenu d'oxyde MoO_2 pur par réduction sous hydrogène de l'anhydride molybdique MoO_3 . Il reste toujours en surface de l'oxyde MoO_3 si la température de réduction est faible ou du molybdène métallique apparaît pour des réductions plus sévères.

. Le molybdène métallique Mo^0 analysé est sous forme de feuilles fournies par la Société CAPLAIN SAINT-ANDRE. Avant analyse photoélectronique, l'échantillon est découpé mécaniquement. Néanmoins, l'analyse révèle la présence d'oxydes MoO_2 et un peu de MoO_3 en surface.

. L'alumine Al_2O_3 analysée est le support des catalyseurs. Sa préparation a été précédemment décrite (première partie, chapitre II). L'alumine de type γ est une alumine de transition intermédiaire entre la boehmite cristal-

lisée et l'alumine α (type Corundon). Elle est de structure spinelle incomplètement remplie, puisqu'il y a des sites tétraédriques non occupés. Schématiquement on peut écrire :



En fait, la répartition des ions Al^{3+} en sites tétraédriques et octaédriques peut être légèrement modifiée (32).

d) Acquisition et traitement des données :

Lorsqu'on désire traiter numériquement les spectres, les données sont mises sur bandes à l'aide d'un perforateur adapté, par J.C. Marchal, au spectromètre dont nous disposons.

Trois problèmes ont été abordés et font l'objet de la discussion suivante :

- Accumulation de spectres
- Lissage
- Déconvolution

L'accumulation de spectres s'avère indispensable pour exploiter certains signaux très faibles. Concrètement, elle a été utilisée essentiellement dans l'enregistrement des raies photoélectroniques du cobalt lorsque celui-ci est déposé en faible teneur sur l'alumine. Nous avons fixé, pour un balayage en énergie de 25 V, 125 points représentatifs avec un temps de comptage de 10 à 30 secondes par pas. Afin de limiter dans le temps l'analyse d'un échantillon, la procédure d'accumulation est effectuée essentiellement la nuit. Dans ce cas, il est possible d'obtenir de 12 à 18 spectres successifs. Il est à remarquer que, pour contrôler le problème des dérives lentes (par contamination de l'échantillon par exemple) et compte tenu du nombre de décades de comptage disponible sur l'appareil, nous avons choisi d'accumuler, par exemple, 10 spectres à 30 secondes par point, plutôt qu'enregistrer un seul spectre à 5 minutes par point. Par l'intermédiaire de la console, reliée à l'ordinateur en temps partagé, il nous est possible d'obtenir le spectre résultant par sommation ou moyenne de chacune des valeurs. Cette méthode d'accumulation permet d'améliorer, comme nous le verrons dans les exemples présentés, le rapport signal/bruit. Cependant, pour obtenir un

spectre véritablement exploitable, il est souvent nécessaire de procéder à un lissage du spectre résultant.

Parmi les différentes méthodes de lissage (lissage par moyenne pondérée sur x points, par la méthode des moindres carrés, par transformée de Fourier...), nous avons choisi la première méthode. Le choix du nombre de points s'avère être un critère important. En effet, si l'on effectue la moyenne sur un nombre de points trop élevé, le spectre est altéré : les vallées sont atténuées et les pics aplatis. Si l'on ne prend pas assez de points, le lissage est inopérant. Pour concilier ces deux extrêmes, nous procédons à deux moyennes successives sur 5 points selon la formule :

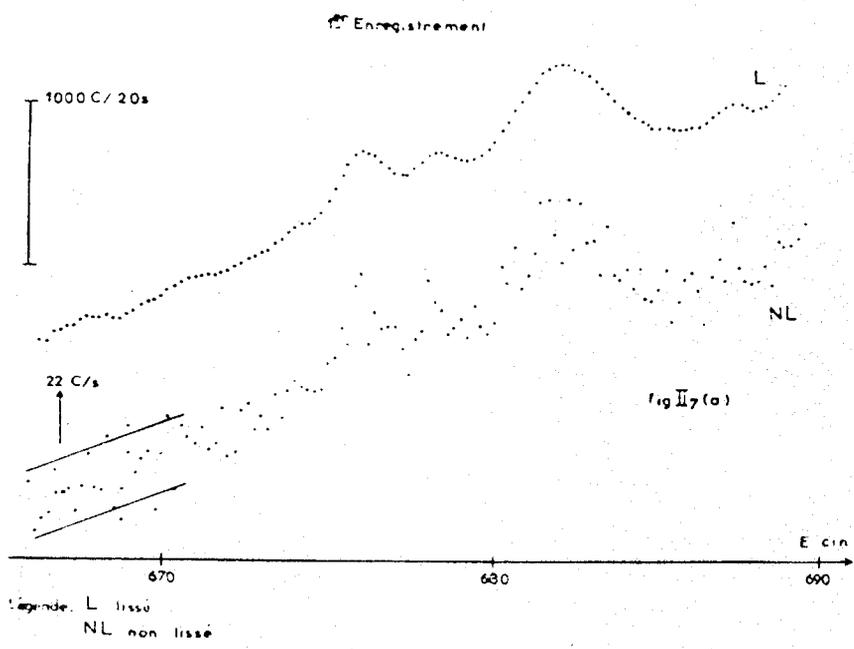
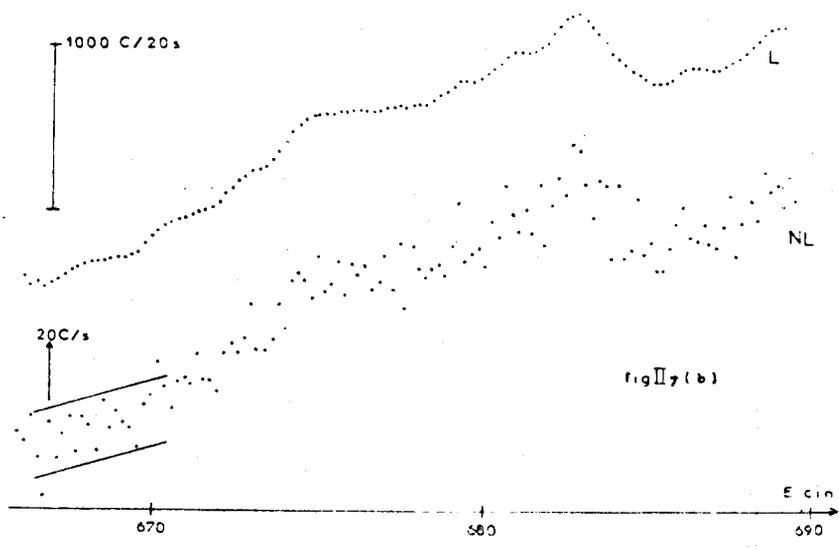
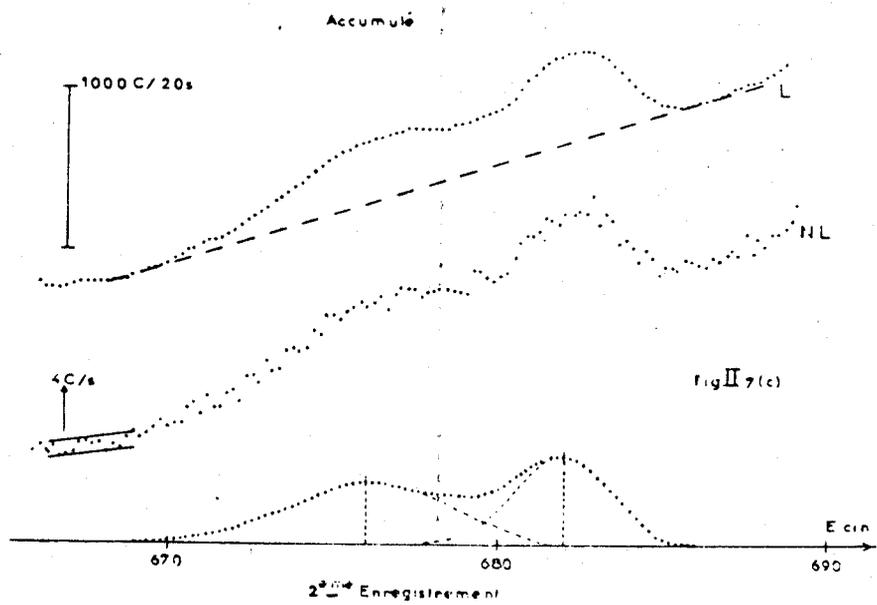
$$Y_{(p)} = \frac{y(p-2) + y(p-1) + y(p) + y(p+1) + y(p+2)}{5}$$

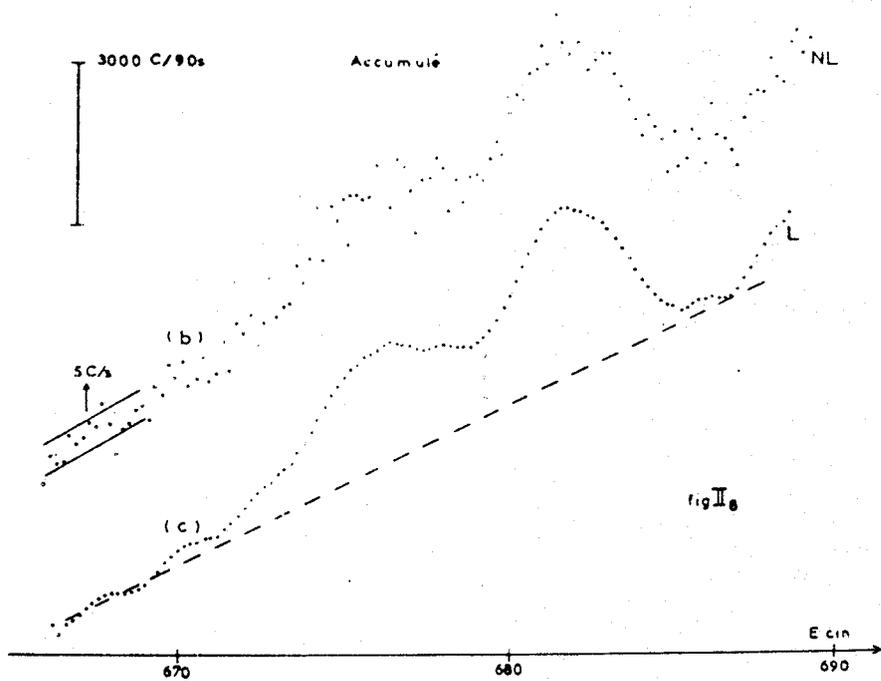
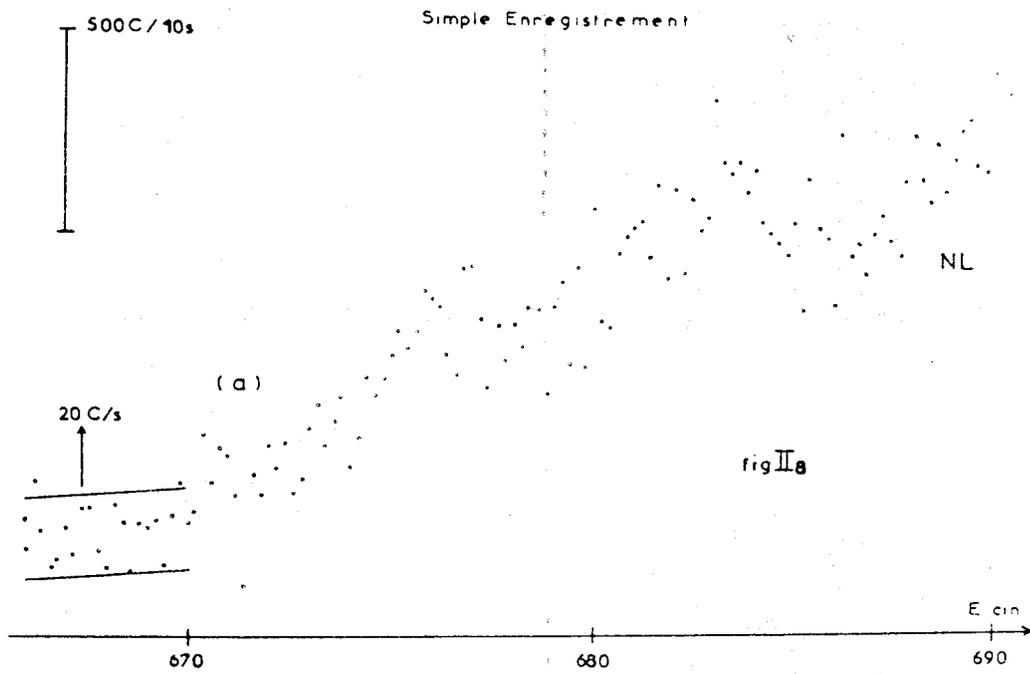
où $Y_{(p)}$ est la nouvelle ordonnée correspondant à l'abscisse p et $y(p \pm i)$ sont les ordonnées initiales des points d'abscisse $p \pm i$ ($i = 0, 1, 2$ dans notre cas). Signalons que notre formule n'est applicable qu'avec des pas réguliers.

Les traitements numériques décrits précédemment, pour qu'ils transmettent les spectres photoélectroniques sans altération notable, doivent répondre à un certain nombre de critères que nous allons énumérer et discuter en présentant quelques exemples :

* Durée de l'accumulation : l'accumulation ayant pour but de réduire de façon appréciable le bruit de fond, il est souhaitable, a priori, que sa durée soit la plus longue possible. Cependant, il est nécessaire que l'échantillon analysé reste dans le même état durant l'enregistrement. De sorte que, systématiquement, l'échantillon est placé dans la chambre d'analyse quelques heures avant la procédure d'accumulation afin de le stabiliser. Les autres raies, plus intenses, en particulier celles qui servent à l'étalonnage en énergie, sont enregistrées avant et après l'accumulation ; ceci permet de vérifier la stabilité de l'échantillon. Pratiquement, une durée d'enregistrement de 14 heures est souvent acceptable.

Les figures II₇ et II₈ représentent les différentes étapes dans l'enregistrement du spectre $2p_{1/2}$ du cobalt présent dans un échantillon contenant 1% du cobalt déposé sur alumine. La différence entre ces deux échantillons réside dans la dispersion du cobalt : II₇ correspond au cobalt mal dispersé et II₈ corres-





Etude de l'accumulation et du lissage



pond au cobalt bien dispersé. On constate que, sur les spectres non accumulés et non lissés (II₇ a et b, II₈ a), on a un bruit de fond de l'ordre de 20 coups par seconde. Après la moyenne opérée sur 16 spectres successifs (II₇ c), ce qui correspond à une durée d'accumulation de l'ordre de 13 à 14 heures, le bruit diminue jusqu'à 4 coups par seconde. Dans le cas de la figure II₈ b, on atteint un peu plus de 5 coups par seconde pour une accumulation d'environ 4h30. On est proche du résultat théorique pour lequel le bruit varie en \sqrt{N} , N étant le nombre de spectres. L'amélioration est donc concluante. Néanmoins, le lissage reste nécessaire.

Pour que le lissage soit correct, il doit reproduire, avec une erreur minimale, la position, la largeur à mi-hauteur et l'aire des pics tout en évitant de perdre de l'information.

* Les pics du cobalt étudiés sont toujours larges (3 à 4 eV).

Les variations de largeur dues au lissage seront faibles puisque l'écart correspondant à 5 pas successifs (0,8 eV) est nettement inférieur à la largeur des pics. Par conséquent, ce paramètre n'est pas, à lui seul, représentatif pour affirmer que le lissage reproduit correctement les spectres.

* Les résultats obtenus sur le lissage des pics de faible intensité comme ceux du cobalt, mais aussi des pics plus intenses, comme ceux du doublet $3d_{3/2-5/2}$ du molybdène, pour lesquels le lissage n'est pas indispensable, montrent que la position et l'aire des pics est bien reproduite par la procédure de lissage que nous avons employée.

Les figures II₇c et II₈ b et c, qui permettent la comparaison entre spectre moyenné et spectre moyenné et lissé en sont un bon exemple.

* La perte d'information : les figures précédentes montrent que le lissage restitue correctement le spectre à condition que celui-ci ait été accumulé suffisamment longtemps, de façon à ce que le bruit de fond soit notablement diminué. En effet, les figures II₇ a et b présentent le lissage de spectres dont le bruit de fond reste très important. Le lissage n'est pas suffisamment efficace de sorte que de nombreux pics apparaissent (4 pics principaux pour II₇a et 5 pics principaux pour II₇b). La position et l'amplitude de ces pics sont aussi aléatoires que le bruit de fond : elles ne sont donc pas représentatives de l'échantillon. On s'en rend aisément compte avec le spectre accumulé et lissé (II₇c) qui présente deux composantes essentielles.

En ce qui concerne le problème de déconvolution, nous avons surtout utilisé la méthode des miroirs qui ne donne pas beaucoup d'erreurs quand les pics sont bien séparés. Parmi les méthodes de calcul, signalons l'article de base de Fraser et Suzuki (33) qui est, moyennant quelques modifications mineures, adaptable aux spectres E.S.C.A..

—○○○○○○—

B I B L I O G R A P H I E

-=0000000=-

- (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
ESCA, Atomic, Molecular and Solid State Structure studied by means of Electron Spectroscopy, *Nov. Act. Reg. Sci. Upsalensis (IV)* 20, Almquist and Wikells, Uppsala, p.140, (1967).
Voir également *Annales de Physique* 3, 281 (1968).
- (2) R.M. FRIEDMAN
Silicates Industriels 39, 247 (1974).
- (3) I. LINDAU et W.E. SPICER
J. Electron Spectrosc. 3, 409 (1974).
- (4) J. GRIMBLLOT
L'Actualité Chimique 10, 10 (1975).
- (5) W.N. DELGASS, T.R. HUGHES et C.S. FADLEY
Catal. Rev. 4, 179 (1971).
- (6)a) A.W. MILLER, W. ATKINSON, M. BARBER et P. SWIFT
J. Catal. 22, 140 (1971).
- b) A.W. ARMOUR, P.C.H. MITCHELL, B. FOLKESSON et R. LARSSON
J. Less.Common. Metals 36, 361 (1974).
- c) R.M. FRIEDMAN, R.I. DECLERCK-GRIMEE et J.J. FRIPIAT
J. Electron Spectrosc. 5, 437 (1974).

- d) E.L. APTEKAR, M.G. CHUDINOV, A.M. ALEKSEEV et O.V. KRYLOV
React. Kin. Cat. Lett. 1, 493 (1974).
- e) A. CIMINO et B.A. DE ANGELIS
J. Catal. 36, 11 (1975).
- f) P. RATNASAMY
J. Catal. 40, 137 (1975).
- (7) P. BILOEN et G.T. POTT
J. Catal. 30, 169 (1973).
- (8) A. WOLBERG, J.L. OGILVIE et J.F. ROTH
J. Catal. 19, 86 (1970).
- (9) J. ESCARD, C. LECLERE et J.P. CONTOUR
J. Catal. 29, 31 (1973).
- J. ESCARD, B. PONTVIANNE et J.P. CONTOUR
J. Electron Spectrosc. 6, 17 (1975).
- (10) J.S. BRINEN et A. MALERA
J. Phys. Chem. 76, 2525 (1972).
- J.S. BRINEN, J.L. SCHMITT, W.R. DOUGHMAN, P.J. ACHORN,
L.A. SIEGEL et W.N. DELGASS
J. Catal. 40, 295 (1975).
- (11) L.H. SHARPEN
J. Electron Spectrosc. 5, 369 (1974).
- P.N. ROSS, K. KINOSHITA et P. STONEHART
J. Catal. 32, 163 (1974).
- J. ESCARD, B. PONTVIANNE, M.T. CHENEBAUX et J. COSYNS
Bull. Soc. Chim. France 3-4, 349 (1976).
- (12) Y. OKAMOTO, H. NAKANO, T. IMANAKA et S. TERANISHI
Bull. Chem. Soc. Japan 48, 1163 (1975).

- (13) G. HOLLINGER et TRAN MINH DUC
Actualité Chimique 9, 15 (1975).
- (14) G. SCHÖN
J. Electron Spectrosc. 1, 377 (1972/73).
- (15) W.P. DIANIS et J.E. LESTER
Anal. Chem. 45, 1416 (1973).
- (16) L. LEY, R.A. POLLAK, F.R. Mc FEELY, S.P. KOWALCZYK et
D.A. SHIRLEY
Phys. Rev. B9, 600 (1974).
- (17) D.J. HNATOWICH, J. HUDIS, M.L. PERLMAN et R.C. RAGAINI
J. Appl. Phys. 42, 4883 (1971).
- (18) W.E. SWARTZ, P.H. WATTS Jr., J.C. WATTS et E.R. LIPPINCOTT
Anal. Chem. 44, 2001 (1972).
- (19) G. JOHANSSON, J. HEDMAN, A. BERNDTSSON, M. KLASSON et R. NILSSON
J. Electron Spectrosc. 2, 295 (1973).
- (20) D. BETTERIDGE, J.C. CARVER et D.M. HERCULES
J. Electron Spectrosc. 2, 327 (1973).
- (21) C.R. GINNARD et W.M. RIGGS
Anal. Chem. 46, 1306 (1974).
- (22) M.F. EBEL et H. EBEL
J. Electron Spectrosc. 3, 169 (1974).
- (23) J.L. OGILVIE et A. WOOLBERG
Appl. Spectrosc. 26, 401 (1972).
- (24) C.K. JORGENSEN et H. BERTHOU
Chem. Phys. Lett. 31, 416 (1975).
- (25) J.P. CONTOUR et G. MOUVIER
J. Electron Spectrosc. 7, 85 (1973).

- (26) L.R. LE COUSTOMER, A. D'HUYSSER et J.P. BONNELLE
C.R. Acad. Sci. Paris C, 278, 989 (1974).
- (27) J.F. BAILLY-LACRESSE, M. GUILBERT, A. D'HUYSSER, F. MORIAMEZ
et J.P. BEAUFILS
Bull. Soc. Chim. France 4, 1073 (1969).
- (28) T.F.W. BARTH et E. POSNJAK
Z. Krist. 82, 326 (1932).
- (29) D.C. FROST, A. ISHITANI et I.S. WOOLSEY
Mol. Phys. 27, 1473 (1974).
- (30) P. COURTY, H. AJOT, C. MARCILLY et B. DELMON
Powder Technol. 7, 21 (1973).
- (31) G. ANDERSSON et A. MAGNELI
Acta. Chem. Scand. 4, 793 (1950).
- (32) B.C. LIPPENS,
Ph. D. Thesis, Delft., The Netherlands (1961).
G.C.A. SCHUIT et B.C. GATES
A.I.C.H.E. Journal 19, 417 (1973).
- (33) R.D.B. FRASER et E. SUZUKI
Spectral Analysis, Marcel Dekker, Inc. New-York, p.171 (1970)
- (34) J.C. VEDRINE
J. Microscopie et Spectroscopie Electronique 1, 285 (1976).
- (35) P. CANESSON et C. DEFOSSE
J. Microscopie et Spectroscopie Electronique, 1, 429 (1976).

Quelques articles généraux traitant de la méthode E.S.C.A. :

J.H. DEREPPE, R. TOUILLAUX, A. SCHANK et M. VAN MEERSSCHE
Ind. Chim. Belg. 38, 247-73 (1974).

D.M. HERCULES

Anal. Chem. 42, 20 A (1970).

T.L. JAMES

J. Chem. Educ. 48, 713 (1971).

J. TOUSSET

Analisis 3, 221 (1975).

CHAPITRE II



É T U D E D U S Y S T È M E Mo-Al₂O₃

--0000000--

A - ETALONNAGES PRELIMINAIRES -

Pour identifier les pics observés sur les catalyseurs Mo-Al₂O₃ et ultérieurement sur les catalyseurs Co-Mo-Al₂O₃ avec des états d'oxydation et des environnements bien définis, il nous faut procéder, en une première étape, à des étalonnages préliminaires avec les composés MoO₃, MoO₂ et le molybdène métallique.

a) Cas de l'anhydride molybdique MoO₃ :

L'étude de l'oxyde de molybdène MoO₃, en vue de connaître l'énergie de liaison correspondant à l'état d'oxydation (VI) du molybdène, a été compliquée par l'évolution de cet oxyde sous l'effet de l'irradiation X sous vide et par l'effet d'une élévation de température. Pour bien définir les limites de ces phénomènes parasites, plusieurs échantillons ont été testés et comparés :

- MoO₃ (a) : MoO₃ commercial (Prolabo R.P.) sans traitement préalable,
- MoO₃ (b) : MoO₃ stabilisé par un traitement thermique à 500°C pendant 16 heures sous oxygène,
- MoO₃ (c) : MoO₃ réduit à 400°C sous hydrogène pendant 16 heures ; on a dès lors affaire à un mélange MoO₃-MoO₂,
- MoO₃ (d) : MoO₃ déposé sur alumine (8% en poids de molybdène) dont la préparation a déjà été décrite.

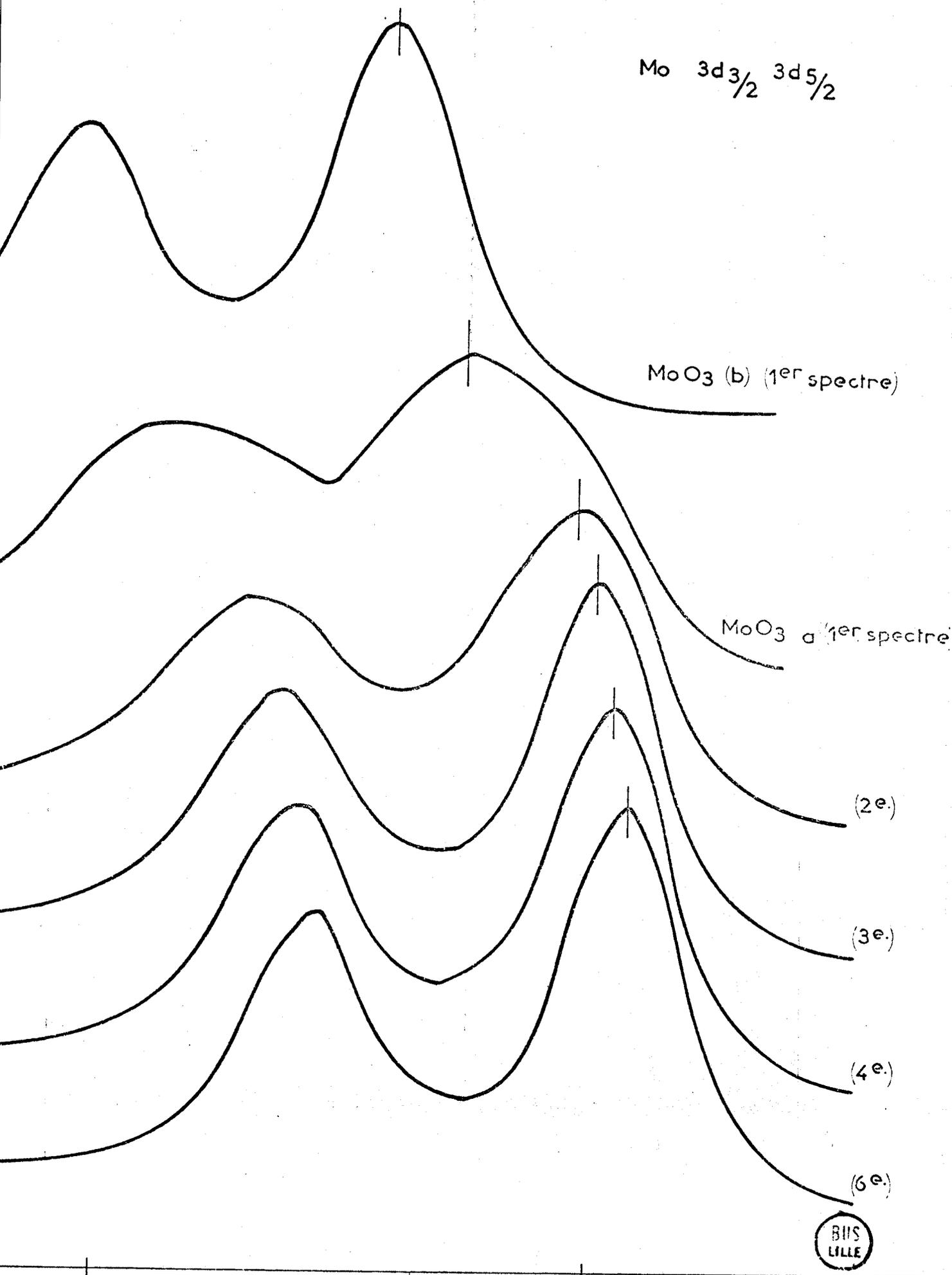
1° - Effet de l'irradiation par rayons X (1486,6 eV) :

Lors du premier balayage du spectre E.S.C.A., les énergies cinétiques des électrons 1s de l'oxygène, 1s du carbone et $3d_{3/2}$, $3d_{5/2}$ du molybdène sont indépendantes du temps de séjour de l'échantillon sous vide à température ambiante et ceci quel que soit l'échantillon considéré. Par contre, sous irradiation continue, on constate une évolution des spectres des échantillons (a) et (b) en fonction du temps (figure II₉) : toutes les raies précédemment citées apparaissent pour des énergies cinétiques supérieures (ce phénomène se traduit d'abord par une déformation de la raie, puis par un déplacement effectif). La figure II₁₀ présente, en fonction des balayages successifs dont la durée d'enregistrement est de 4 mn. 30 sec., cette variation de position par rapport à celle de l'échantillon (a) lorsque l'évolution est terminée.

Ce phénomène, puisqu'il affecte de la même manière toutes les raies, sans les déformer, doit être interprété en tenant compte de l'effet de charge produit dans le solide par l'irradiation. L'oxyde MoO_3 stoechiométrique est un isolant (1). L'effet de charge est alors maximum et tout à fait semblable à celui observé sur alumine : c'est le cas du premier balayage. Mais la structure de MoO_3 , sous l'influence du rayonnement X, évolue avec formation de lacunes d'oxygène (2), ce qui modifie fortement la conductivité superficielle. Ceci est confirmé par le changement de coloration de l'échantillon qui passe du blanc-jaune au bleu. Ce phénomène entraîne une diminution progressive de l'effet de charge qui, sur l'échantillon (a), devient pratiquement nul puisqu'il est semblable à celui observé sur de très bons conducteurs (MoO_2 ou métal). La stabilisation préalable sous oxygène (échantillon (b)) ralentit sans l'annuler ce phénomène, soit que la structure superficielle soit mieux ordonnée et la formation de lacunes plus difficile, soit que les espèces réductrices présentes en surface ou dans le solide avant stabilisation favorisent la formation de lacunes.

2° - Effet de chauffage de l'échantillon (MoO_3 (a)) dans la chambre de mesure E.S.C.A. :

A température ambiante, la raie 1s de l'oxygène, appelée O_I , se situe à une énergie de liaison de $531,4 \pm 0,2$ eV. Dès $80-100^\circ\text{C}$ apparaît une seconde raie O_{II} dont l'énergie de liaison est égale à $533,2 \pm 0,2$ eV (figure II₁₁). La figure II₁₂ représente, d'une part le pourcentage de l'espèce O_{II} par rapport à l'oxygène total, d'autre part le rapport $I(O)/I(\text{Mo})$ entre l'oxygène total et le molybdène (doublet $3d_{3/2}$ et $3d_{5/2}$). On constate que l'apparition de l'espèce O_{II} coïncide avec un enrichissement important de la surface en oxygène par rap-



Mo $3d_{3/2}$ $3d_{5/2}$

MoO₃ (b) (1^{er} spectre)

MoO₃ a (1^{er} spectre)

(2^e)

(3^e)

(4^e)

(6^e)



1245

1250

Energie cinétique

fig. II_o

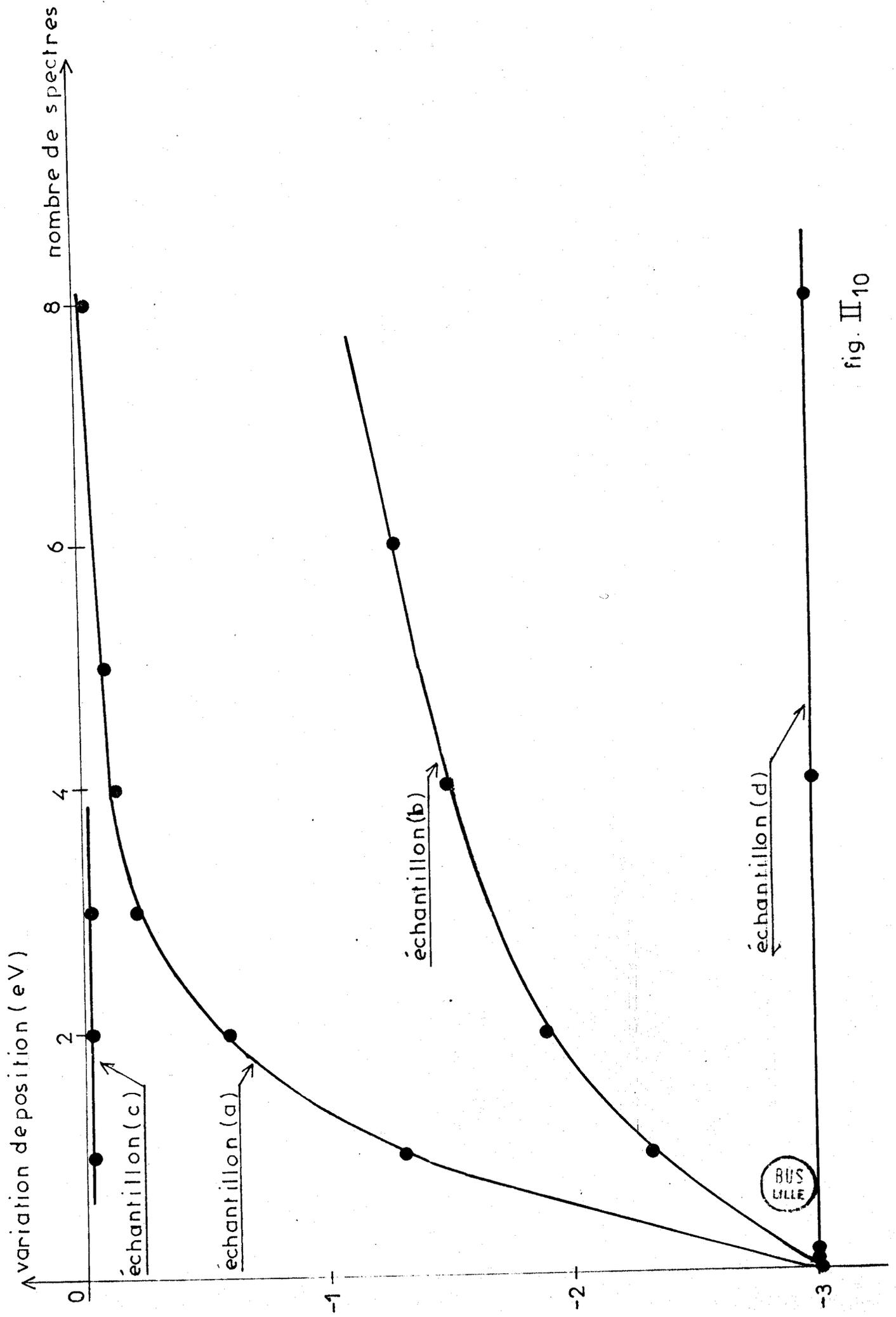
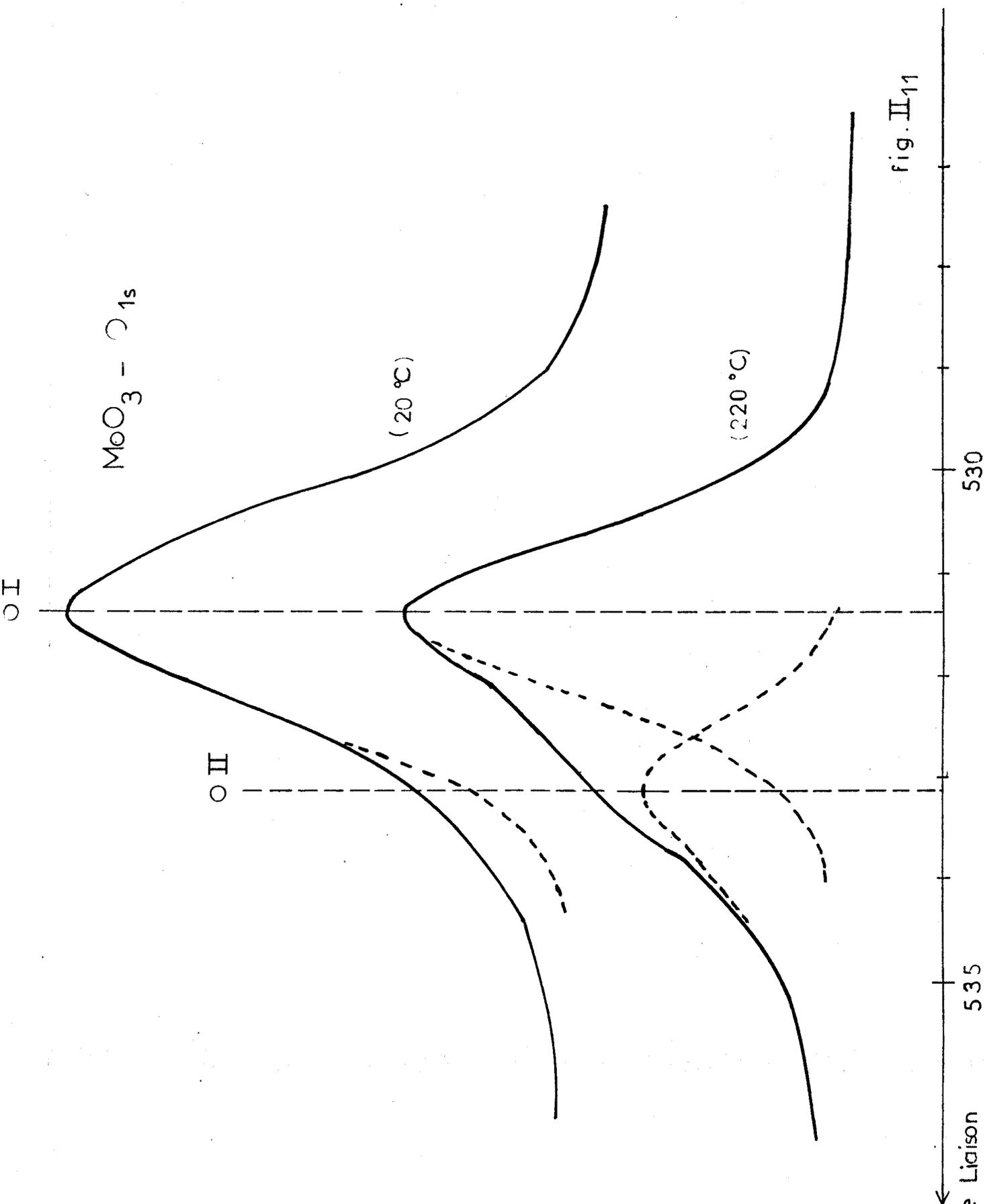


fig. II₁₀



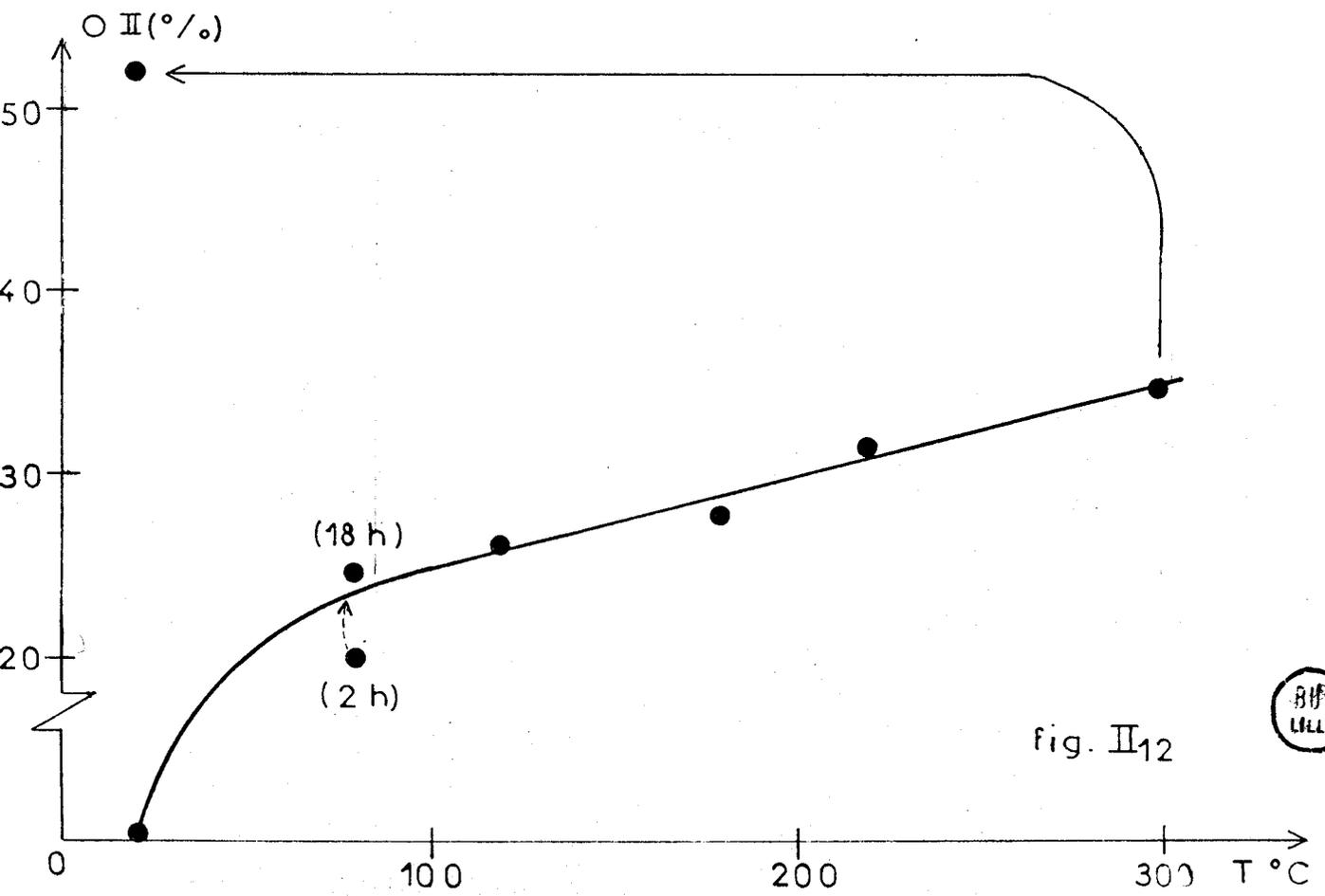
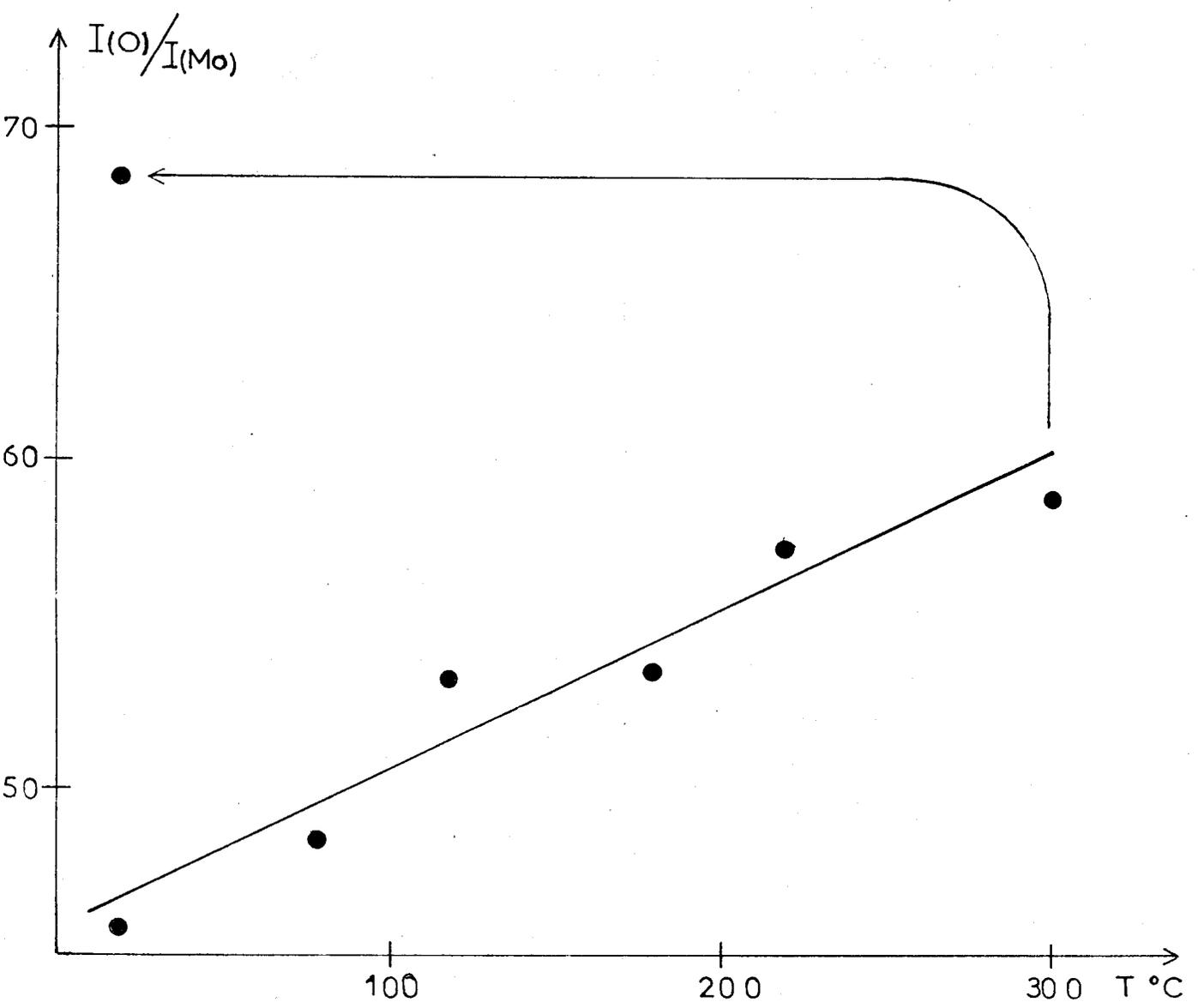


fig. II₁₂



port au molybdène. Parallèlement à cette évolution, le doublet du molybdène se modifie (figure II₁₃) et on observe la présence d'une nouvelle espèce dont l'énergie de liaison (niveau $3d_{5/2}$) est égale à $231,8 \pm 0,2$ eV séparée de 1,5 eV de l'espèce présente initialement $233,3 \pm 0,2$ eV. Cette nouvelle espèce correspond à une réduction de Mo(VI) à l'état de Mo(V) ou de MoO_3 à l'état de MoO_x avec $2 < x < 3$ (3).

A première vue, il semble contradictoire d'observer une réduction avec enrichissement de la surface en oxygène. En fait, la deuxième espèce oxygène est extrêmement peu chargée (4), elle provient de la réduction de MoO_3 et doit diffuser vers la surface avant de se désorber. Dans ce cas particulier, la vitesse de désorption semble nettement inférieure à la vitesse de diffusion ce qui entraîne une accumulation de cette espèce oxygène en surface. Ceci est confirmé lorsqu'on abaisse brusquement la température, la désorption est bloquée alors que la diffusion, qui est moins fortement activée, continue et le rapport $I(O)/I(\text{Mo})$ augmente (figure II₁₂).

Dans les conditions présentes, nous n'avons pu obtenir l'oxyde MoO_2 , ceci malgré une réduction importante. L'oxyde MoO_3 peut donc donner des structures intermédiaires MoO_x ($2 < x < 3$) relativement stables avec des couches superficielles dont la composition est très variable en fonction de la température et du temps de traitement.

Des phénomènes semblables observés dans le cas de l'oxyde WO_3 ont été, récemment, interprétés par formation de bronze de type $\text{H}_x\text{WO}_{2,7}$ (5) avec $0,2 < x < 0,5$. Il est possible qu'une telle interprétation s'applique à l'oxyde MoO_3 .

3° - Conclusion :

La réduction, par irradiation sous vide, affecte une faible proportion des atomes de molybdène et il faut chauffer sous vide pour obtenir des signaux correspondant à des degrés d'oxydation inférieurs à (VI). L'énergie de liaison du niveau $3d_{5/2}$ du molybdène dans MoO_3 irradié est donc bien représentative de l'état d'oxydation (VI). La valeur expérimentale est de $233,3$ eV ($\pm 0,2$ eV). L'espèce réduite observée (Mo(V) ou Mo dans MoO_x $2 < x < 3$) présente une énergie de liaison de $231,8$ eV ($\pm 0,2$ eV), toujours pour le niveau $3d_{5/2}$.

$\text{MnO}_3 - \text{Mo } 3d_{3/2} - 5/2$

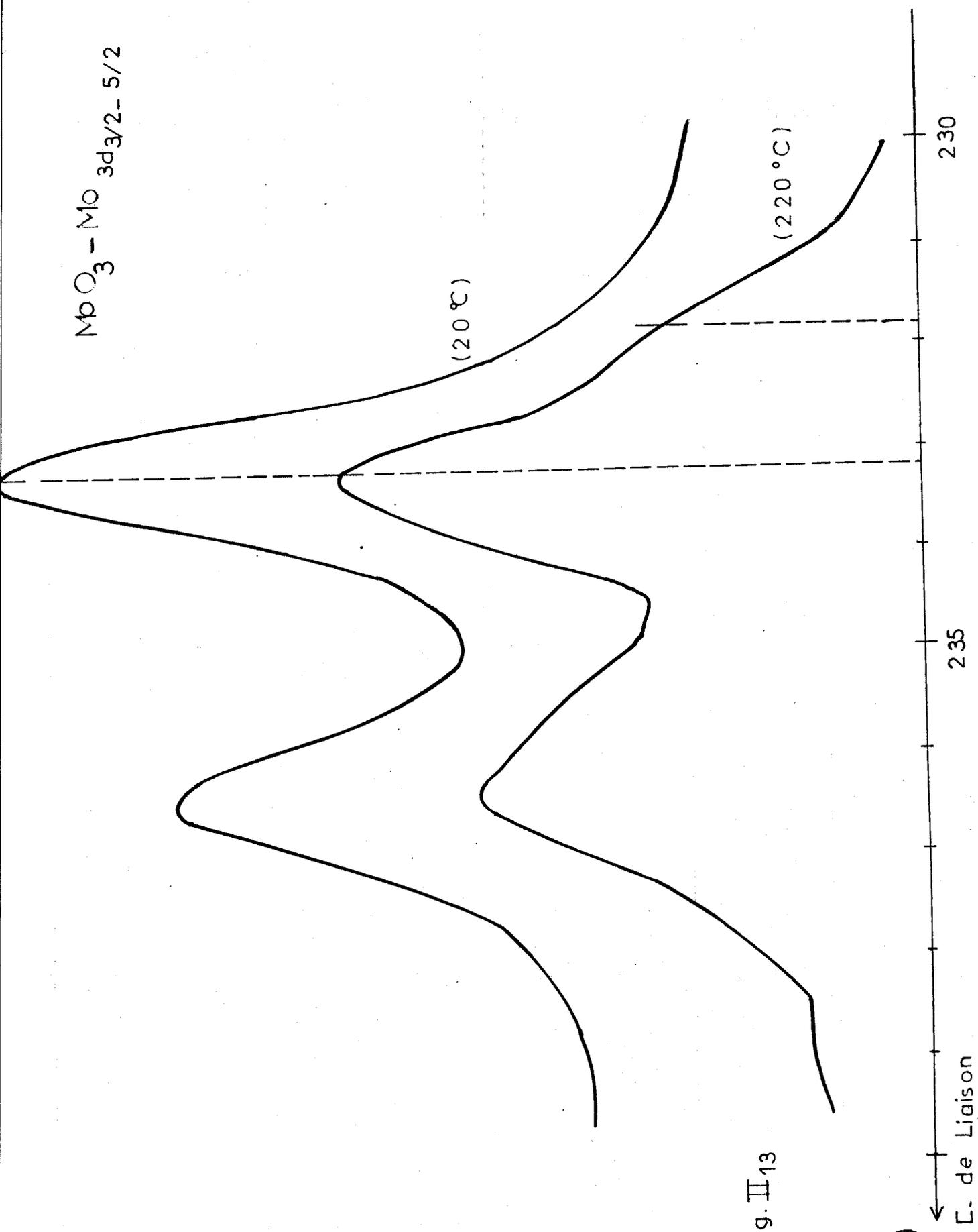


fig. II 13



C. de Liaison

b) Cas de MoO_2 et Mo^0 :

Avec les produits dont nous disposons (MoO_3 et feuille de molybdène) et compte tenu de nos conditions expérimentales (en particulier absence d'un décapage ionique), nous n'avons jamais pu observer, à l'état pur, l'oxyde MoO_2 , ni le molybdène métallique. Néanmoins, moyennant quelques précautions et contrôles thermogravimétriques, nous avons pu obtenir les spectres pour lesquels l'une des espèces est prédominante.

Pour détecter le molybdène Mo^0 , nous avons utilisé deux méthodes. En premier lieu la feuille de molybdène, limée énergiquement avant analyse, présente le spectre caractéristique (figure II₁₄a) du métal Mo^0 avec en plus les oxydes MoO_2 et MoO_3 . Cependant, les pics du carbone et de l'oxygène contaminant cette feuille sont assez complexes, ce qui rend le calcul de l'énergie de liaison assez imprécis.

Nous avons donc préféré les valeurs obtenues à partir des spectres de l'oxyde MoO_3 réduit sous hydrogène à 500°C pendant 16 heures environ. Gravimétriquement, on a montré que, dans ces conditions, chaque atome de molybdène perd ses trois oxygènes. Globalement, la réduction est complète. Le spectre E.S.C.A. du molybdène est celui de la figure II₁₄a: il y a un peu de MoO_2 et de MoO_3 en surface formés probablement par le séjour à l'air avant introduction dans la chambre d'analyse. Le pic du carbone présent est suffisamment bien défini pour déterminer, avec une précision raisonnable, l'énergie de liaison du niveau $3d_{5/2}$ du molybdène métal ; on trouve 228,5 eV ($\pm 0,3$ eV).

Une réduction à 400°C sous hydrogène ne permet pas de fabriquer l'oxyde MoO_2 pur. En effet, par thermogravimétrie, on montre que la réaction à cette température est un phénomène extrêmement lent. En particulier, on a le mélange correspondant à la formule moyenne $\text{MoO}_{1,75}$ au bout de 42 heures de réduction. Le spectre E.S.C.A. confirme d'ailleurs la présence de Mo^0 en surface et il est dès lors encore une fois difficile d'apprécier la position des pics correspondant à MoO_2 . Par contre, si on oxyde cet échantillon, maintenu à 300°C dans la chambre du spectromètre sous 10^{-6} torrs d'oxygène, on obtient le spectre de la figure II₁₄b dans lequel MoO_2 est l'espèce prédominante. On constate que le niveau $3d_{5/2}$ a une énergie de 230,0 eV. Sur cette même figure, on a également présenté, en vue d'une comparaison, le spectre de l'oxyde de molybdène MoO_3 partiellement réduit sous vide à 220°C (figure II₁₄c).

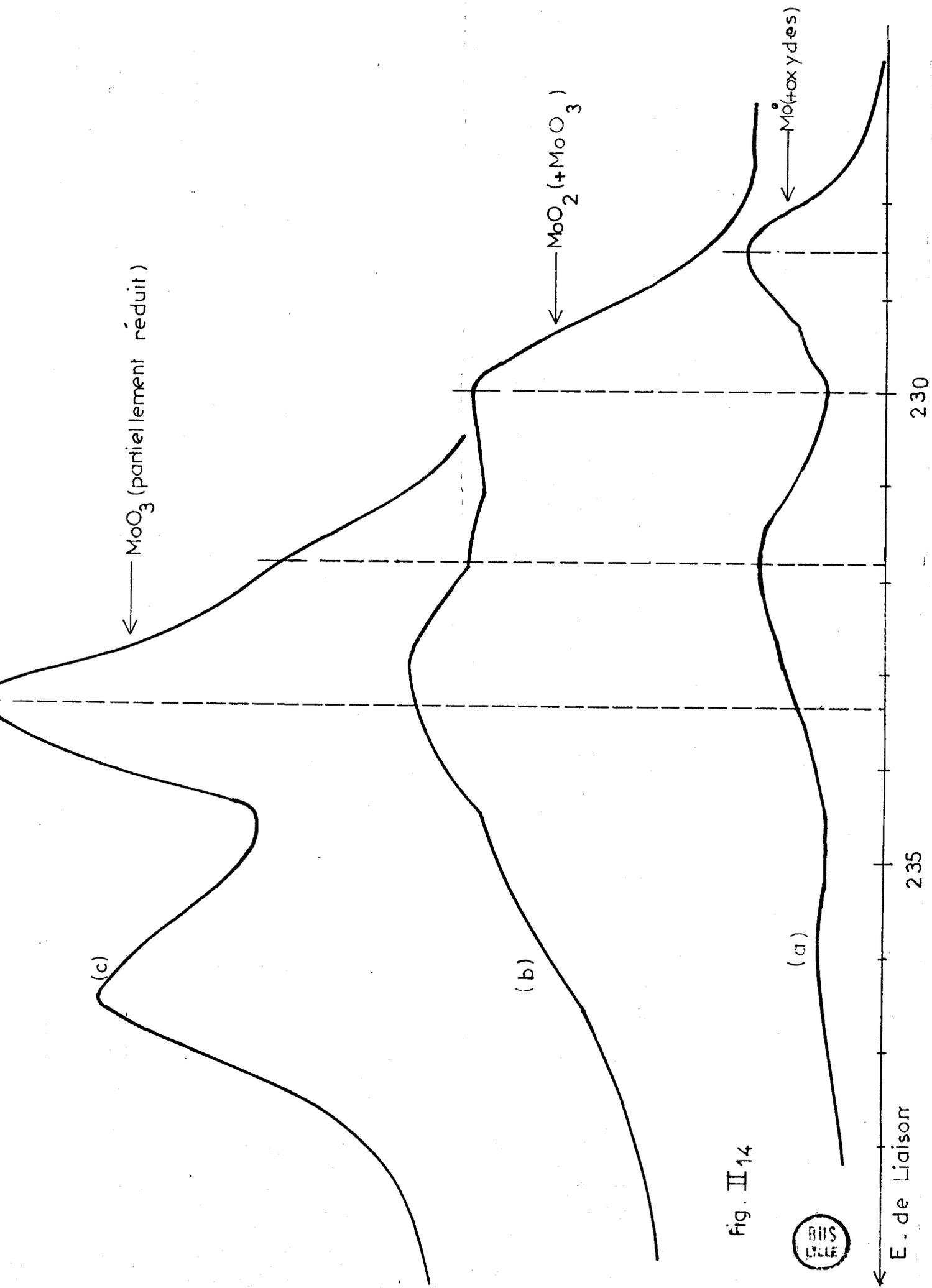


Fig. II 14

c) Résultats récapitulatifs et comparaisons avec les données de la littérature :

Le tableau II₁ résume l'ensemble des résultats.

T A B L E A U II₁

| Espèce | Mo (VI) | Mo (V)* | Mo (IV) | Mo ⁰ |
|--------------------|-----------------------|---|--|---|
| Matrice | MoO ₃ | MoO ₃ ou MoO _x 2 < x < 3 | MoO ₂ (+MoO ₃) | Mo ⁰ (+ MoO ₂ + MoO ₃) |
| Energie de liaison | 233,3 eV (±0,2 eV) | 231,8 eV (±0,3eV) | 230,0 eV (±0,3 eV) | 228,5 eV (±0,3 eV) |

* Remarque : Sans vouloir revenir sur les deux versions précédemment mentionnées pour attribuer un état chimique défini à cette espèce intermédiaire entre Mo(VI) et Mo(IV), signalons seulement qu'une étude récente par R.P.E. et E.S.C.A. du composé Cr(III) Mo(V) O₄, dans lequel le degré d'oxydation (V) du Mo est stabilisé, a permis de démontrer que cette espèce intermédiaire était réellement Mo(V) (6).

Parallèlement à notre étude, des mesures de déplacements chimiques du molybdène présent dans différents oxydes purs ont été publiées, surtout en 1974 et 1975. Il nous semble donc opportun d'établir une comparaison entre nos résultats et les autres données de la littérature. Nous ne citerons que le niveau 3d_{5/2} du molybdène. Cependant, la référence d'énergie étant différente d'un auteur à l'autre, il est plus utile de calculer les déplacements chimiques ΔE par rapport au molybdène métal Mo⁰ (tableau II₂).

Tous les déplacements chimiques mesurés sont assez comparables. Pour l'état Mo(VI) ils sont compris entre 4,2 et 5 eV et pour l'état (IV) ils sont compris entre 1,2 et 2,2 eV. Nous ne tenons pas compte des résultats de Swartz et Hercules (7) qui sont nettement en dehors de ces limites. Nos propres résultats, respectivement 4,8 et 1,5 eV, sont donc parfaitement acceptables, comme en témoigne la figure II₁₅.

T A B L E A U II₂-

| Energie de liaison du niveau $3d_{5/2}$ du Mo (eV) | | Déplacement chimique par rapport à Mo^0 (eV) | | | | Référence | |
|--|---------|--|---------|--------|---------|-----------|----|
| Mo | MoO_2 | Mo^* | MoO_3 | Mo(VI) | Mo(V) | Mo(IV) | |
| 228,0 | 230,2 | 231,6 (d) | 233,05 | 5,05 | 3,6 | 2,2 | 8 |
| 227,3 | 228,6 | 230,8 (b) | 232,0 | 4,7 | 3,5 | 1,3 | 6 |
| 226,1 | 230,9 | 231,0 (c) | 232,5 | 5,4 | 4,9 | 4,8 | 7 |
| 228,0 | 229,3 | 231,2 (a) | 232,2 | 4,2 | 3,2 | 1,3 | 3 |
| 226,8 | 228,3 | 230,6-230,1 (e) | 231,6 | 4,8 | 3,8-3,3 | 1,5 | 9 |
| 227,7 | 229,4 | 231,9 (f) | 232,7 | 5,0 | 4,2 | 1,7 | 10 |
| 227,0 | 231,0 | 230,0 (g) | 231,7 | 4,7 | 3,0 | 4,0 | 11 |
| 226,8 | 228,2 | 230,1 (h) | 231,5 | 4,7 | 3,3 | 1,4 | 12 |

* (a) : Mo dans MoO_x $2 < x < 3$

(b) : Mo dans $Cr(III) Mo(V) O_4$

(c) : Mo dans $MoCl_5$

(d) : Mo(V) dans les catalyseurs $MoO_3-Al_2O_3$

(e) : Mo(V)

(f) : Mo dans $(NH_4)_2 MoOCl_5$

(g) : Mo dans $MoCl_5$

(h) : Haber et Coll., partant de l'idée que le déplacement chimique du molybdène dans les différents oxydes est proportionnel au degré d'oxydation formel, pensent que Mo^* est en fait du Mo(IV) isolé, alors que le degré d'oxydation du molybdène dans MoO_2 est +2 puisque les Mo(IV) sont couplés deux par deux.

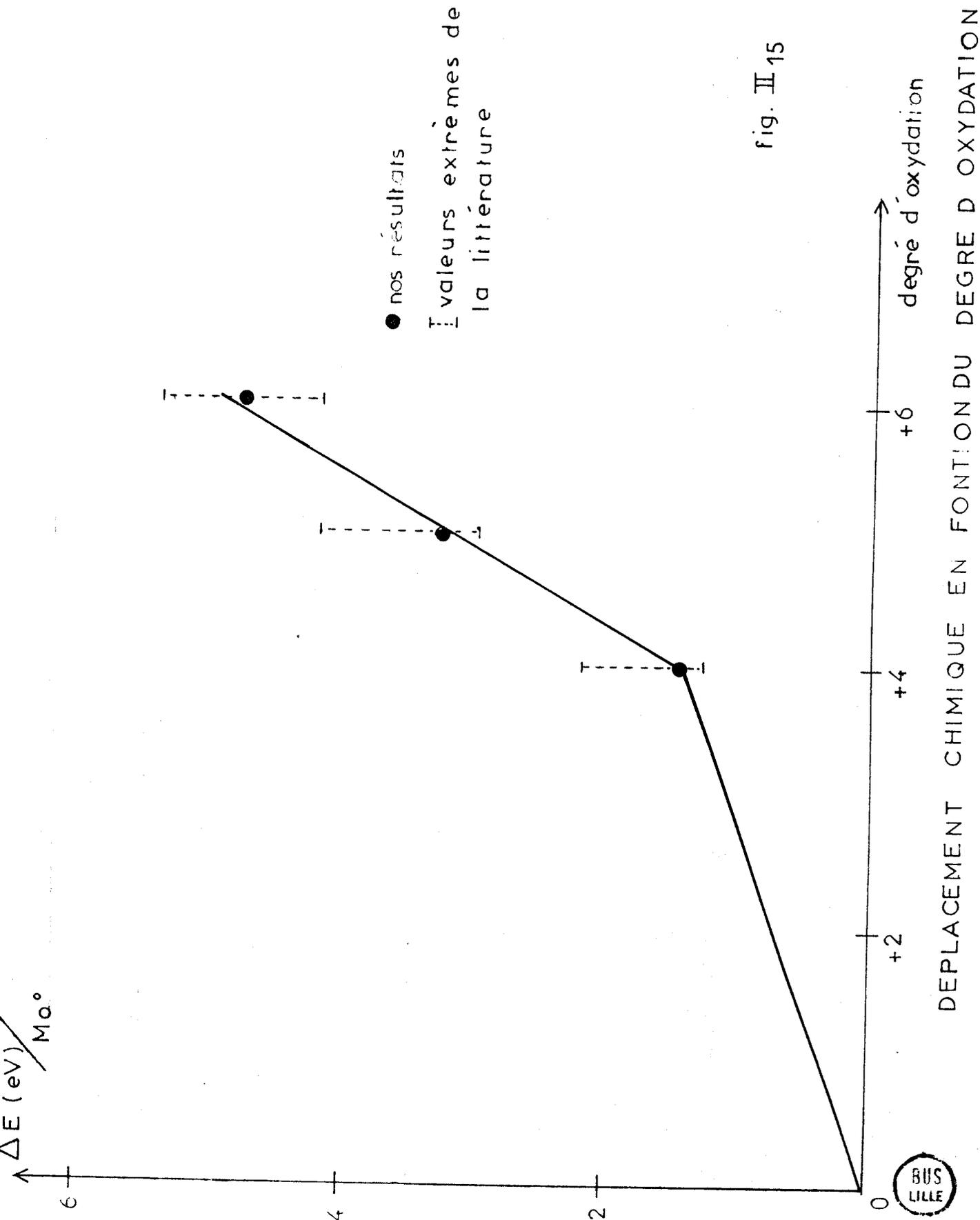


fig. II 15

B - ETUDE DES CATALYSEURS Mo-Al₂O₃ -

a) Etat chimique et interaction avec le support :

La figure II₁₆ présente les spectres caractéristiques (doublet $3d_{3/2} - 3d_{5/2}$) des échantillons Mo-Al₂O₃ maintenus sous vide à 20°C pendant quelques heures (a) ou traités, toujours sous vide, à 400°C (b). L'injection d'oxygène sur l'échantillon maintenu à 400°C suivie d'une diminution progressive de la température permet de retrouver un état de surface analogue à celui observé au départ du cycle de mesure (a). Le processus de réduction (par le vide) et d'oxydation in situ par l'oxygène est donc parfaitement contrôlé et réversible. Il s'observe de la même façon pour tous les échantillons étudiés dont la teneur en molybdène est comprise entre 0 et 10% (en poids).

A température ambiante, le spectre évoque le doublet caractéristique de l'oxyde de molybdène MoO₃ non supporté. Cependant, la vallée entre les deux composantes du doublet est moins bien définie et les largeurs à mi-hauteur sont évaluées à 3 eV environ, alors que dans le cas de MoO₃ pur elles ne sont que de 1,5 eV. Le tableau II₃ rassemble les principales données pour les échantillons maintenus sous vide entre 20 et 100°C.

Par un traitement prolongé à 400°C, le spectre du doublet devient beaucoup plus complexe. En particulier apparaît un épaulement dont la position, en énergie de liaison, est évaluée à 230,0 eV ($\pm 0,3$ eV) pour le niveau $3d_{5/2}$. Son amplitude reste sensiblement constante en fonction du temps de traitement à 400°C. Il s'agit donc d'un état stable de la surface.

L'examen de l'ensemble des résultats obtenus montre que le glissement chimique, observé par rapport au métal sur l'oxyde MoO₃ déposé sur support, est légèrement inférieur (différence de l'ordre de 0,5 eV) à celui observé pour l'oxyde MoO₃ pur. Ceci traduit probablement une interaction d'ordre électronique entre le support et le métal supporté. Un tel effet a déjà été mis en évidence entre l'iridium et divers supports, plus ou moins acides (13). Dans notre cas, on peut envisager un effet polarisant des ions aluminium de surface sur les liaisons Mo-O. En effet, dans le complexe $(NH_4)_3(Al Mo_6 O_{24} H_6)$, dans lequel les six atomes de molybdène (VI) sont équivalents et hexacoordonnés par de l'oxygène, le cation Al³⁺ central provoque une diminution de l'énergie de liaison du niveau $3d_{5/2}$ du molybdène de 1 eV par rapport au molybdène de MoO₃ qui est dans un environnement semblable (7).

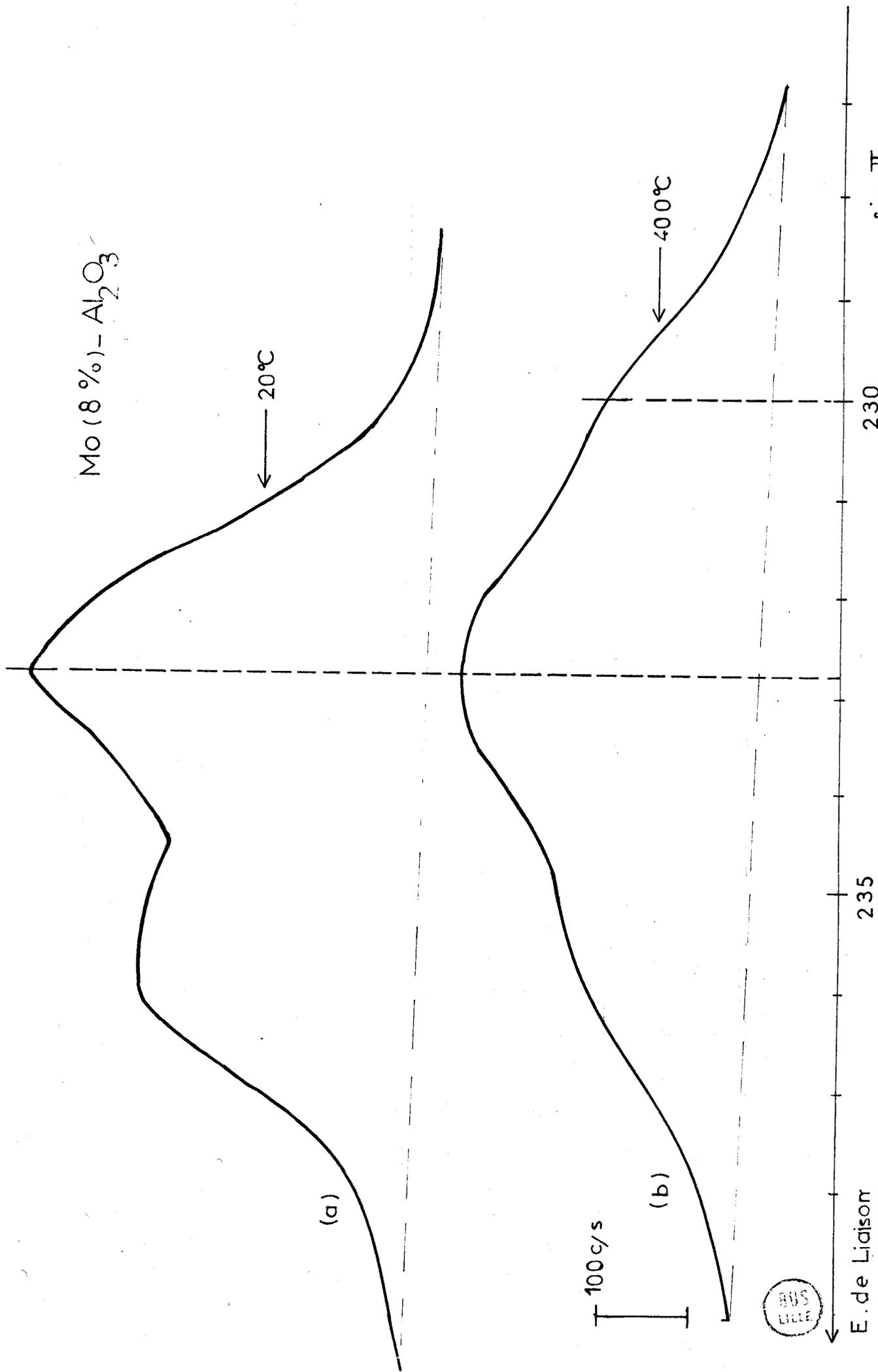


fig. II₁₆

T A B L E A U II₃

RESULTATS OBTENUS SUR LES ECHANTILLONS MAINTENUS A 20°C
DANS LA CHAMBRE D'ANALYSE DU SPECTROMETRE

| Teneur (% en poids) en molybdène | Mo 3d _{5/2} - Energie de liaison (eV) | Largeur à mi-hauteur (eV) |
|-------------------------------------|---|------------------------------|
| 2 | 232,7 ± 0,2 | 2,8 |
| 4 | 233,1 ± 0,2 | 3 |
| 6 | 232,7 ± 0,2 | 3 |
| 8 | 232,7 ± 0,2 | 2,9 |
| 10 | 232,8 ± 0,2 | 3 |
| MoO ₃ pur | 233,3 | 1,5 |

D'autre part, la vallée peu prononcée et la largeur des pics du doublet sont le signe d'un état de surface plus complexe, soit que sous vide, même à 20°C, une partie des atomes de Mo(VI) est transformée en Mo(V), soit que le molybdène adopte plusieurs environnements superficiels. Cette première hypothèse a été avancée par Krylov et Coll (8) dans le cas d'échantillons d'oxyde de molybdène déposé sur γ Al₂O₃. En effectuant une résolution mathématique des spectres expérimentaux en trois doublets correspondant respectivement à Mo(VI), Mo(V) et Mo(IV), il apparaît que l'échantillon réduit deux heures à température ambiante possède 45% de Mo(V), 10% de Mo(IV), le reste étant Mo(VI). La comparaison de ce résultat avec ceux obtenus par ailleurs par R.P.E. ou par magnétisme, qui permettent de détecter l'espèce Mo(V), n'est possible que si le molybdène est déposé en surface, car rappelons que l'analyse E.S.C.A. n'atteint que quelques couches superficielles alors que tout le solide est concerné quand on utilise les autres techniques. Dans le travail de Krylov (8), la teneur en MoO₃ est de 3% sur un support d'aire égale à 90 m².g⁻¹ de sorte qu'il est très probable (nous en discuterons lors du prochain paragraphe) que le molybdène soit réparti en monocouche. Par conséquent, la composition annoncée est vraiment représentative de la totalité du molybdène déposé, à condition évidemment que les paramètres introduits pour la résolution mathématique soient correctement choisis. On trouve donc une très forte quantité de Mo(V), qui correspond à peu près aux mesures de magnétisme de Hall et Lojaco (17). Cette quantité est toutefois beaucoup plus importante que celle détectée par R.P.E., quelle que soit l'atmosphère (vide ou hydrogène). D'ailleurs une très récente étude par E.S.C.A. (18) montre clairement que la répartition des trois espèces Mo(VI), Mo(V) et Mo(IV) sur un échantillon Co-Mo-Al₂O₃ (14,5% en MoO₃) réduit sous hydrogène à 500°C est indépendante du temps lorsque celui-ci dépasse 160 minutes. La proportion de Mo(V) est alors d'environ 35% et celle de Mo(IV) de 40%. Il est donc, une nouvelle fois, confirmé que l'analyse par R.P.E. n'est absolument pas quantitative. Nous n'avons pas tenté cette décomposition mathématique sur nos propres résultats car la composition superficielle est très sensible aux conditions de dégazage dans le spectromètre de photoélectrons. Notons seulement que le traitement sous vide à 400°C montre très nettement l'apparition de l'espèce dont l'énergie de liaison correspond à MoO₂ non déposé. L'état d'oxydation Mo(IV) est donc l'état final de la réduction sous vide dans des conditions thermiques pas trop sévères. Toutefois, cette réduction n'est pas complète puisque le doublet de la forme la plus oxydée reste toujours présent. Nous ne pouvons décider pour l'instant si les deux sites différents (tétraédrique ou octaédrique) que l'alumine possède en surface sont occupés. Chacun de ces environnements peut avoir un effet sensiblement différent sur les niveaux énergétiques des atomes de molyb-

dène déposés et contribuer à l'élargissement du spectre. L'écart énergétique de 0,5 eV observé n'est, dès lors, qu'une mesure moyenne de l'effet de support.

b) Recouvrement de la surface par le molybdène :

Pour préciser la manière dont se fait le recouvrement de l'alumine par les atomes de molybdène, nous utiliserons le paramètre R_{Mo} défini de la façon suivante :

$$R_{Mo} = \frac{I_{Mo}}{I_{Al}} = \frac{I_{Mo} 3d_{3/2} + I_{Mo} 3d_{5/2}}{I_{Al2s}}$$

Le numérateur représente l'aire du doublet $3d_{3/2} - 3d_{5/2}$ du molybdène (c'est uniquement par commodité de calcul que nous utilisons l'aire globale du doublet).

Le dénominateur représente l'aire du pic 2s de l'aluminium.

L'évolution de R_{Mo} , en fonction de la teneur en molybdène, (figure II₁₇) montre deux comportements distincts (1) et (2). Pour les teneurs en molybdène inférieures à 8% en poids, il y a proportionnalité entre R_{Mo} et la quantité de molybdène déposé (partie (1)) et au-delà, l'augmentation de R_{Mo} avec la quantité de molybdène n'est que très minime. Si nous supposons qu'à la transition (teneur en molybdène égale à 8%), nous avons un recouvrement en monocouche et sachant que l'alumine a une aire de $100 \text{ m}^2/\text{g}$, un atome de molybdène occupera une aire de 20 \AA^2 . Ce résultat est tout à fait comparable à celui donné par Sonneman et Mars (14) : l'oxyde MoO_3 , bien réparti à la surface de l'aluminium (interaction en phase gazeuse) occupe une aire de 17 \AA^2 . Par imprégnation en solution aqueuse, une mole de MoO_3 déposé occupe une aire comprise entre 20 et 25 \AA^2 . Ce parfait accord rend l'hypothèse d'une répartition en monocouche du molybdène tout à fait vraisemblable.

Il nous faut cependant, pour expliquer cette transition entre les parties (1) et (2), exprimer le rapport R_{Mo} en fonction du taux de recouvrement θ de l'alumine par les atomes de molybdène.

Nous avons respectivement :

$$I_{Mo} = k_{Mo} \cdot \theta$$

k_{Mo} est une constante proportionnelle à la probabilité d'obtenir un photoélectron d'un atome de molybdène présent en surface de l'échantillon analysé, donc à la section de capture globale d'un photon X par les niveaux $3d_{3/2}$

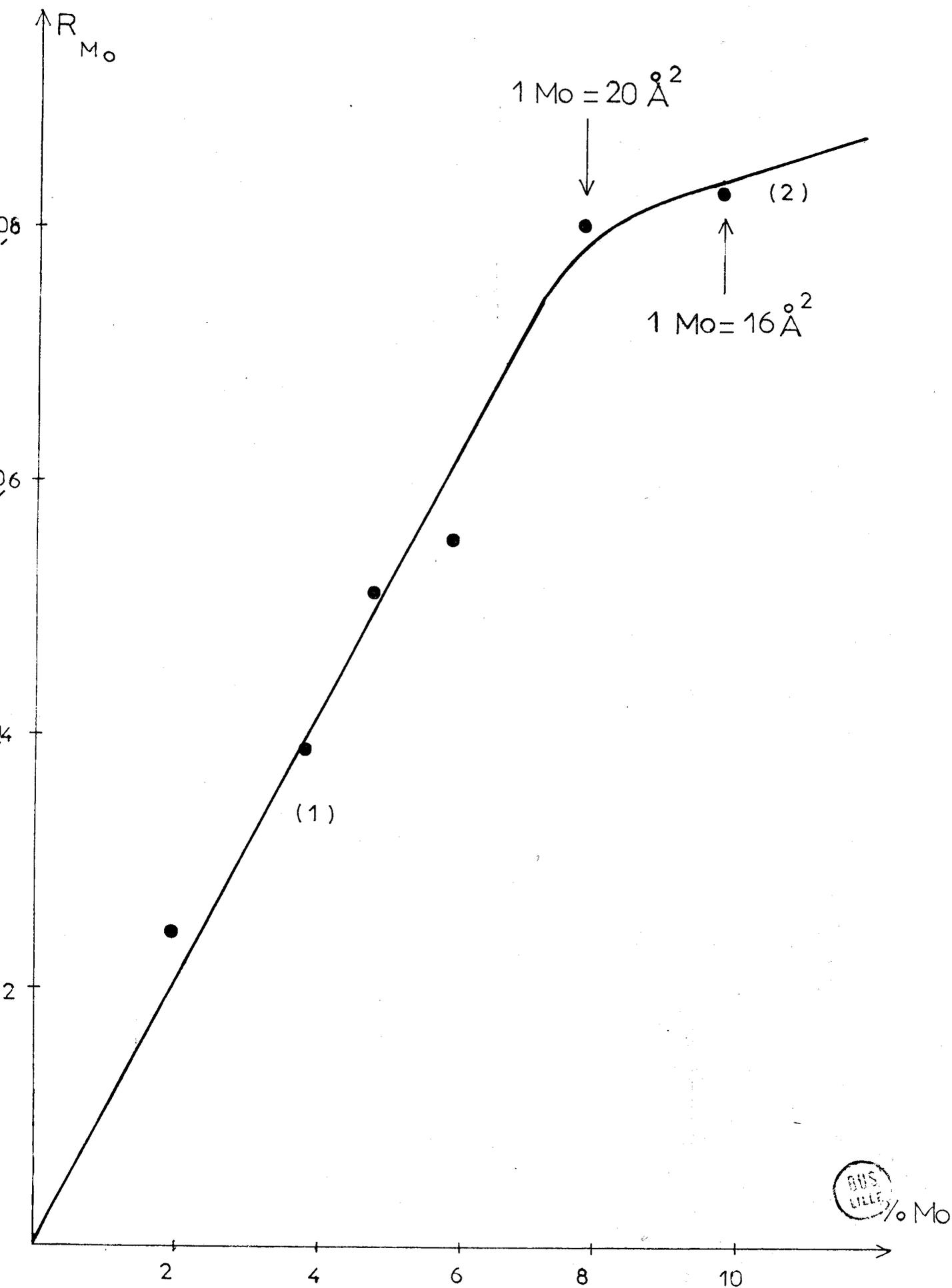


Fig. II 17

et $3d_{5/2}$. Il n'est pas nécessaire de tenir compte, dans l'expression de I_{Mo} , des pertes inélastiques dues au solide tant que l'on considère un recouvrement de la surface en monocouche par les centres émetteurs. S'il y avait migration du molybdène dans le réseau d'alumine, pour former la phase $Al_2(MoO_4)_3$ par exemple, le calcul serait erroné. Mais cette possibilité est peu vraisemblable étant donné que la température de calcination choisie est modérée.

D'autre part, la raie de l'aluminium est la somme de deux contributions :

$$I_{Al} = k_{Al}(1 - \theta) + k'_{Al} \theta$$

Le premier terme de cette somme correspond à la contribution des atomes d'aluminium non recouverts par le molybdène. k_{Al} a la même signification que k_{Mo} mais évidemment s'applique à l'atome d'aluminium. Le terme $k'_{Al} \theta$ est la contribution de l'aluminium recouvert par le molybdène. Dans ce cas, le coefficient k_{Al} devient k'_{Al} puisqu'il faut tenir compte des pertes inélastiques des électrons issus de l'aluminium sous-jacent à la couche de molybdène.

Remarque : Théoriquement, on a : $k'_{Al} = k_{Al} \exp(-\sigma_{Mo} \cdot x)$

ou σ_{Mo} est le coefficient de dispersion ("total scattering") et x l'épaisseur de la couche d'oxyde de molybdène déposé (15).

Le rapport s'écrit donc :

$$R_{Mo} = \frac{I_{Mo}}{I_{Al}} = \frac{k_{Mo} \theta}{(k'_{Al} - k_{Al}) \theta + k_{Al}}$$

Dans la partie (1) de la courbe de la figure II₁₇, nous avons la relation expérimentale $R_{Mo} = K \cdot \theta$. Pour concilier l'équation théorique de R_{Mo} avec cette relation expérimentale, il suffit de considérer que k'_{Al} est peu différent de k_{Al} . Dans ce cas, l'intensité du molybdène est proportionnelle au recouvrement de l'alumine par le molybdène. Quant à la raie de l'aluminium (Al_{2s}), on peut considérer, en première approximation, qu'elle dépendra peu du recouvrement en molybdène. En effet, le degré d'occultation par les atomes de molybdène, disposés en monocouche et bien dispersés sur la surface (d'après le calcul précédent, l'aire occupée par un atome de molybdène est d'au moins 20 \AA^2) sera très faible. Des arguments du même ordre ont été développés par Brundle (16) dans l'étude, par E.S.C.A., d'espèces chimisorbées, à taux de recouvrement variable sur différents métaux. On peut donc considérer, dans l'équation de R_{Mo} ,

I_{Al} comme un facteur de normalisation dépendant uniquement des conditions de mesure (contamination, quantité d'échantillon irradié...) susceptible de varier légèrement d'un échantillon à l'autre. Lorsque la concentration en molybdène supporté dépasse le stade de la monocouche (teneur supérieure à 8%), on s'attend à ce que I_{Al} diminue et I_{Mo} augmente ou reste constant. Ceci se traduirait par une augmentation de R_{Mo} . Cependant, il devient pratiquement impossible de prédire l'allure théorique de la courbe. La faible pente de la partie (2) laisse envisager une surface hétérogène avec des excroissances de la phase MoO_3 , probablement suivant un phénomène de nucléation ou remplissage progressif des pores du support.

C - CONCLUSIONS -

L'objectif défini au début de cette seconde partie est de progresser dans la connaissance des catalyseurs Co-Mo- Al_2O_3 en insistant surtout sur l'aspect quantitatif. Pour cela, la spectroscopie de photoélectrons a été utilisée. Faisons un premier bilan à l'issue de ce chapitre consacré à l'examen des échantillons Mo- Al_2O_3 . Dans ce système, le molybdène, s'il est en surface, peut occuper les sites tétraédriques et octaédriques de l'alumine avec les degrés d'oxydation (VI), (V) ou (IV). Le doublet $3d_{3/2} - 3d_{5/2}$ du molybdène peut dès lors correspondre à 12 signaux différents au maximum, ce qui est trop pour décomposer sans erreur le massif expérimental, bien que certains déplacements chimiques soient assez importants. De plus, l'atmosphère réductrice de la chambre d'analyse du spectromètre est mal contrôlée, ce qui apporte une difficulté supplémentaire pour établir des bilans reproductibles entre les différentes espèces réduites. Nous n'avons donc donné qu'une description qualitative des différents états du molybdène déposé.

Par contre, l'évolution de la réponse photoélectronique R_{Mo} en fonction de la teneur en molybdène permet de montrer que le molybdène est réparti en monocouche tant que la quantité déposée reste inférieure à 8% en poids. A ce stade un atome de molybdène occupe en moyenne 20 \AA^2 .

B I B L I O G R A P H I E

--00000000--

- (1) H.M. NAGUIB et R. KELLY
J. Phys. Chem. Solids 33, 1751 (1972).
- (2) J. HABER, V. MARCZEWSKI, J. STOCH et L. UNGIER
5ème Colloque Franco-Polonais sur la Catalyse,
Torun, Septembre 1975.
- (3) K.S. KIM, W.E. BAITINGER, J.W. AMY et N. WINOGRAD
J. Electron Spectrosc. 5, 351 (1974).
- (4) K.S. KIM et N. WINOGRAD
Surf. Sci. 43, 625 (1974).
T. ROBERT, M. BARTEL et G. OFFERGELD
Surf. Sci. 33, 123 (1972).
- (5) G. HOLLINGER, Y. JUGNET, P. PERTOSA, L. PORTE et TRAN MINH DUC
Journal de Microsc. et Spectrosc. Electroniques, 1,
335 (1976).
- (6) C. TENRET-NOEL, J. VERBIST et Y. GOBILLON
Journal de Microsc. et Spectrosc. Electroniques 1
255 (1976).
- (7) W.E. SWARTZ Jr. et D.M. HERCULES
Anal. Chem. 43, 1774 (1971).
- (8) E.L. APTEKAR, M.G. CHUDINOV, A.M. ALEKSEEV et O.V. KRYLOV
React. Kin. Catal. Lett. 1, 493 (1974).

- (9) A. CIMINO et B.A. DE ANGELIS
J. Catal. 36, 11 (1975).
- (10) F. LEPAGE, P. BAILLIF et J. BARDOLLE
Le Vide 30 A, 100 (1975).
C.R. Acad. Sci. C 280, 1089 (1975).
- (11) S.O. GRIM et L.J. MATIENZO
Inorg. Chem. 14, 1014 (1975).
- (12) J. HABER, W. MARCZEWSKI, J. STOCH et L. UNGIER
Ber. Buns. Gesell. Phys. Chem. 79, 970 (1975).
- (13) J. ESCARD, C. LECLERE et J.P. CONTOUR
J. Catal. 31, 209 (1973).
- (14) I. SONNEMANS et P. MARS
J. Catal. 31, 209 (1973).
- (15) R.S. SWINGLE II
Anal. Chem. 47, 21 (1975).
- (16) C.R. BRUNDLE
Surf. Sci. 48, 99 (1975).
- (17) W.K. HALL et M. LOJACONO
Preprint A₁₆, Congrès International sur la Catalyse,
Londres (1976).
- (18) T.A. PATTERSON, J.C. CARVER, D.E. LEYDEN et D.M. HERCULES
Spectrosc. Lett. 9, 65 (1976).
J. Phys. Chem. 80, 1700 (1976).

CHAPITRE III



É T U D E D U S Y S T È M E C o - A l ₂ O ₃

--0000000--

De façon parallèle à l'étude du système Mo-Al₂O₃ du précédent chapitre, il nous faut aborder les problèmes du système Co-Al₂O₃. Les questions qu'il s'agit de traiter sont de même nature que précédemment, à savoir l'étude de la réductibilité de l'oxyde de cobalt déposé sur alumine, les sites occupés, le taux de recouvrement...

A - ÉTUDE DES OXYDES DE COBALT SANS SUPPORT -

a) Introduction :

Pour connaître avec précision la relation entre le degré d'oxydation et l'environnement des ions cobalt avec le déplacement de la raie $2p_{1/2}$ du cobalt, par rapport au métal, nous avons procédé à l'étude systématique d'oxydes de cobalt comportant les ions Co²⁺ ou Co³⁺ en environnement tétraédrique (t) ou octaédrique (o) d'ions oxygène. Contrairement aux oxydes de molybdène, certains spectres caractéristiques présentent une importante particularité. Il s'agit de la présence, adjacent au pic photoélectronique principal, d'un pic satellite très intense. Avant tout développement et commentaire sur les résultats obtenus, il nous faut rappeler les critères qui permettent de penser que certains ions des métaux de transition de la première série vont présenter une structure satellite.

b) Critères d'obtention de satellites pour les ions cobalt :

Nous avons développé, dans l'annexe II, l'aspect théorique des raies satellites que l'on peut détecter dans les spectres E.S.C.A. en insistant tout particulièrement sur les effets observés dans le cas des éléments de transition. Puisque dans le cas du cobalt nous nous intéressons à un niveau assez profond ($2p_{1/2}$), la structure satellite présente a essentiellement pour origine le processus "shake-up" ou de double excitation.

Compte tenu de la discussion de l'annexe II et des critères expérimentaux suivants :

- aucun satellite n'est observé pour les composés ayant leur couche 3d pleine (Zn^{2+}),
- aucun satellite n'est observé pour les composés diamagnétiques (bas spin) tels certains complexes des ions Ni^{2+} , Cu^{2+} ...,
- les composés paramagnétiques de haut spin (Ni^{2+} , Cu^{2+} ...) présentent des satellites intenses,

on peut prévoir que l'ion Co^{2+} ($3d^7$) dans un environnement tétraédrique (Co_3O_4) ou octaédrique (CoO) présentera un satellite étant dans un état haut spin paramagnétique. Par contre, l'ion Co^{3+} dans un environnement octaédrique et dans un état bas spin diamagnétique (Co_3O_4) n'en présentera pas. D'ailleurs le composé Co_2ZnO_4 ne présente pas de satellite (1). La figure II₁₈ résume les différentes possibilités :

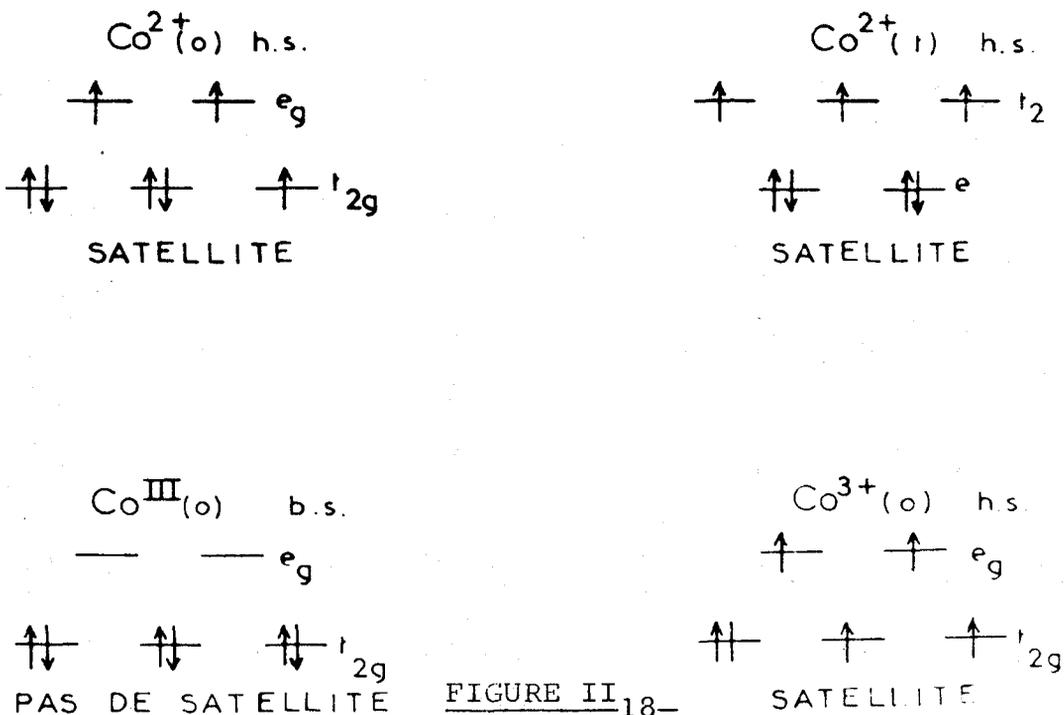


FIGURE II₁₈

Remarque : Si l'ion $\text{Co}^{3+}_{(o)}$ était présent dans un oxyde dans un état de haut spin, il y aurait, adjacent au pic photoélectronique principal, un pic satellite de double excitation.

c) Etude de la réductibilité de l'oxyde Co_3O_4 :

L'étude porte sur l'oxyde Co_3O_4 , sur le monoxyde CoO(I) issu de la réduction sous azote de l'oxyde précédent et du monoxyde CoO(II) obtenu par traitement sous vide, dans la chambre d'analyse du spectromètre, dès 300-400°C de l'oxyde Co_3O_4 .

La figure II₁₉ présente les spectres obtenus, pour les niveaux $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$ du cobalt et dans le tableau II₄, nous avons noté les écarts entre pics principaux et leurs satellites, ainsi que le rapport de leurs intensités respectives.

Dans le cas de l'oxyde Co_3O_4 , seul l'ion $\text{Co}^{2+}_{(t)}$ présente un pic satellite. Dans ces conditions, l'intensité du pic satellite observé permet une évaluation quantitative de la réduction de l'oxyde Co_3O_4 en CoO . Cette évaluation est réalisée sur le pic principal $2p_{1/2}$ et son satellite car leur séparation est sans ambiguïté.

L'intensité d'un pic, I , est proportionnelle à la concentration de l'élément émetteur, le coefficient de proportionnalité k dépendant de la section efficace de capture du photon X pour le niveau considéré ($2p_{1/2}$) et de la profondeur utile de l'échantillon.

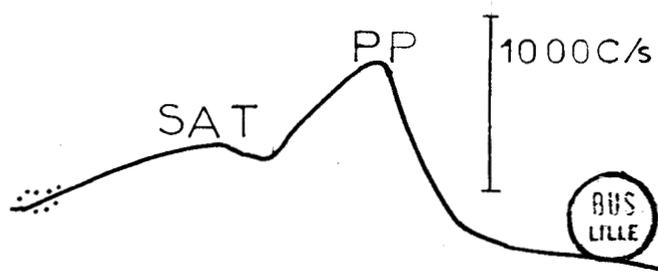
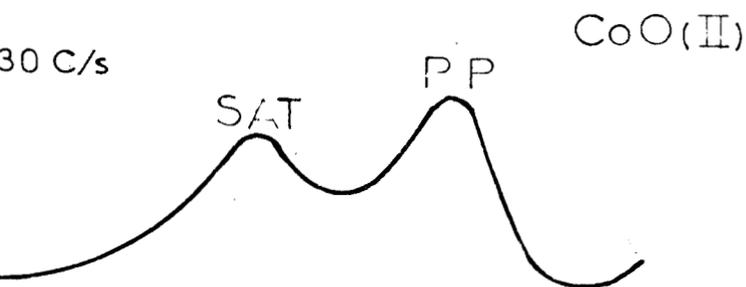
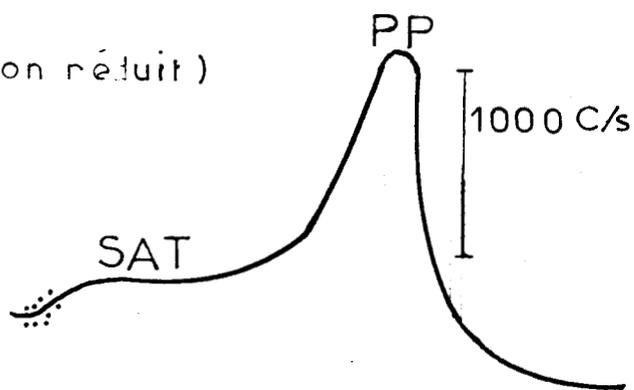
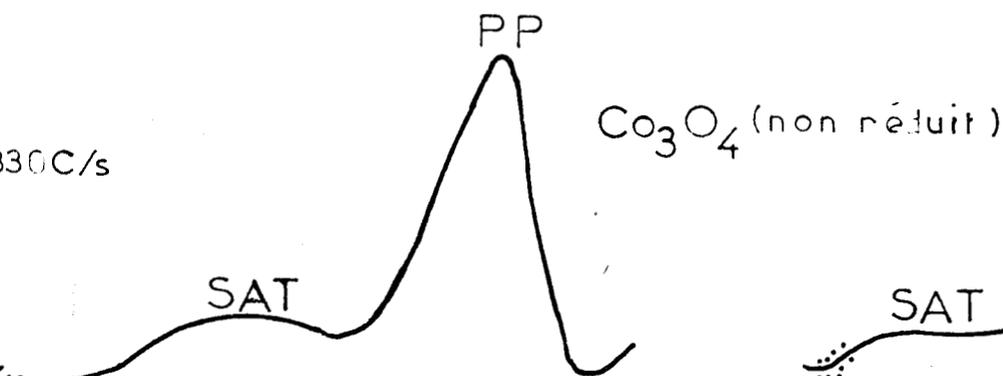
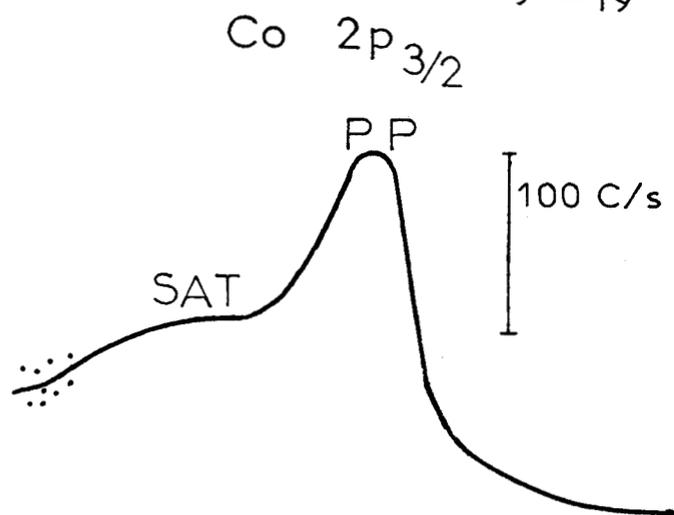
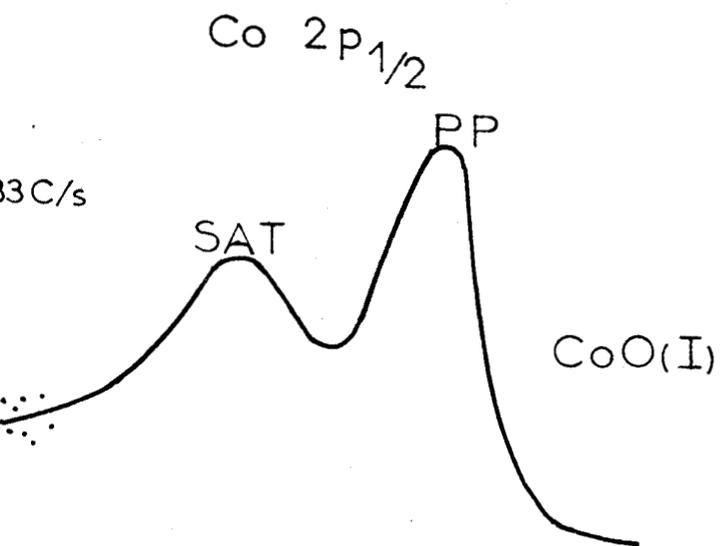
Ce niveau $2p_{1/2}$ étant profond, peu influencé par le champ cristallin, la section efficace de capture du photon X ne dépend pas de l'environnement de l'émetteur et sera la même pour Co^{2+} dans CoO et Co_3O_4 et pour Co^{3+} . Le fait que Co^{2+} présente un pic satellite, ne change rien à cette situation à condition de considérer la section efficace totale de capture du photon X par le niveau $2p_{1/2}$.

Pour une même structure, la profondeur utile sera identique pour les divers types d'électrons éjectés car leurs énergies cinétiques ne diffèrent que de 1% au maximum.

En désignant, par les indices PP et SAT, le pic principal et le pic satellite, on aura donc :

$$I_{PP} \text{Co}^{3+} = k\{\text{Co}^{3+}\}$$

$$I_{PP} \text{Co}^{2+} + I_{SAT} \text{Co}^{2+} = k\{\text{Co}^{2+}\}$$



680

690

700

710

E. Cn.

T A B L E A U II₄

| | CoO(I) | | Co ₃ O ₄ | | CoO(II) | |
|--------------------------|-------------------|-------------------|--------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | 2p _{1/2} | 2p _{3/2} | 2p _{1/2} | 2p _{3/2} | 2p _{1/2} | 2p _{3/2} |
| Ecart (eV) | 7 ± 0,1 | 6 ± 0,2 | 8,7 ± 0,5 | 8,1 ± 0,5 | 7 ± 0,1 | 6 ± 0,2 |
| $\frac{I_{SAT}}{I_{PP}}$ | 0,87 | 0,6 | 0,295 | 0,18 | 0,86 | 0,58 |



Si α est la probabilité que le phénomène "shake up" accompagne l'éjection d'un électron du niveau $2p_{1/2}$ de l'ion Co^{2+} , on aura par définition :

$$\alpha = \frac{I_{\text{SAT}} \text{Co}^{2+}}{I_{\text{SAT}} \text{Co}^{2+} + I_{\text{PP}} \text{Co}^{2+}}$$

soit $I_{\text{SAT}} \text{Co}^{2+} = k \alpha \{\text{Co}^{2+}\}$

et $I_{\text{PP}} \text{Co}^{2+} = k(1 - \alpha) \{\text{Co}^{2+}\}$

α , à la différence de k , peut dépendre de l'environnement de l'émetteur, puisque les niveaux concernés par le "shake up" sont séparés par le champ cristallin. Nous aurons donc pour Co^{2+} la valeur α dans CoO ($\text{Co}^{2+}_{(o)}$) et la valeur α' dans Co_3O_4 ($\text{Co}^{2+}_{(t)}$).

Dans CoO , le rapport $I_{\text{SAT}}/I_{\text{PP}}$ peut être interprété simplement :

$$\frac{I_{\text{SAT}}}{I_{\text{PP}}} = \frac{\alpha}{1 - \alpha} \quad \text{d'où } \alpha = 0,465$$

Dans Co_3O_4 :

$$\frac{I_{\text{SAT}}}{I_{\text{PP}}} = \frac{I_{\text{SAT}} \text{Co}^{2+}}{I_{\text{PP}} \text{Co}^{2+} + I_{\text{PP}} \text{Co}^{3+}} = \frac{\alpha'}{1 - \alpha' + \frac{\{\text{Co}^{3+}\}}{\{\text{Co}^{2+}\}}} = 0,295$$

Si nous admettons que, dans les conditions de l'expérience, la stoechiométrie est celle de Co_3O_4 , $\{\text{Co}^{3+}\}/\{\text{Co}^{2+}\} = 2$, on en déduit $\alpha' = 0,68$. Cette valeur de α' semble élevée par rapport à celles données dans la littérature pour les complexe tétraédriques du cobalt (2). De plus, l'étude de l'aluminate de cobalt CoAl_2O_4 , dans lequel l'ion Co^{2+} est en site tétraédrique, nous avons trouvé $\alpha' = 0,45$. Par conséquent, l'hypothèse $\frac{\{\text{Co}^{3+}\}}{\{\text{Co}^{2+}\}} = 2$ n'est pas légitime, même pour un échantillon n'ayant subi aucun traitement thermique. Il en résulte que les couches superficielles de l'oxyde Co_3O_4 sont réduites sous vide. Compte tenu que $\alpha = \alpha' = 0,45$, on obtient la valeur de l'ordre de 1 pour $\frac{\{\text{Co}^{3+}\}}{\{\text{Co}^{2+}\}}$. En réalité, la

première couche est beaucoup plus réduite que les suivantes. Si on admet le cas extrême où seule la première couche est réduite (figure II₂₀) et ne contient plus de Co³⁺, on trouve que la profondeur moyenne d'éjection des électrons 2p_{1/2} est de l'ordre de 4 couches, soit environ 10 Å. Compte tenu de la valeur de l'énergie cinétique mesurée, ce résultat est tout à fait compatible avec d'autres valeurs précédemment publiées (3).

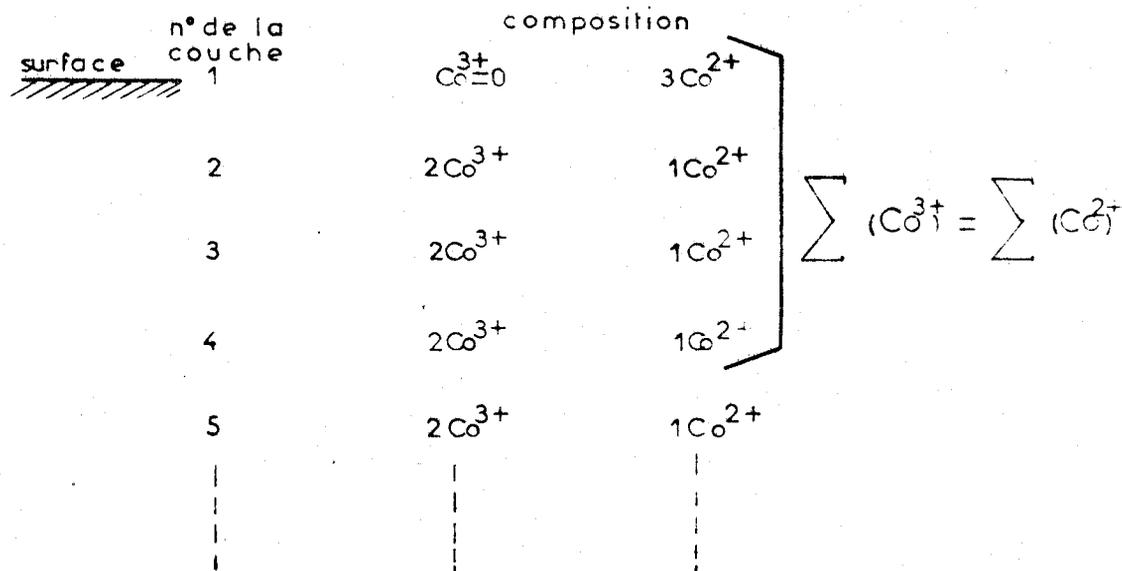


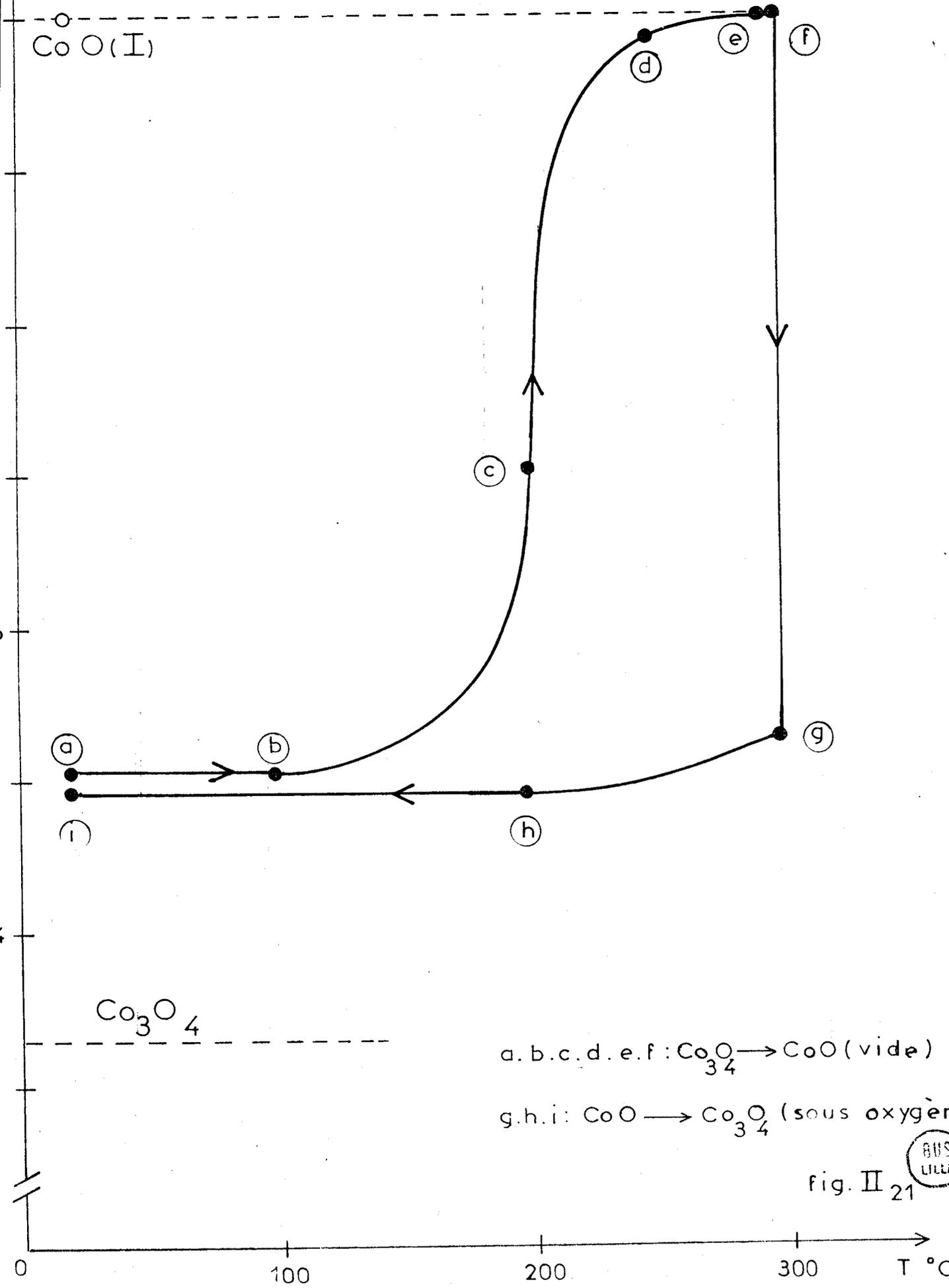
FIGURE II₂₀-

Avec les équations précédentes et connaissant les valeurs de α et α' , on peut calculer le degré de réduction moyen R défini comme la fraction du total des atomes de cobalt qui se trouvent à l'état de Co²⁺, en fonction du traitement thermique sous vide.

$$R = \frac{\{Co^{2+}\}}{\{Co^{2+}\} + \{Co^{3+}\}}$$

Sur la figure II₂₁, on voit que la réduction des couches superficielles de l'oxyde Co₃O₄ sous vide est totale lorsque la température atteint 300°C (points a à f) et qu'à cette température l'introduction, dans la chambre de mesure, d'un courant d'oxygène, qui crée à la surface une pression partielle très petite, suffit à restaurer l'état initial (points (g), (h) et (i)). On constate que le maintien sous oxygène à faible pression (10⁻⁶ torrs) ne permet jamais d'obtenir le rapport R correspondant à la stoechiométrie Co₃O₄ en surface.

$$R = \frac{[Co^{2+}]}{[Co^{2+}] + [Co^{3+}]}$$

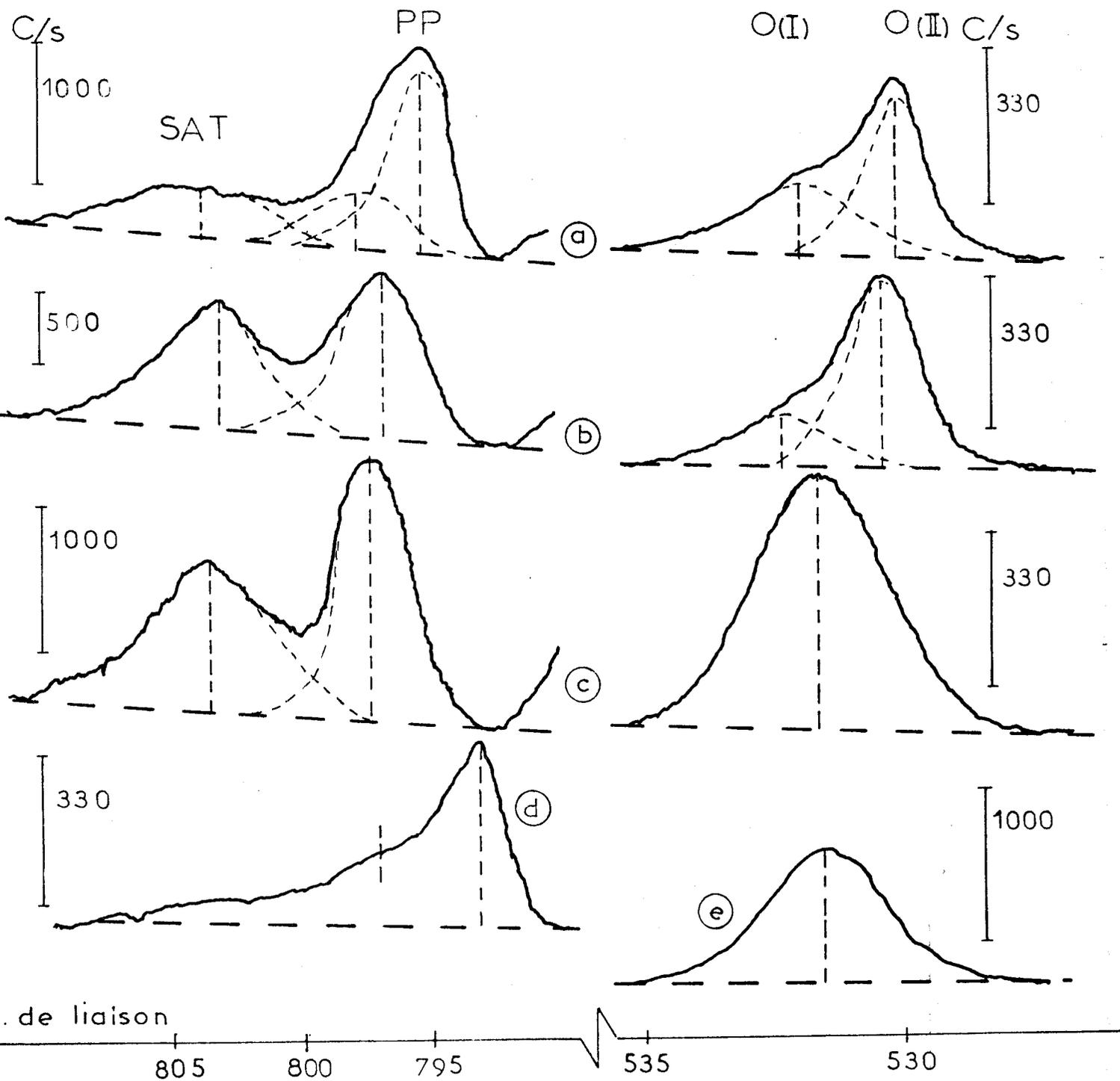


a.b.c.d.e.f: $Co_3O_4 \rightarrow CoO$ (vide)

g.h.i: $CoO \rightarrow Co_3O_4$ (sous oxygène)

Co $2p_{1/2}$

O 1s



- (a) Co_3O_4
- (b) CoO
- (c) CoAl_2O_4
- (d) Co métal (+ CoO)
- (e) Al_2O_3

fig. II₂₂

BUS
LILLE

RESULTATS EXPERIMENTAUX

| | | Co ₃ O ₄ | CoO | CoAl ₂ O ₄ | Co Métal | Al ₂ O ₃ | |
|----------------------|----------------------------|--------------------------------|-------------------------|----------------------------------|-------------------------|--------------------------------|-----|
| | | Co ²⁺ (t) | Co ³⁺ (o) | Co ²⁺ (o) | Co ²⁺ (t) | | |
| Co2p _{1/2} | Energie de liaison PP | 797,8 (±0,5) | 795,2 (±0,2) | 796,7 (±0,2) | 797,5 (±0,2) | 793,3 (±0,3) | |
| | Largeur à mi-hauteur | PP | 4,5 | 3 | 3,6 | 3,4 | 2,4 |
| | | SAT | 6,5 | | 4,5 | 5,5 | |
| | Ecart SAT-PP | 6,0 | | 6,5 | 6,1 | | |
| | I (SAT)/I (PP) (a) | 0,3 | | 0,9 | 0,9 | | |
| O1s | Energie de liaison O(I) | 531,8 (±0,2) | | 532,0 (±0,2) | 531,5 (±0,2) | 531,5 (±0,2) | |
| | Largeur à mi-hauteur O(I) | 2,8 | | 2,5 | 3,1 | 2,8 | |
| | Energie de liaison O(II) | 529,8 (±0,2) | | 530,1 (±0,2) | | | |
| | Largeur à mi-hauteur O(II) | 1,6 | | 1,7 | | | |
| | Ecart O(I) - O(II) | 2,0 | | 1,9 | | | |
| I(O(I))/I(O(II)) (b) | 1,0 | | 0,45 | | | | |
| Al2s | Energie de liaison | | | | 119,4 | 119,4 | |
| | Largeur à mi-hauteur | | | | 3,2 | 2,9 | |

(a) I (SAT)/I (PP) = aire du pic satellite/aire du pic principal

(b) I(O(I))/I(O(II)) = aire du pic oxygène (I)/aire du pic oxygène (II)



Toutes les énergies sont exprimées en Electron-Volt

Ce phénomène est confirmé par l'étude de l'oxyde Co_2O_3 (5) qui donne une position du pic $\text{Co}2p_{1/2}$ identique à celle des ions Co^{3+} pour l'oxyde Co_3O_4 (un décalage de référence a dû être effectué pour comparer les résultats de Jorgensen et Berthou (5) aux nôtres). On peut également comparer nos résultats avec ceux de Y. Okamoto et Coll. (6). Ils observent un déplacement chimique, par rapport au métal, pour l'ion Co^{2+} dans CoO de 3,1 eV et pour l'ion Co^{3+} dans Co_2O_3 de 1,6 eV. Nous trouvons respectivement 3,4 eV et 1,9 eV. Le léger écart, compatible avec les erreurs expérimentales, provient probablement de l'incertitude sur la position du pic du cobalt métallique.

2° - Interprétation :

- Dans un premier temps, on a supposé que l'influence du champ cristallin pouvait expliquer l'inversion constatée entre la position des pics Co^{2+} et Co^{3+} . Le calcul de l'énergie stabilisatrice, dont les formules et valeurs numériques utilisées sont rappelées dans le tableau II₆ (il est tenu compte de l'éclatement du niveau dû au champ cristallin, des répulsions électroniques et de l'interaction de configuration), a été fait en assimilant les ions O^{2-} à des molécules d'eau, ce sont des ligandes sensiblement équivalents dans la série spectrochimique.

Ce calcul nous conduit à un écart de 0,8 eV entre l'énergie de stabilisation de l'ion Co^{3+} et celle de Co^{2+} dans la structure Co_3O_4 . Même si cette variation d'énergie va dans le sens d'une diminution de l'énergie de liaison des électrons internes de l'ion Co^{3+} par rapport à celle de l'ion Co^{2+} , elle ne permet pas d'expliquer l'écart expérimental qui est de 2,3 eV. Le même phénomène est observé pour les deux sortes d'ions Co^{2+} : écart expérimental 0,8 eV, écart d'énergie de stabilisation \approx 0,3 eV. Cette théorie basée sur un modèle purement ionique n'est pas suffisante pour expliquer l'inversion du glissement chimique. Nous nous sommes donc préoccupés du degré de covalence des liaisons $\text{Co}^{3+} - \text{O}^{\ominus}$ et $\text{Co}^{2+} - \text{O}^{\ominus}$.

- On sait que l'ion Co^{3+} est nettement plus polarisant que l'ion Co^{2+} : ceci se traduit d'ailleurs par une diminution de la longueur de la liaison $\text{Co} - \text{O}$. Elle est de 1,89 Å pour $\text{Co}^{3+} - \text{O}^{\ominus}$, de 1,99 Å pour $\text{Co}^{2+} - \text{O}^{\ominus}$ dans Co_3O_4 et de 2,13 Å dans CoO où l'environnement de Co^{2+} est identique à celui de Co^{3+} dans Co_3O_4 .

T A B L E A U II 6-

| Ion | Configuration | Formule utilisée* (Référence (7) p. 182-183) | Valeur numérique (Référence (7) p. 307 & 324) | Résultat (en eV)** |
|----------------------|--|---|---|--------------------|
| Co ²⁺ (o) | d ⁷ 4T ₁ (t ₂ ⁵ e ²) | 7,5B - 3Dq - 1/2(225B ² + 100Dq ² + 180 DqB) ^{1/2} | Dq = 920 cm ⁻¹ B = 825 cm ⁻¹ | ≈ - 0,7 |
| Co ²⁺ (t) | d ⁷ = d ³ 4A ₂ (t ₂ ³) | - 12Dq | Dq = 700 cm ⁻¹ | ≈ - 1,0 |
| Co ²⁺ (o) | d ⁶ 1A ₁ t ₂ ⁶ | - 24Dq + 5B + 8C - 120B ² /10Dq | Dq = 2076 cm ⁻¹ B = 510 cm ⁻¹ C = 4260 cm ⁻¹ | ≈ - 1,8 |

* B et C : paramètres de Racah

Dq : éclatement des niveaux dû au champ cristallin

** Rappelons que 1 cm⁻¹ correspond à 1,2.10⁻⁴ eV



Cependant, la charge effective sur les différents cations de la structure spinelle est actuellement impossible à déterminer avec certitude, en particulier à partir de l'électronégativité des ions en présence. Toutefois, grâce aux valeurs du coefficient de Racah B (très sensible à la charge effective du cation, référence (7) p. 208), données pour les complexes du cobalt dont l'environnement est comparable à ceux des oxydes, on peut en déduire que la charge effective est en fait plus petite pour l'ion Co^{3+} que pour l'ion Co^{2+} .

$$q(\text{Co}^{3+})_{(o)} < q(\text{Co}^{2+})_{(t)} < q(\text{Co}^{2+})_{(o)} < 1$$

La conséquence immédiate que l'on puisse prévoir sur les spectres E.S.C.A. est l'ordre suivant des énergies de liaison :

$$E_1(\text{Co}^{3+})_{(o)} < E_1(\text{Co}^{2+})_{(t)} < E_1(\text{Co}^{2+})_{(o)}$$

Expérimentalement, nous vérifions bien la première inégalité. Cependant, il apparaît une contradiction avec l'inégalité (2). Ce point sera discuté plus loin.

Evocons maintenant la présence des deux pics d'oxygène O(I) et O(II) sur Co_3O_4 et sur CoO , alors que CoAl_2O_4 n'en possède qu'un seul, à la même position que celui de l'alumine (figure II₂₂). Le problème posé est d'attribuer ces pics O(I) et O(II) à des espèces bien déterminées. Nous allons tenter de justifier l'hypothèse selon laquelle le pic O(I) correspond à l'oxygène de la phase Co_3O_4 et O(II) à celui de la phase CoO .

L'effet polarisant de l'ion Co^{3+} diminue la charge négative effective sur les ions oxygène. Dans ces conditions, l'énergie de liaison des électrons internes de l'oxygène est augmentée, ce qu'on observe expérimentalement :

$$E_1 \text{ O(I)}_{\{\text{Co}_3\text{O}_4\}} > E_1 \text{ O(II)}_{\{\text{CoO}\}}$$

Ce pic O(I) correspond d'ailleurs à l'unique pic observé sur CoAl_2O_4 et Al_2O_3 , oxydes totalement irréductibles. On peut donc dire que le pouvoir polarisant des ions Al^{3+} est tout à fait semblable à celui des ions Co^{3+} . L'oxyde CoO , de nature plus ionique que l'oxyde Co_3O_4 , présente un oxygène O(II) vers les énergies de liaison plus faibles que Co_3O_4 . Le pic O(I) subsiste

toutefois avec une faible intensité, sa présence est liée à quelques ions Co^{3+} non encore réduits et qui confèrent à cet oxyde son caractère semiconducteur de type p. Dans le cas de l'oxyde de cobalt CoO sous forme de monocristal proche de la stoechiométrie, on n'observe pratiquement qu'un seul pic d'oxygène (8) : $\text{O(II)} + \epsilon \text{O(I)}$. Il est possible également que les ions oxygène fortement chimisorbés O_2^- , $\text{O}_2^=$, O^- ou OH^- perturbent le spectre expérimental de ces oxydes (9), mais ils peuvent difficilement expliquer la forte intensité des deux pics O(I) et O(II) dans Co_3O_4 .

Pour expliquer l'inversion $(\text{Co}^{3+})_{(t)} - (\text{Co}^{2+})_{(o)}$, il faut admettre que la liaison $\text{Co}^{2+}_{(t)} - \text{O}^-$ a un caractère ionique plus marqué, autrement dit que $q_{\text{Co}^{2+}_{(t)}} > q_{\text{Co}^{2+}_{(o)}}$. Cependant, cet effet affecte très peu le spectre de l'oxygène : dans CoAl_2O_4 on ne voit qu'un seul oxygène. Cela provient du fait que quatre oxygène participent aux liaisons avec le cobalt $\text{Co}^{2+}_{(t)}$. Par conséquent, la charge résultante sur les ions oxygène sera très peu modifiée par une variation de charge effective sur l'ion $\text{Co}^{2+}_{(o)}$.

e) Conclusions :

L'observation et la discussion des phénomènes suivants :

- Le glissement chimique pour les cations Co^{2+} et Co^{3+} est fonction de la charge effective portée par ces ions. Celle-ci est variable selon l'environnement tétraédrique ou octaédrique.

- Le (ou les) pic satellite adjacent au pic principal est représentatif des propriétés magnétiques des ions étudiés.

- Deux pics d'oxygène O(I) et O(II) sont présents sur l'oxyde Co_3O_4 facilement réductible,

conduisent à utiliser le concept de polarisation des liaisons cation métallique-oxygène pour décrire les oxydes de cobalt non supportés.

L'ensemble des résultats obtenus au cours de ce paragraphe sera utilisé pour étudier le système $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$.

B - ETUDE DES OXYDES DE COBALT DEPOSES SUR ALUMINE -

a) Catalyseurs sous forme oxydée :

Le présent paragraphe traite de l'étude des catalyseurs $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ sous forme oxydée et n'ayant pas été soumis à une atmosphère réductrice avant l'analyse E.S.C.A.. Ce point est important comme nous le verrons par la suite.

1° - Résultats :

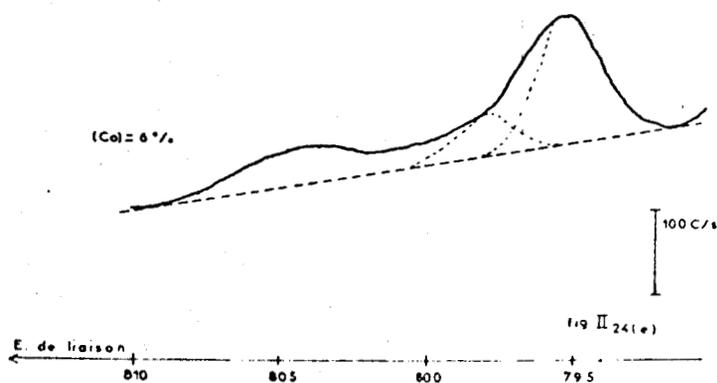
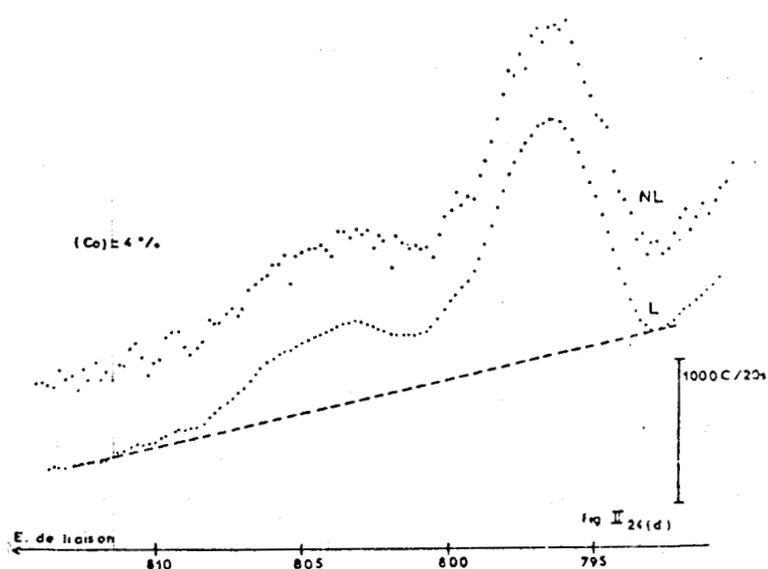
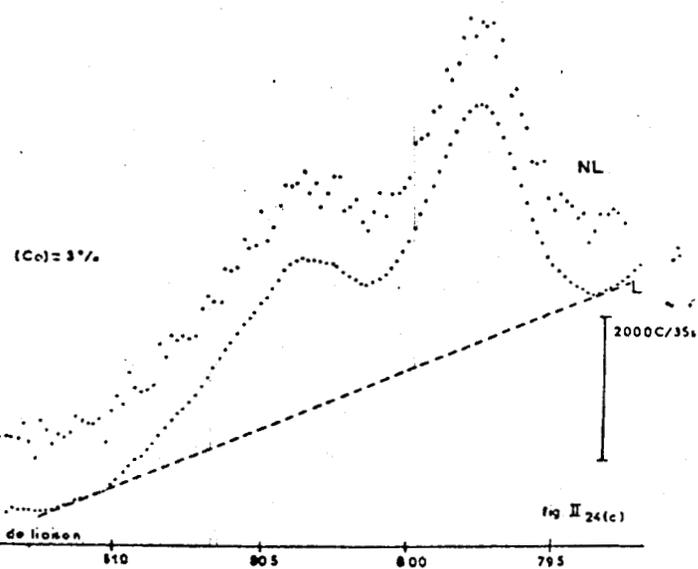
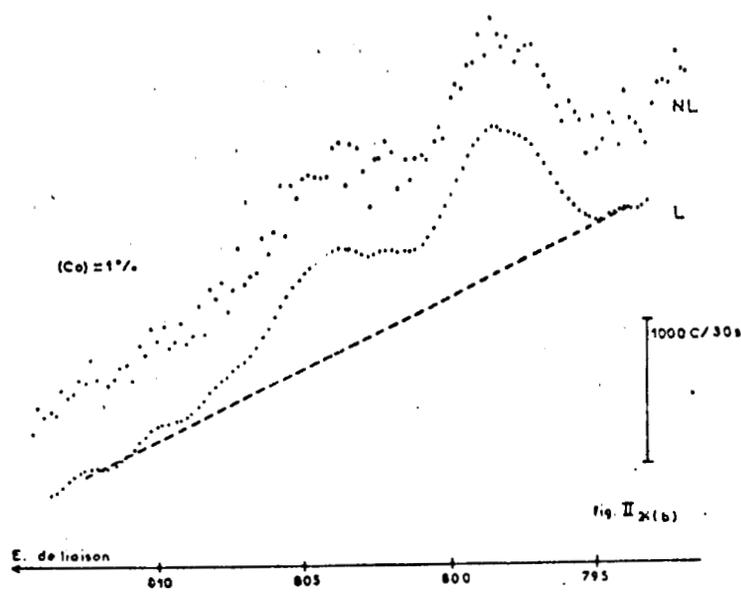
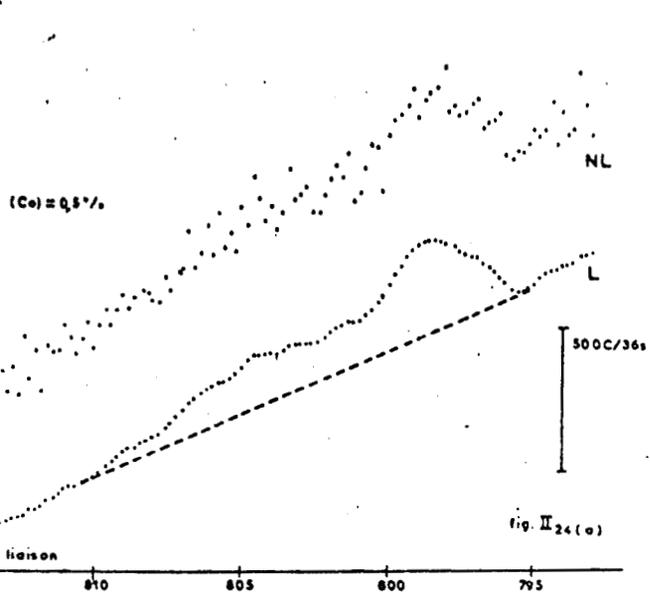
a) Spectres obtenus entre la température ambiante et 100°C :

Les spectres de la figure II₂₄ (a-e) montrent les raies observées pour des échantillons dont la teneur en cobalt est comprise entre 0 et 6% en poids, maintenus entre la température ambiante et 100°C pendant quelques heures, dans la chambre d'analyse du spectromètre, sous 10^{-8} torrs environ. Ils représentent le niveau $2p_{1/2}$ du cobalt. Nous constatons que le pic satellite adjacent au pic principal est d'intensité importante lorsque la teneur en cobalt est faible. Elle diminue considérablement dès que la teneur en cobalt atteint 4%.

Remarque : Les spectres sont obtenus, sauf pour l'échantillon à 6% en cobalt, après accumulation. Nous présentons, pour confirmer la fiabilité du lissage, dont la procédure a été décrite au chapitre I de cette seconde partie, les spectres accumulés avant lissage et les spectres lissés.

Le tableau II₇ rassemble les énergies de liaison calculées et les largeurs à mi-hauteur, exprimées en eV, du niveau $2p_{1/2}$ du cobalt. Signalons que les positions des niveaux électroniques de l'aluminium et de l'oxygène restent constantes quel que soit l'échantillon. Elles correspondent à celle de l'alumine pure, à savoir $119,4(\pm 0,2)$ eV pour l'énergie de liaison du niveau 2s de l'aluminium et $531,5(\pm 0,2)$ eV pour le niveau 1s de l'oxygène.

Il est à remarquer que seul le spectre de l'échantillon dont la teneur en cobalt est de 6% peut être décomposé, sans ambiguïté, en deux composantes séparées de 2,5 eV. Pour l'échantillon à 4% en cobalt, nous avons signalé le maximum apparent mais le pic est plus large que ceux observés pour les échantillons de teneur plus faible en cobalt.



Echantillons Co-Al₂O₃ non réduits



T A B L E A U II₇₋

| C O B A L T | | |
|------------------------|---|---|
| Teneur (% en poids) | Co ^{2p} _{1/2} Energie de liaison et largeur à mi-hauteur | |
| 0,5 | 798,4 (±0,4) | 4 |
| 1,0 | 798,1 (±0,3) | 4 |
| 3,0 | 797,7 (±0,3) | 4 |
| 4,0 | 796,4 (±0,3) | 5 |
| 6,0 | 795,5 (±0,3) | 4 |
| | 798,0 (±0,3) | |



β) Réduction et oxydation des échantillons "in situ" :

Le cycle de réduction et d'oxydation des échantillons laissés dans la chambre du spectromètre comporte les étapes suivantes :

- Elévation de la température jusqu'à 400°C pendant quelques heures sous vide. Ce traitement est suffisamment réducteur, comme le prouvent nos résultats sur la réduction de Co_3O_4 non supporté en CoO .
- La réoxydation s'effectue à 300°C sous faible pression partielle d'oxygène, suivie d'une diminution progressive de la température jusqu'à l'ambiante.

Ce cycle a pour effet principal de modifier réversiblement l'amplitude relative du pic satellite. Un exemple en est donné dans la figure II₂₅ pour l'échantillon à 4% en cobalt. La comparaison doit être faite avec la figure II₂₄ (d). Ce phénomène est globalement représenté sur la figure II₂₆ qui rappelle également les valeurs du rapport $I_{\text{SAT}}/I_{\text{PP}}$ (aire du pic satellite/aire du pic principal) précédemment obtenues pour les oxydes purs Co_3O_4 , CoO ou CoAl_2O_4 . Il apparaît une transition située entre 3 et 4% en poids de cobalt déposé. Pour les faibles teneurs, l'oxyde supporté semble se comporter comme CoO ou CoAl_2O_4 ; pour les teneurs plus importantes, le comportement se rapproche davantage de celui de Co_3O_4 . Pour les échantillons réduits à 400°C, l'énergie de liaison du niveau $2p_{1/2}$ du cobalt est égale à 796,7(±0,3 eV) pour l'échantillon à 6% de cobalt et pour les échantillons de teneurs inférieures à 4%, l'énergie de liaison reste située à 798 eV. Cependant, pour ces échantillons de faible teneur en cobalt, des complications apparaissent dès que le traitement dépasse quelques heures. Nous développerons ce point à la fin de ce chapitre.

γ) Evolution du paramètre R_{Co} :

Comme dans le cas du système $\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$, nous utiliserons, pour étudier le recouvrement de l'alumine par le cobalt, le rapport R_{Co} défini de la façon suivante :

$$R_{\text{Co}} = \frac{I_{\text{Co}}}{I_{\text{Al}}} = \frac{I_{\text{PP}}^{\text{Co}2p_{1/2}} + I_{\text{SAT}}^{\text{Co}2p_{1/2}}}{I_{\text{Al}2s}}$$

(Co) = 4%
échantillon à 400°C
sous vide

NL

L



fig. II 25

← E. de liaison

810

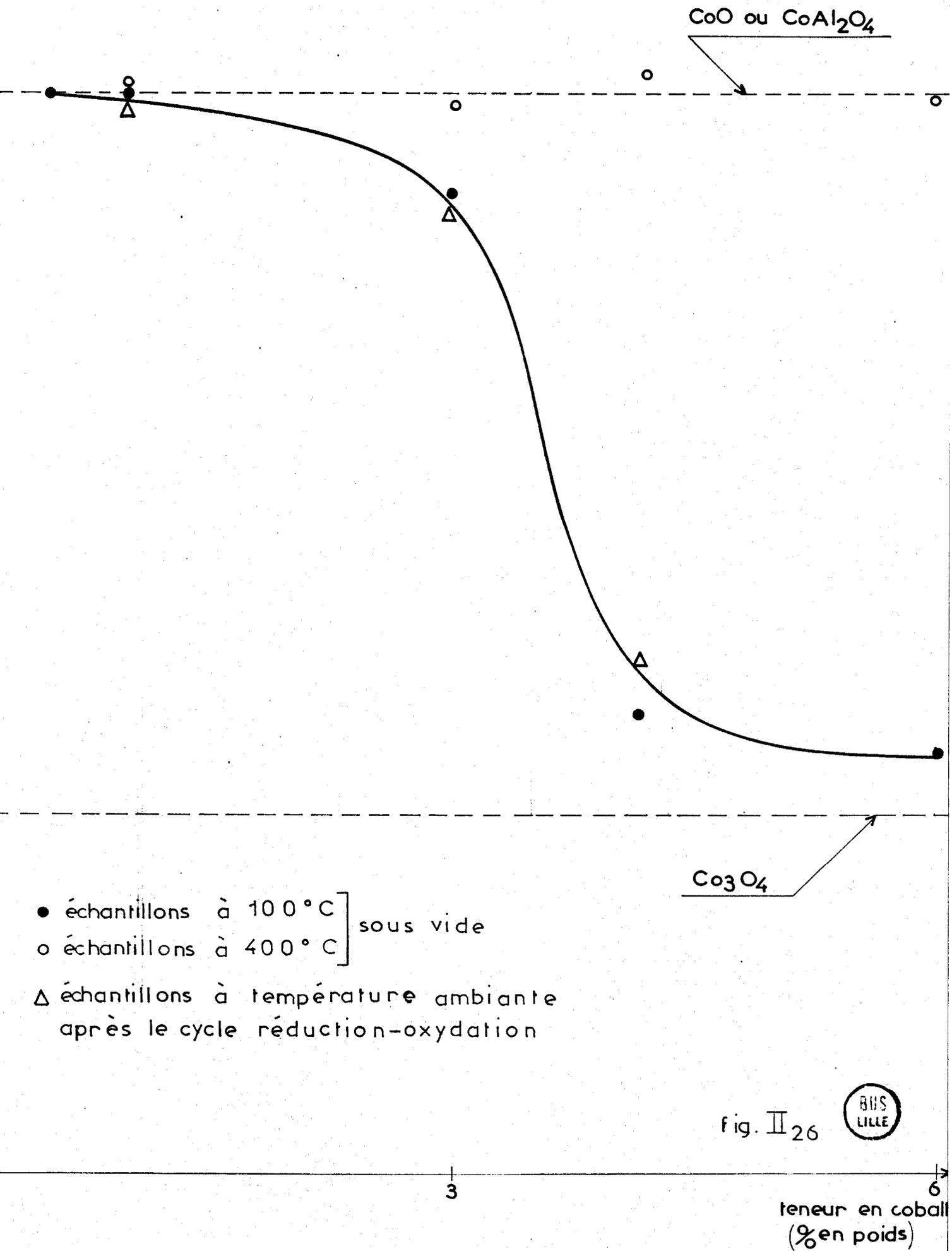
805

800

795



$\frac{(\text{SAT})}{(\text{PP})}$



Dans le cas où le cobalt présente un pic satellite, il nous faut, pour apprécier la réponse photoélectronique de cet élément, additionner l'aire du pic principal (I_{PP}) et celle du pic satellite (I_{SAT}). Le dénominateur représente l'aire du pic 2s de l'aluminium. La figure II₂₇ présente l'évolution de cette expression en fonction du rapport entre le nombre d'atomes de cobalt déposés et le nombre d'atomes d'aluminium par unité de masse du support. La courbe obtenue est tout à fait semblable à la figure II₁₇ du chapitre précédent qui représentait R_{Mo} en fonction de la teneur en molybdène. Cependant, l'abscisse de la rupture de pente est plus grande pour le molybdène que pour le cobalt.

2° - Discussion des résultats :

L'examen simultané des figures II₂₆ et II₂₇ représentant, en fonction de la teneur en cobalt, respectivement le rapport I_{SAT}/I_{PP} et la réponse photoélectronique R_{Co} et le tableau II₇ résumant les valeurs de toutes les énergies de liaison, permet de montrer que l'état chimique du cobalt sur support varie en fonction de la quantité de métal déposé. Schématiquement, deux comportements extrêmes apparaissent correspondant l'un aux faibles teneurs en cobalt et l'autre aux fortes teneurs. La discussion qui suit traitera consécutivement ces deux états.

a) Recouvrement de l'alumine en monocouche :

L'aire occupée, par un atome de cobalt lorsque survient la rupture de pente dans la courbe de la figure II₂₇, a une valeur comprise entre 33 et 50 Å². Il est donc raisonnable de supposer, pour les faibles concentrations (<3% en cobalt), que le recouvrement se fait en monocouche. Par un raisonnement similaire à celui que nous avons tenu lors du recouvrement du molybdène sur l'alumine (chapitre II de cette partie), nous pouvons considérer que l'intensité de la raie correspondant au niveau 2p_{1/2} du cobalt est proportionnelle au recouvrement de l'alumine par le cobalt, puisque celui-ci pourra émettre sans perturbation. On peut toujours considérer I_{Al2s} comme un facteur de normalisation. En effet, le degré d'occultation de l'aluminium par les atomes de cobalt disposés en monocouche et distants au minimum de 10 Å sera très faible. R_{Co} est donc bien, pour les faibles teneurs en cobalt, proportionnel au recouvrement. Pour ces échantillons, la valeur de l'énergie de liaison du niveau 2p_{1/2} (797,7 à 798,4 eV) est très proche de celle de l'ion Co²⁺ en site tétraédrique, soit dans CoAl₂O₄ (797,5 eV), soit dans Co₃O₄ (797,8 eV). Mais le cobalt déposé

Co ($\times 10^3$)

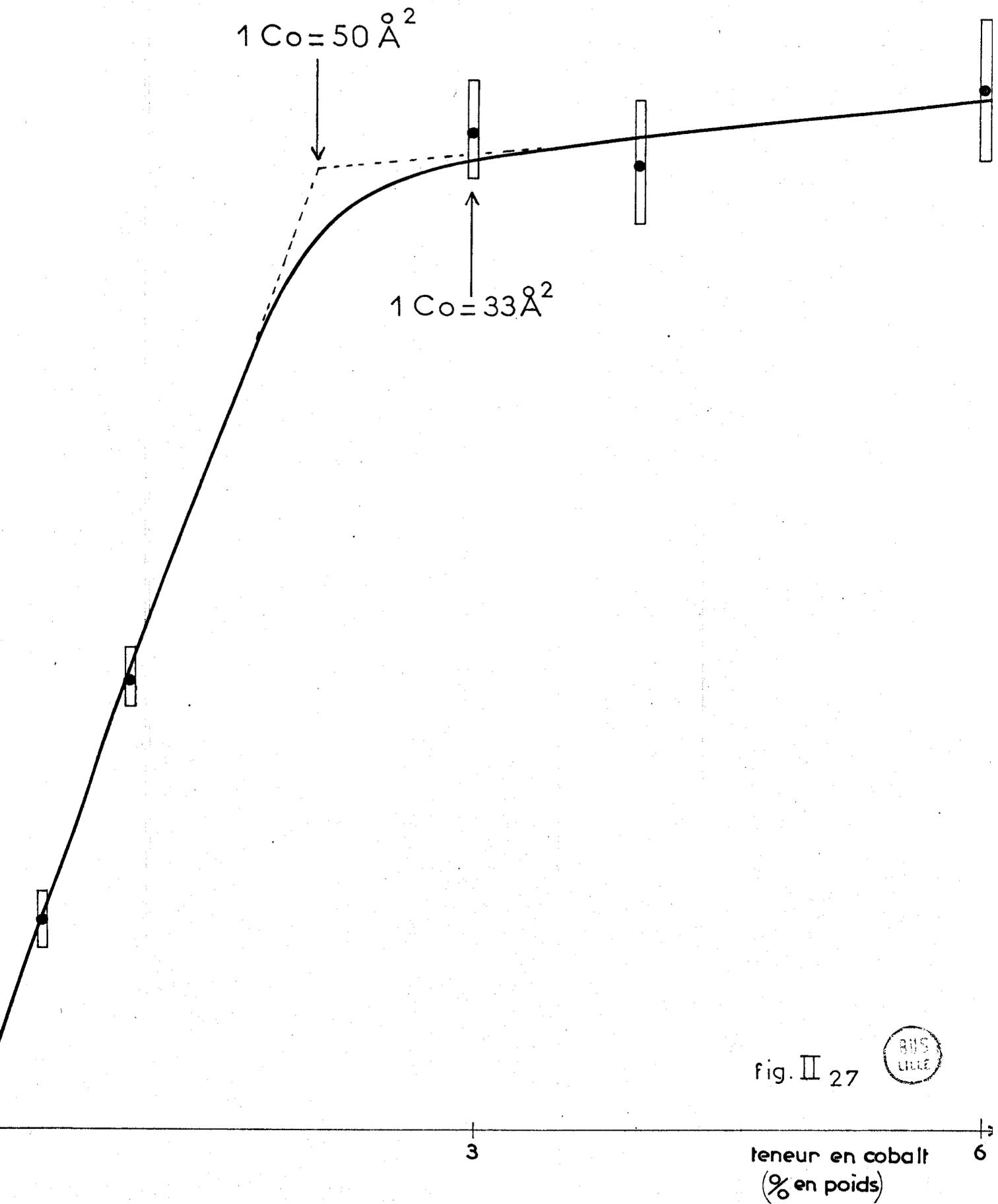


fig. II 27



ne peut pas être dans une structure de type Co_3O_4 puisque le pic principal est symétrique et, d'autre part, parce que l'intensité du pic satellite est proche de celle de CoAl_2O_4 . On confirme donc, par E.S.C.A., l'existence d'ions Co^{2+} tétracoordonnés à la surface de l'alumine. D'autres auteurs l'avaient d'ailleurs déjà affirmé (10) (11) (12) (13) (14) (15). Mais notre travail apporte une précision supplémentaire : on n'a les ions $\text{Co}^{2+}_{(t)}$ que lorsque la teneur en cobalt est suffisamment faible pour que le recouvrement de l'alumine puisse se faire en monocouche.

Remarque : Si on suppose une structure moyenne CoAl_2O_4 à la surface de l'alumine, on peut calculer l'aire occupée par un ion $\text{Co}^{2+}_{(t)}$. En prenant un schéma de surface semblable à celui de Co_3O_4 (chapitre II, 1ère partie), dans lequel on a remplacé les ions Co^{3+} par des ions Al^{3+} , on constate que pour une aire de $(a_0)^2$ on a deux ions $\text{Co}^{2+}_{(t)}$. Le paramètre a_0 de la maille de CoAl_2O_4 étant de 8,1 Å, il en résulte que dans ces conditions un ion $\text{Co}^{2+}_{(t)}$ occupe 32 Å², valeur compatible avec celle observée expérimentalement au moment de la rupture de pente. Il s'agit d'une simple remarque et non d'une démonstration de la présence d'une phase CoAl_2O_4 en surface.

β) Formation et répartition sur l'alumine de la phase Co_3O_4 :

Pour les teneurs en cobalt plus élevées, l'intensité relative du satellite et les énergies de liaison mesurées permettent de montrer la présence d'ions $\text{Co}^{2+}_{(t)}$ et $\text{Co}^{3+}_{(o)}$. La formation de l'oxyde Co_3O_4 en un réseau tridimensionnel est donc envisageable. Mais avant de discuter les conditions de sa formation, il nous faut évoquer un autre travail qui a également pour but de caractériser, par spectroscopie photoélectronique, des catalyseurs à base de cobalt déposé sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 ou La_2O_3 (6). Okamoto et Coll. estiment, en premier lieu et contrairement à nous, que la mesure de l'énergie de liaison n'est pas en soi significative quand il s'agit de l'élément cobalt. Ils trouvent en effet les mêmes valeurs pour Co_2O_3 et pour Co_3O_4 . Ceci est probablement dû à une réduction partielle du Co_2O_3 en surface. Les paramètres essentiellement utilisés sont donc la présence éventuelle d'un pic satellite de type "shake-up" et l'écart énergétique du dédoublement spin-orbite du niveau 2p. En effet, cet écart ΔE entre les deux composantes $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$ est de 15 eV pour les composés diamagnétiques et de 16 eV pour les composés paramagnétiques. S'appuyant sur ces critères, ces auteurs concluent à la présence d'ions Co^{2+} et Co^{3+} sur les catalyseurs

(5 et 10% de cobalt) ayant l'alumine comme support. Une calcination modérée (500°C) donne une répartition de 50% de Co^{2+} et de 50% de Co^{3+} . A plus haute température (1000°C), il y a davantage d'ions Co^{3+} . En conclusion, la surface serait donc un mélange d'oxydes Co_2O_3 et CoAl_2O_4 . Cette étude et nos résultats présentent un certain accord en ce qui concerne la présence d'ions Co^{2+} (t) et Co^{3+} (o). Mais nous pensons qu'il s'agit plutôt de la structure Co_3O_4 puisque tous les paramètres correspondent : énergie de liaison, amplitude du pic satellite et réductibilité sous vide à 400°C (in situ) pour donner CoO .

Le problème se pose dès lors de définir les conditions de formation et la répartition de la phase Co_3O_4 sur l'alumine, quand la teneur en cobalt est supérieure ou égale à 3%. Il nous faut en particulier rendre compte de la faible pente observée sur la courbe $R_{\text{Co}} = f(\{\text{Co}\})$ (figure II₂₇).

On peut, a priori, imaginer que la phase Co_3O_4 n'apparaît que lorsque l'occupation en monocouche des sites tétraédriques de l'alumine par les ions Co^{2+} est terminée. Deux cas de figure peuvent apparaître :

* Formation progressive, sur toute la surface du support, d'une couche de Co_3O_4 . Nous avons déjà envisagé cette possibilité lors de la discussion des résultats gravimétriques concernant le système $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$. Un schéma de structure de l'oxyde Co_3O_4 en couche avait d'ailleurs été présenté (figure I₂ du chapitre II de la 1ère partie). Pour former Co_3O_4 de cette façon, il faut ajouter, par ion Co^{2+} (t) déjà déposé, deux atomes de cobalt qui occuperont les sites tétraédriques. On peut donc prévoir que la monocouche serait atteinte par formation d'une telle phase lorsque $\{\text{Co}\} = 9\%$. Cette hypothèse n'est pas conforme avec l'évolution de R_{Co} qui se stabilise entre 3 et 6% en cobalt. Une formation continue et dense de l'oxyde Co_3O_4 en monocouche sur l'alumine doit diminuer sensiblement la réponse photoélectronique I_{Al} de l'aluminium sous-jacent et, par conséquent, faire croître de façon appréciable R_{Co} . Il faut donc envisager une autre hypothèse.

* Formation, en des sites de nucléation privilégiés, de gros amas d'oxyde de cobalt Co_3O_4 . En effet, la faible pente observée sur R_{Co} indique qu'une partie importante du cobalt ajouté n'est pas visible. Les amas d'oxyde doivent donc être assez volumineux. Une hypothèse similaire avait été formulée, au chapitre précédent, lors de l'exploitation de la réponse photoélectronique R_{Mo} en fonction de la teneur en molybdène. Pour le système $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ nous pouvons exploiter davantage cette idée parce que le spectre photoélectronique du niveau $2p_{1/2}$ du cobalt fournit une information plus riche à cause de la présence du pic satellite. Pour les différents échantillons analysés, nous connaissons le rapport $I_{\text{SAT}}/I_{\text{PP}}$ (figure II₂₆). Nous pouvons, avec ces résultats, cal-

euler la façon dont se répartit le cobalt, soit sous forme d'ions $\text{Co}^{2+}_{(t)}$ localisé, soit sous la forme de la phase oxyde Co_3O_4 . Pour ces espèces prises séparément, on connaît le rapport $I_{\text{SAT}}/I_{\text{PP}}$:

$$I_{\text{SAT}}/I_{\text{PP}} (\text{Co}_3\text{O}_4) = 0,3$$

$$I_{\text{SAT}}/I_{\text{PP}} (\text{Co}^{2+}_{(t)}) = 0,9$$

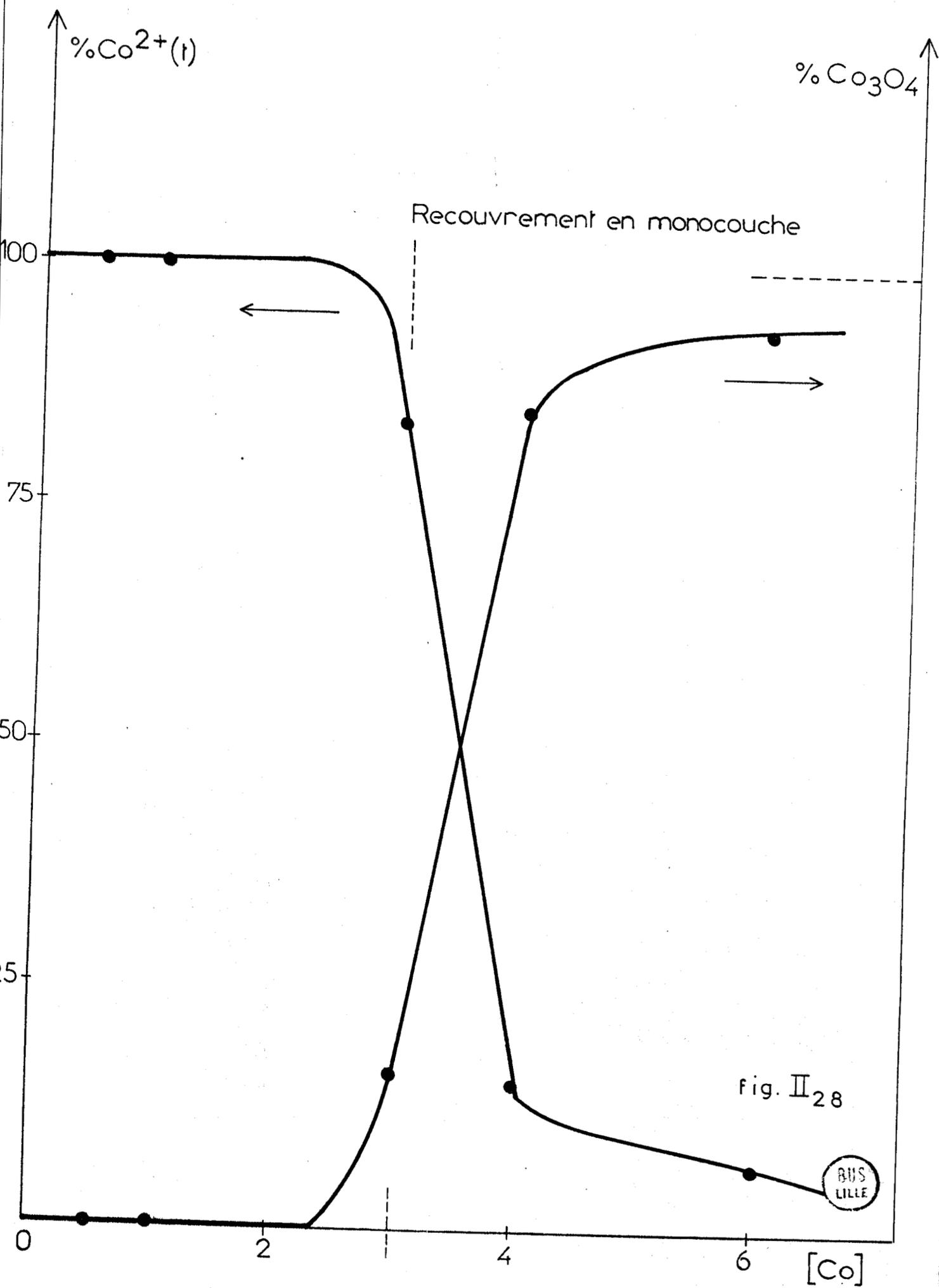
Les résultats obtenus sont représentés sur la figure II₂₈.

Nous constatons que la formation de l'oxyde Co_3O_4 se fait au détriment des ions $\text{Co}^{2+}_{(t)}$ préexistants. Même au recouvrement en monocouche supposée complète, il y a déjà formation de l'oxyde Co_3O_4 . Pour expliquer ce phénomène, il nous faut rappeler brièvement les conditions de préparation des échantillons : l'alumine est mise en suspension dans 200 cc d'une solution plus ou moins concentrée de nitrate de cobalt, puis l'eau est progressivement éliminée par évaporation. Lorsque la solution est faiblement concentrée en cobalt, il y a suffisamment de sites tétraédriques sur l'alumine pour que l'adsorption spécifique ait lieu.

L'évaporation de l'eau et la calcination sous oxygène ultérieure ne changent en rien à la situation. On trouve bien, à l'état oxydé, le cobalt déposé sous forme d'ions $\text{Co}^{2+}_{(t)}$. Lorsque la solution est plus fortement concentrée, il n'y a plus suffisamment de sites d'adsorption spécifique sur l'alumine et dans ce cas, lors de l'évaporation de l'eau, les ions Co^{2+} non adsorbés se déposent de façon aléatoire sur le support. La calcination sous oxygène qui suit, provoque une restructuration de la surface. Si des amas d'oxyde de cobalt Co_3O_4 se forment au détriment des ions Co^{2+} localisés, c'est que l'énergie mise en jeu permet de rompre les différentes liaisons $\text{Co}^{2+} - \square_{(t)}$ au profit de cristallites d'oxydes Co_3O_4 mieux stabilisés thermodynamiquement.

Compte tenu de ces derniers résultats, nous sommes en mesure maintenant d'évaluer la répartition et la taille des cristallites d'oxyde Co_3O_4 . Développons le calcul pour un échantillon dont la teneur totale en cobalt est de 4% et pour lequel la composition à la surface du support se répartit de la façon suivante:

- 16% du cobalt total en $\text{Co}^{2+}_{(t)}$ soit $4 \times 0,16 = 0,64 \%$
- 84% du cobalt total en Co_3O_4 soit $4 \times 0,84 = 3,36 \%$



Pour une teneur de 1% en cobalt, réparti en monocouche sous forme d'ion $\text{Co}^{2+}_{(t)}$, la réponse photoélectronique du cobalt $R_{\text{Co}}\{\text{Co}^{2+}_{(t)}\}$ est égale à $1,8 \cdot 10^{-2}$. Pour l'échantillon à 4%, la participation des 0,64% d'ions $\text{Co}^{2+}_{(t)}$ à la réponse photoélectronique est donc de : $0,64 \times 1,8 \cdot 10^{-2}$.

La différence entre la réponse photoélectronique globale de l'échantillon $R_{\text{Co}}\{\text{expé.}\}$ et celle calculée ci-dessus provenant des ions $\text{Co}^{2+}_{(t)}$ correspond aux 3,36% du cobalt faisant partie de la phase Co_3O_4 .

$$R_{\text{Co}}\{\text{Co}_3\text{O}_4\} = R_{\text{Co}}\{\text{expé.}\} - R_{\text{Co}}\{\text{Co}^{2+}_{(t)}\}$$

or $R_{\text{Co}}\{\text{expé.}\} = 4 \cdot 10^{-2}$ pour l'échantillon à 4%

donc $R_{\text{Co}}\{\text{Co}_3\text{O}_4\} = 4 \cdot 10^{-2} - 0,64 \times 1,8 \cdot 10^{-2} = 2,85 \cdot 10^{-2}$

Par comparaison, si l'on considère que tous les atomes de cobalt de Co_3O_4 (3,36%) peuvent émettre les photoélectrons sans perte inélastique, on aurait la réponse photoélectronique fictive $R'_{\text{Co}}\{\text{Co}_3\text{O}_4\}$:

$$R'_{\text{Co}}\{\text{Co}_3\text{O}_4\} = 1,8 \cdot 10^{-2} \times 3,36 = 6,05 \cdot 10^{-2}$$

Comme $R_{\text{Co}}\{\text{Co}_3\text{O}_4\}$ est différent de $R'_{\text{Co}}\{\text{Co}_3\text{O}_4\}$, il n'est détecté qu'un certain pourcentage de cobalt égal à :

$$\frac{R_{\text{Co}}\{\text{Co}_3\text{O}_4\}}{R'_{\text{Co}}\{\text{Co}_3\text{O}_4\}} \times 100 = \frac{2,85 \cdot 10^{-2}}{6,05 \cdot 10^{-2}} \times 100 = 47\%$$

Si l'on considère des amas d'épaisseur moyenne égale à n couches d'oxyde et compte tenu du fait que l'analyse E.S.C.A. ne permet de détecter en moyenne que les 4 dernières couches, on peut écrire :

$$\frac{4}{n} = 0,47 \rightarrow n \approx 8,5$$

Un calcul analogue effectué pour l'échantillon contenant 6% en cobalt nous donne les résultats suivants :

% de cobalt détecté : 34%

$n \approx 12$

Si nous admettons qu'il y a N cristallites ayant tous la forme d'une demi-sphère, nous pouvons calculer dans chacun des cas :

* le diamètre moyen des cristallites d ; $d = 2n a_0$
 a_0 = épaisseur d'une couche,

* le volume moyen des cristallites V ; $V = \frac{1}{2} \frac{4\pi}{3} \left(\frac{d}{2}\right)^3$,

* le nombre moyen d'atome de cobalt par cristallite p , sachant que dans la structure Co_3O_4 , un atome de cobalt occupe un volume moyen de 21 \AA^3 ,

* le nombre total de cristallites N ,

* l'aire réellement occupée par les N cristallites A' ; rappelons que l'aire A du support est de $100 \text{ m}^2/\text{g}$. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau II₈ et concernent 1g d'échantillon.

Ces valeurs sont évidemment des moyennes. Néanmoins, il apparaît nettement que l'augmentation de la teneur en cobalt permet un grossissement de ces cristallites plutôt qu'une augmentation de leur nombre. L'aire occupée sur le support reste inférieure à 10% et par conséquent, malgré ces teneurs assez élevées en cobalt, on peut considérer que I_{A1} ne variera pas de façon appréciable.

Remarque : Védrine a montré que les tailles des cristallites d'oxyde de nickel déposé sur support calculées à partir de résultats E.S.C.A. (16), sont comparables aux résultats obtenus par microscopie électronique. Il n'en est pas moins vrai que cette détermination obtenue par les spectres photoélectroniques ne donne en fait qu'une évaluation moyenne de la taille des cristallites et n'est pas aussi élaborée que la microscopie électronique qui précise également l'hétérogénéité et la répartition de ces cristallites superficiels.

γ) Comparaison avec les mesures de thermogravimétrie :

La discussion précédente, ne s'intéressant qu'à des échantillons sous forme oxydée, nous a montré que l'état chimique du cobalt était variable avec la quantité de métal déposé. Aux faibles teneurs, tant que la monocouche n'est pas saturée, le cobalt, sous forme d'ion Co^{2+} , reste localisé dans les sites tétraédriques de la surface du support. Aux teneurs plus élevées, des cristallites d'oxyde Co_3O_4 se forment au détriment des ions Co^{2+} (t). Il est

TABLEAU II₈

| Teneur totale en cobalt | < 3% | 4% | 6% |
|-----------------------------------|---|-----------------------|----------------------|
| Diamètre d (Å) | Occupation des sites tétraédriques superficiels de Al ₂ O ₃ par les ions Co ²⁺ | 34 | 48 |
| Volume V (Å) ³ | | 10.300 | 29.000 |
| Nombre d'atomes de cobalt p | | 490 | 1.370 |
| Nombre de cristallites N | | 0,69.10 ¹⁸ | 0,4.10 ¹⁸ |
| Aire occupée A' (m ²) | | 6,3 | 7,3 |
| (A'/A) x 100 | | 6,3 | 7,3 |



maintenant souhaitable de comparer les éléments de cette discussion fondée sur des résultats photoélectroniques avec les conclusions émises lors de la première partie (chapitre II) sur l'état chimique du cobalt déterminé par les mesures de gravimétrie. Il avait été montré que le système à l'état oxydé correspondait à la stoechiométrie $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$, quelle que soit la teneur en cobalt comprise entre 0 et 5%. Pour les teneurs supérieures à 3%, il y a un parfait accord entre les deux méthodes, mais ~~T. A. B. L. E. A. U. II~~ il s'agit d'expliquer, existe pour les échantillons à faible teneur. Rappelons que, dans le processus de gravimétrie, l'échantillon subit intermédiairement un traitement réducteur ($\text{H}_2 - T^\circ > 450^\circ\text{C}$) qui conduit à l'état $\text{Co}^0\text{-Al}_2\text{O}_3$. C'est donc à ce niveau qu'il faut chercher l'origine de cette divergence.

Si l'on considère que la mesure E.S.C.A. est réellement représentative de l'échantillon avant réduction, les ions Co^{2+} sont déposés en sites tétraédriques. Si le cobalt métallique formé reste localisé en ces sites tétraédriques, l'oxydation postérieure, qui consomme globalement 4/3 d'atome d'oxygène par atome de cobalt conduirait à une répartition des degrés d'oxydation du cobalt très artificielle et probablement erronée : 33% Co^{2+} (t) et 66% Co^{3+} (t). Cette première hypothèse est donc très peu probable. Il faut donc envisager l'autre possibilité. Le cobalt réduit peut, lorsqu'il est à l'état métallique, migrer à la surface de l'alumine et former des amas dont les propriétés deviendraient différentes. Par oxydation, on aurait la possibilité de former la phase Co_3O_4 . Cette hypothèse permettrait de réconcilier les résultats divergents obtenus pour les faibles teneurs en cobalt. Pour la confirmer, nous nous proposons d'étudier par E.S.C.A. les échantillons réduits sous hydrogène.

b) Catalyseurs réduits par l'hydrogène :

1° - Résultats :

Afin d'analyser les échantillons à l'état réduit, le processus opératoire, généralement adopté, est quelque peu modifié. En effet, afin d'éviter un séjour prolongé à l'air plus ou moins humide qui réoxyderait complètement les échantillons réduits, nous avons installé une boîte à gants (balayée pendant quelques heures avant le transfert par un courant d'azote (U)), entre le sas d'introduction de la sonde porte-échantillon et le réacteur en acier inox. Les échantillons, déposés en couche mince sur une feuille d'or, sont placés au bout d'un manchon en acier inox et introduit dans le réacteur. Le traitement réducteur s'effectue sous hydrogène à 600°C pendant 12 heures environ. Après le refroidissement sous H_2 , on procède au transfert vers la chambre d'analyse du spectromètre.

L'analyse E.S.C.A. s'effectue dans les conditions habituelles, l'échantillon étant maintenu à 100°C.

La figure II₂₉ (a-b) présente les spectres caractéristique (accumulés, accumulés et lissés avec ou sans déconvolution) obtenus avec le niveau 2p_{1/2} du cobalt. Deux points retiennent notre attention et mériteront discussion : le pic principal du cobalt est plus compliqué ; il s'agira donc d'identifier les espèces présentes. D'autre part, l'aire des pics est beaucoup plus faible.

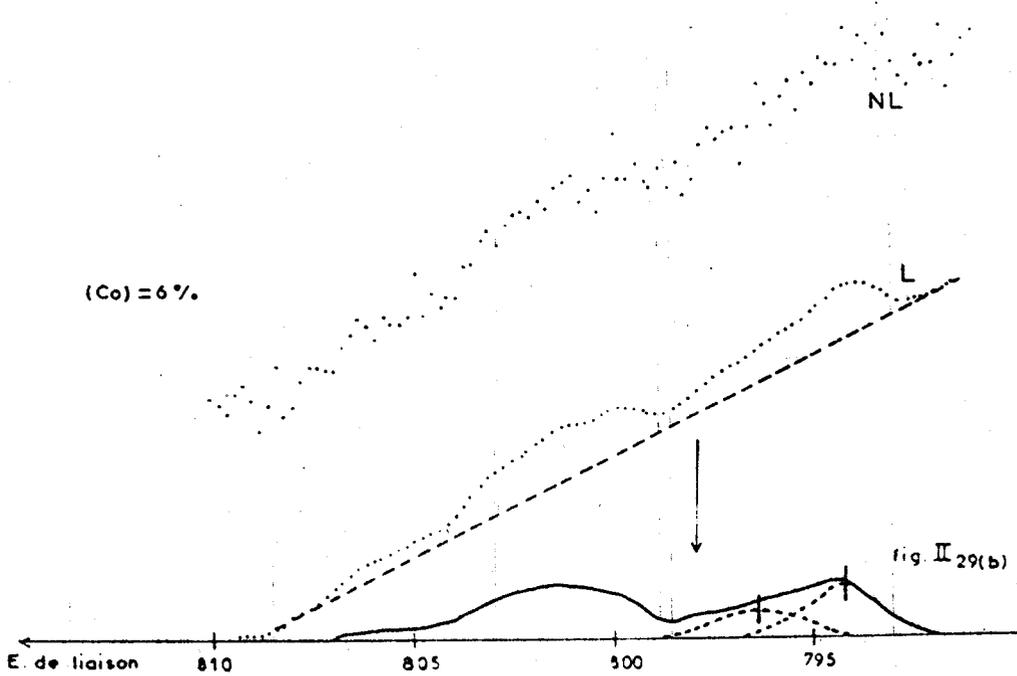
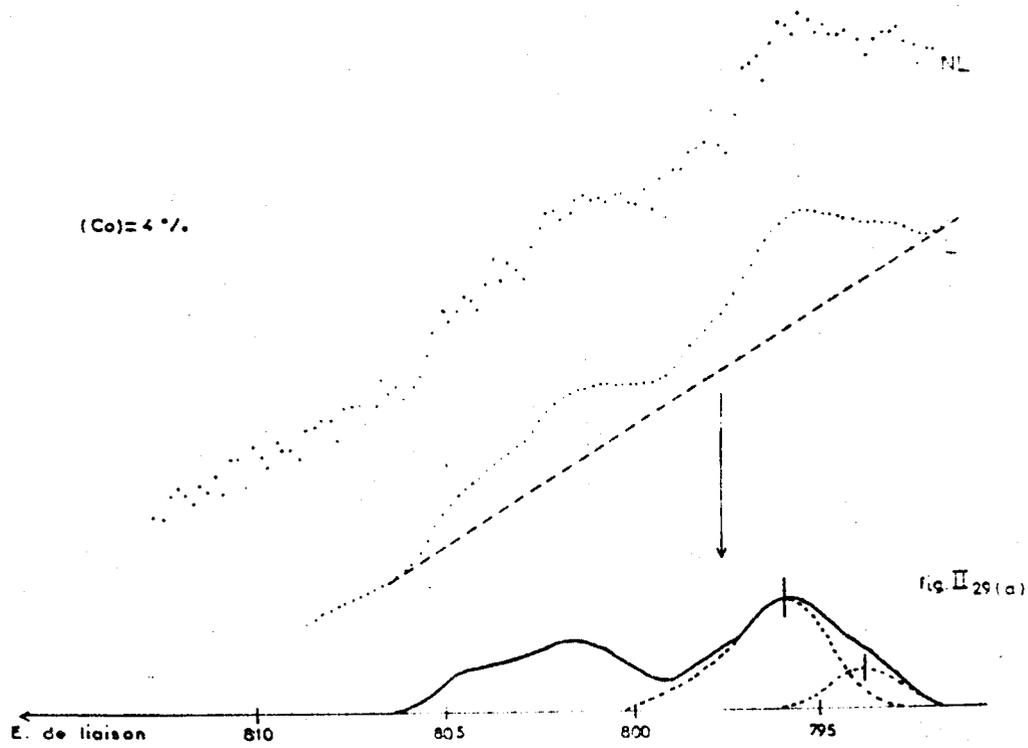
2° - Discussion :

a) Identification des espèces :

Le tableau II₉ présente les énergies de liaison mesurées et par conséquent l'identification des espèces présentes sur les échantillons réduits est possible. Les pics observés, correspondant à l'énergie de liaison la plus faible, peuvent être, compte tenu de l'incertitude sur les mesures, attribués à du cobalt à l'état d'oxydation zéro. Ce résultat n'est pas surprenant et confirme donc que la réduction par l'hydrogène à 600°C conduit à la formation de cobalt métallique. Cependant, cette espèce n'est pas unique : elle est accompagnée de cobalt à l'état d'oxydation 2 dans un environnement octaédrique. Certes, il y a une certaine incertitude sur l'énergie de liaison, mais la présence d'un pic satellite montre que la présence d'ions Co³⁺(o) est peu probable. Cette espèce Co²⁺(o) est formée, à partir du Co⁰, lors du transfert dans la boîte à gants dans laquelle il reste très certainement des traces d'oxygène. La cinétique d'oxydation de métaux dispersés sur un support est en général très rapide, même à température ambiante et avec des pressions partielles d'oxygène faibles. Nous l'avons montré précédemment pour le fer métallique dispersé sur l'alumine (17). D'ailleurs, dans le cas de l'échantillon à 1% de cobalt, on ne détecte plus de Co⁰. Ces résultats montrent donc que l'oxydation à basse température du cobalt métallique déposé sur alumine forme de l'oxyde CoO. On ne forme Co₃O₄ qu'à plus haute température (300°C).

b) Evolution du paramètre R_{Co} :

La figure II₃₀ représentant la réponse photoélectronique du cobalt R_{Co} en fonction de la teneur en métal déposé permet d'illustrer l'effet de la réduction par l'hydrogène sur la répartition du cobalt à la surface de l'alumine. Pour une teneur en cobalt comprise entre 0 et 1%, le paramètre R_{Co} varie linéairement avec la teneur en cobalt (courbe b), mais la pente est environ trois fois plus faible que celle correspondant aux échantillons non réduits



Echantillons $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ après réduction par H_2



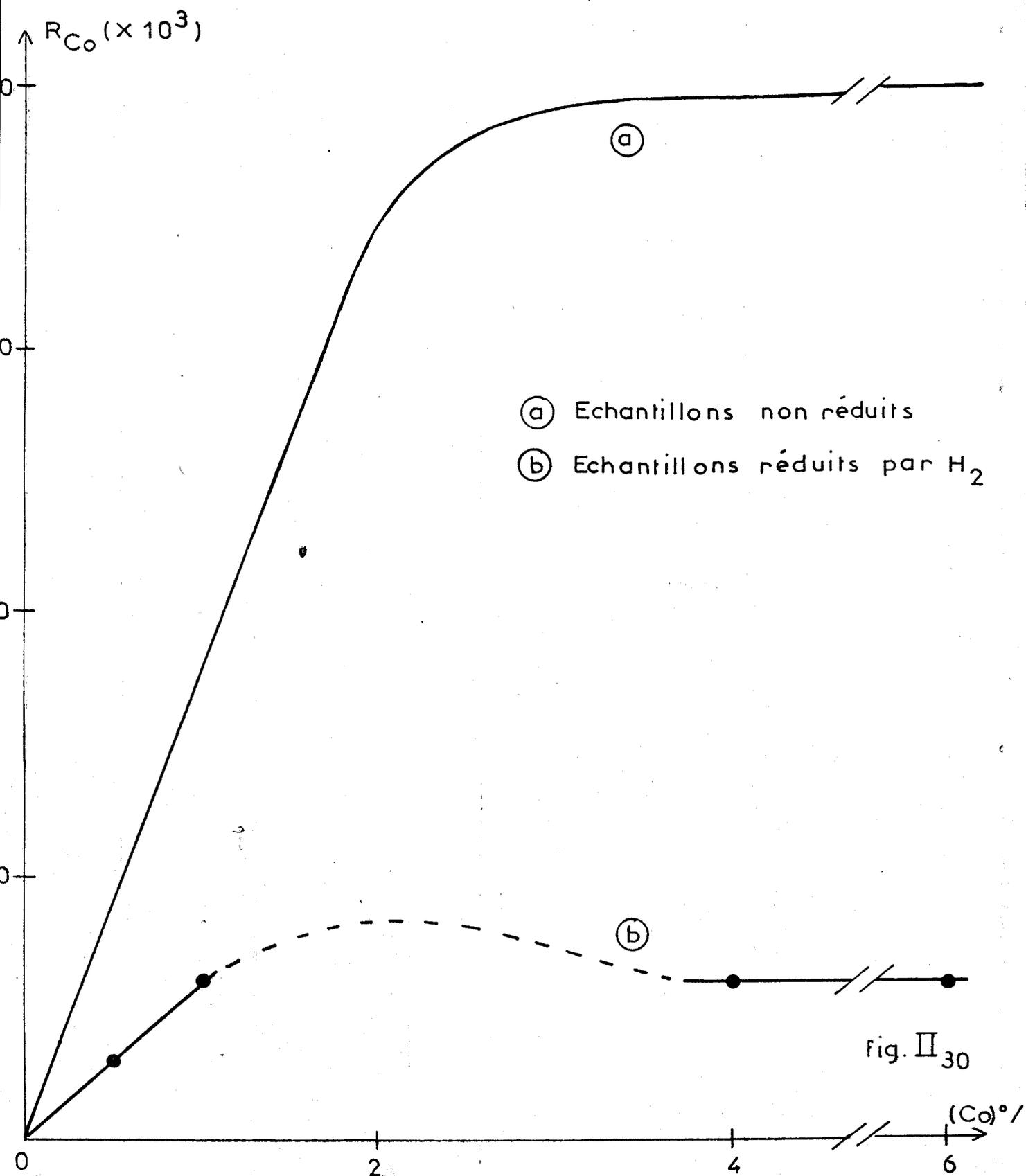
INFLUENCE DE LA REDUCTION SOUS HYDROGENE

| Teneur en cobalt | Energie de liaison mesurée | Identification des espèces* |
|------------------|----------------------------|---|
| 1 | 796,5 | Co ²⁺ (o) |
| 4 | 793,5 | Co ⁰ |
| | ≈ 796,0 | Probablement Co ²⁺ (o) et non pas Co ³⁺ (o) |
| 6 | 794,0 | Co ⁰ |
| | ≈ 796,0 | Probablement Co ²⁺ (o) et non pas Co ³⁺ (o) |

* Rappelons les résultats d'étalonnage :

- Co²⁺ (t) = 797,8 eV
- Co²⁺ (o) = 796,7 eV
- Co³⁺ (o) = 795,2 eV
- Co⁰ = 793,3 eV





- (a) Echantillons non réduits
- (b) Echantillons réduits par H_2

fig. II₃₀



(courbe a). Cela signifie donc que le cobalt, initialement réparti en monocouche dans les sites tétraédriques superficiels du support, est en partie "masqué" par formation d'amas après réduction. L'hypothèse d'une restructuration de la surface au cours de la réduction est donc confirmée : cela permet de concilier les résultats de gravimétrie avec ceux obtenus par la méthode E.S.C.A..

Quand la teneur en cobalt est supérieure à 1%, l'effet de la réduction est encore plus important sur le paramètre R_{Co} . La taille des cristallites doit donc devenir assez importante puisqu'une variation de concentration globale en cobalt d'un facteur 6 ne change en rien le nombre d'atomes détectés par l'analyse. Un travail récent (18) utilisant également la spectroscopie de photoélectrons pour caractériser des catalyseurs au rhodium déposé sur charbon apporte une conclusion semblable à la nôtre. Un traitement par l'hydrogène, dès 400°C, par la réduction de Rh_2O_3 en Rh^0 , entraîne une augmentation appréciable de la taille des cristallites déposés. C'est donc le passage par l'état métallique qui favorise ce frittage.

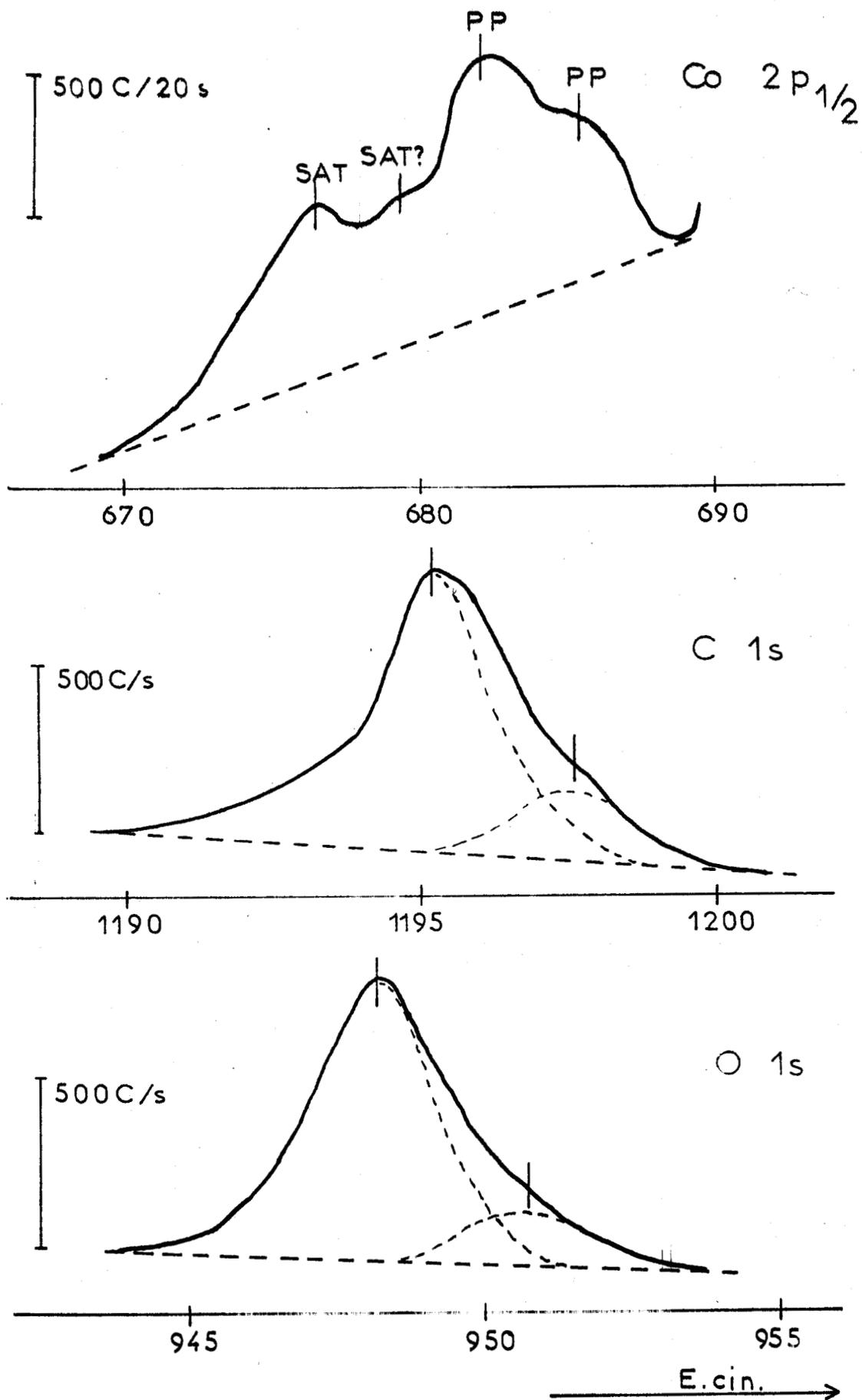
c) Effet d'un traitement prolongé à 400°C sous vide :



1° - Résultats :

Pour des traitements de courte durée à 400°C, le cobalt, s'il se trouve sous forme d'ion Co^{2+} (t) n'évolue pas, s'il se trouve sous forme d'oxyde Co_3O_4 il se réduit en CoO . Ceci est d'ailleurs réversible (voir la figure II₂₆). Lorsque le traitement se prolonge (une soixantaine d'heures au moins), on observe un dédoublement des pics du cobalt et de tous les autres éléments présents dans le solide (figure II₃₁). L'écart entre les pics du cobalt est évalué à environ 3,5 eV. Celui observé pour les autres éléments (carbone, oxygène, aluminium) est de 2 eV. Ce dédoublement de tous les pics disparaît par oxydation de l'échantillon à 300°C dans la chambre d'analyse du spectromètre et retour sous oxygène jusqu'à la température ambiante.

Parallèlement à ces observations, nous avons calculé la réponse photoélectronique R_{Co} du cobalt après ce traitement de longue durée à 400°C sous vide et après l'oxydation consécutive. Les résultats sont présentés dans la figure II₃₂. Pour établir des comparaisons, nous avons rappelé les résultats pour les échantillons non traités.

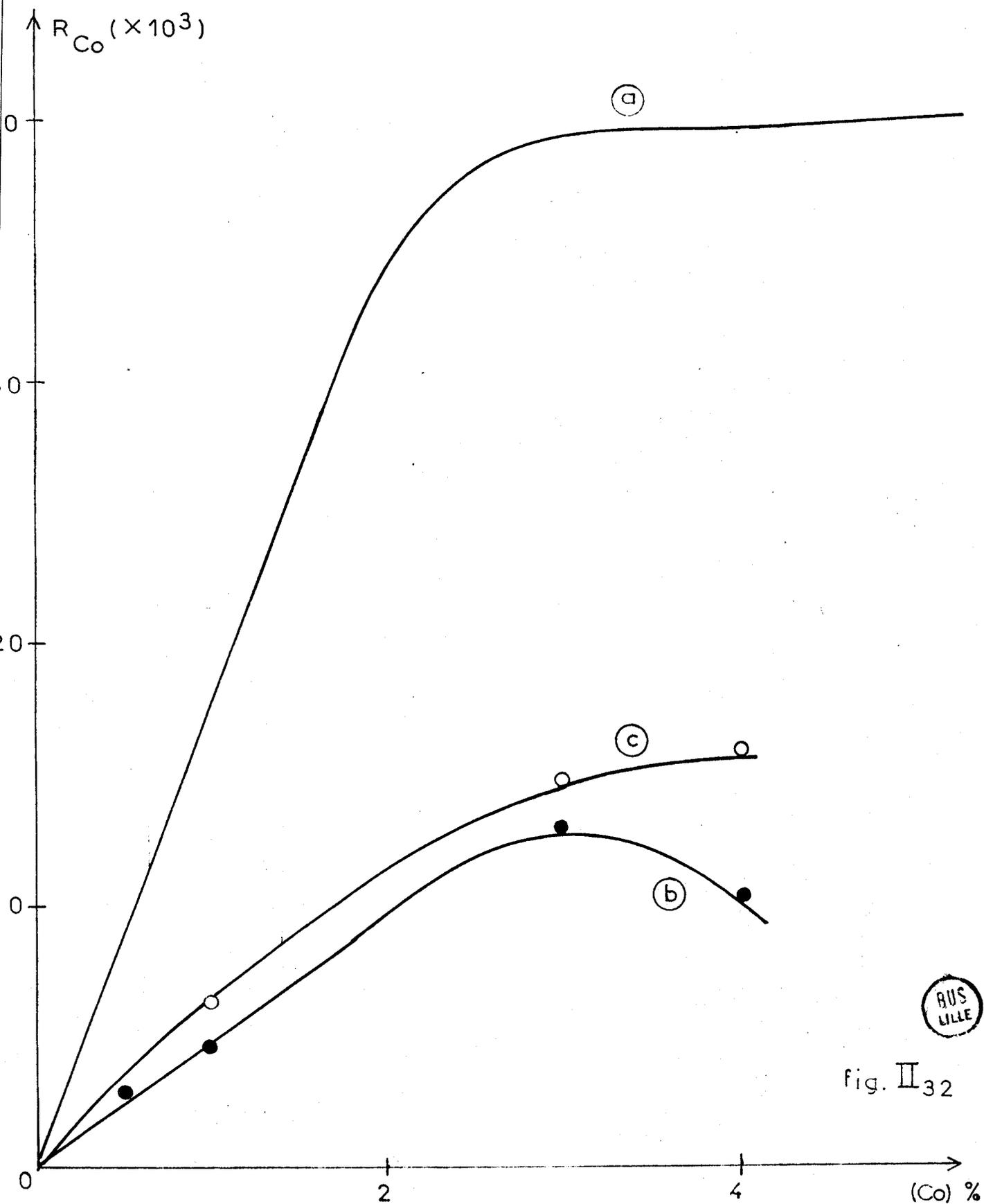


Echantillon à 4% en cobalt maintenu à 400 °C sous vide pendant 60 h.

fig. II 31



- Ⓐ Echantillons non réduits
- Ⓑ Echantillons réduits à 400°C sous vide
- Ⓒ Echantillons Ⓑ oxydés "in situ" à 300°C



BUS
LILLE

fig. II₃₂

2° - Discussion :

L'examen de la figure II₃₂ montre qu'un traitement prolongé sous vide modifie de façon irréversible la répartition du cobalt à la surface du support. Mais, contrairement à la réduction sous hydrogène évoquée précédemment, le phénomène semble beaucoup plus complexe puisque, non seulement le pic de cobalt se transforme, mais il y a un dédoublement appréciable de tous les autres pics. C'est d'ailleurs le pic de carbone, nouvellement paru, qui présente la plus forte amplitude relative.

Evoquons quelques hypothèses pour expliquer l'origine de ce dédoublement :

- L'existence d'une barrière de potentiel variable avec la nature des sites de surface est, a priori, possible. Mais une variation de la barrière d'une telle amplitude (2 à 3 eV) sur certains sites ou parties de surface ne semble vraiment pas raisonnable ; il est plus vraisemblable que la barrière adoptera une valeur moyenne.

- Les échantillons étudiés sont isolants. Ils présentent donc, même à 400°C, un effet de charge de l'ordre de 3 eV, identique à celui observé sur l'alumine pure. Cet effet de charge se trouve d'ailleurs sur les pics correspondant à la plus faible énergie cinétique. Les pics nouvellement parus (énergie cinétique plus importante) correspondraient donc à un effet de charge plus faible, de l'ordre de 1 eV pour le carbone, l'oxygène ou l'aluminium. Pour le cobalt, l'effet de charge est encore plus faible. Même si la conductivité du support évolue sous certaines conditions, il est vraisemblable que cette modification ne sera pas trop hétérogène pour pouvoir distinguer différentes valeurs d'effet de charge. Cette hypothèse n'est donc pas satisfaisante.

- Le cobalt présente un déplacement apparent plus important que celui observé sur les autres éléments. D'autre part, le fait que ce soit le carbone qui semble le plus affecté quantitativement par ce dédoublement nous incite à penser qu'il s'agit d'un phénomène essentiellement de surface. On peut imaginer la formation d'un nouveau composé mixte carbone-cobalt qui modifierait les atomes d'aluminium et d'oxygène voisins. Ceci est possible mais reste à prouver.

L'interprétation de ce phénomène reste donc prématurée. De toute façon, les conséquences en sont très limitées puisqu'il n'apparaît que dans des conditions de traitement bien particulières. Nous avons néanmoins voulu présenter ces quelques faits pour montrer que les conditions d'analyse peuvent perturber le système étudié.

C - CONCLUSION -

Ce chapitre montre de façon indiscutable l'intérêt d'utiliser la spectroscopie de photoélectrons pour l'étude des échantillons Co-Al₂O₃. Certes, l'élément cobalt est particulièrement adapté puisque la présence d'un satellite intense de type "shake-up" pour les ions Co²⁺_(t) ou Co²⁺_(o) apporte une donnée supplémentaire. Tout comme pour le système Mo-Al₂O₃, la caractérisation du recouvrement en monocouche a été établie. Un atome de cobalt occupe, à ce stade, une aire de 33 Å² environ. Lorsque la monocouche n'est pas encore saturée, on a des ions Co²⁺ localisés en des sites tétraédriques. Au-delà, la phase Co₃O₄, dont la taille des cristallites a pu être évaluée, se forme au détriment des ions Co²⁺_(t). Les traitements sous hydrogène ou sous vide à 400°C détruisent irréversiblement cet arrangement originel.

Signalons également que ce chapitre, par l'étude des oxydes de cobalt sans support, a mis en évidence quelques aspects importants de la potentialité de la spectroscopie de photoélectrons à l'étude de solides minéraux, citons en particulier la corrélation entre l'énergie de liaison du cation métallique et la polarisation de la liaison métal-oxygène dans les oxydes.

--oooOooo--

B I B L I O G R A P H I E

- (1) M. OKU et K. HIROKAWA
J. Electron Spectrosc. 8, 475 (1976).
- (2) J. ESCARD, G. MAVEL, J.E. GUERCHAIS et R. KERGOAT
Inorg. Chem. 13, 695 (1974).
- (3) I. LINDAU et W.E. SPICER
J. Electron Spectrosc. 3, 409 (1974).
- (4) *Handbook of Chemistry and Physics*, R.C. WEAST (Ed.)
The Chemical Rubber Co., Cleveland Ohio, 52nd Ed. 1971-72
p.E. 165.
- (5) C.K. JØRGENSEN et H. BERTHOU
Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. 38, 67 (1972).
- (6) Y. OKAMOTO, H. NAKANO, T. IMANAKA et S. TERANISHI
Bull. Chem. Soc. Japon. 48, 1163 (1975).
- (7) A.B.P. Lever *Inorganic Electronic Spectroscopy*,
Elsevier Amsterdam, 1968.
- (8) R.A. POLLAK
Ph.D. Thesis, Berbeley, California, p. 174 (1972).
- (9) T. ROBERT, M. BARTEL et G. OFFERGELD
Surf. Sci. 33, 123 (1972).

- (10) J.H. ASHLEY et P.C.H. MITCHELL
J. Chem. Soc. A p. 2821 (1968)
p. 2730 (1969).
- (11) J.M.J.G. LIPSCH et G.C.A. SCHUIT
J. Catal. 15, 174 (1969).
- (12) J.T. RICHARDSON
Ind. Eng. Chem. (Fundamentals) 3, 154 (1964).
- (13) O.V. KRYLOV et L.V. MARGOLIS
Kin. i Katal. 11, 432 (1970).
- (14) F. TRIFIRO
Ann. Chim. 64, 377 (1974).
- (15) H. VEDA et N. TODO
J. Catal. 27, 281 (1972).
- (16) J.C. VEDRINE
J. Microscopie et Spectroscopie Electroniques 1, 285 (1976).
- (17) J. GRIMBLOT
Thèse de Troisième Cycle, Lille (1972).
- (18) J.S. BRINEN, J.L. SCHMITT, W.R. DOUGHMAN, P.J. ACHORN,
L.A. STIEGEL et W.N. DELGASS
J. Catal. 40, 295 (1975).

CHAPITRE IV



S Y S T È M E Co - Mo - Al₂O₃ :

É T U D E P A R E.S.C.A. E T M O D È L E S D E S U R F A C E

--00000000--

Lors de la présentation des chapitres II et III précédents, nous nous sommes efforcés, à l'aide de l'E.S.C.A., de donner une description complète de l'état chimique des ions cobalt ou molybdène déposés indépendamment l'un de l'autre sur l'alumine support. Pour compléter ce travail, nous nous intéresserons, dans ce chapitre, à la caractérisation des espèces et des phases superficielles obtenues sur le support après l'imprégnation simultanée des solutions de cobalt et de molybdène. Des modèles de surface pourront alors être proposés.

Pour aborder ce problème de façon complète et méthodique, nous allons nous inspirer des résultats préliminaires de gravimétrie, évoqués dans la première partie de ce mémoire, qui nous avaient permis d'établir un diagramme de phases et de l'ensemble des données obtenues pour les échantillons Mo-Al₂O₃ et Co-Al₂O₃.

A - RESULTATS E.S.C.A. -a) Etude du domaine I :1° - Echantillons :

Dans le diagramme tridimensionnel élaboré à partir des mesures de thermogravimétrie (figure I₅), le domaine I est celui qui correspond aux faibles concentrations en cobalt et molybdène et pour lequel le comportement, vis-à-vis du cycle de réduction-oxydation, du cobalt est indépendant de celui du molybdène. Il est composé des phases "Co_L" et "Mo_L". Néanmoins, pour confirmer cette indépendance, nous nous proposons d'étudier, par E.S.C.A., une série d'échantillons appartenant à ce domaine. La figure II₃₃ situe la série étudiée : la teneur en cobalt (0,5% en poids) est constante et la quantité de molybdène est variable. Les échantillons calcinés sous oxygène à 500°C ont été réduits sous hydrogène à 600°C, puis laissés à l'air à température ambiante. Il s'agit des mêmes échantillons ayant subi les tests gravimétriques. La durée de leur séjour à l'air, depuis leur traitement, est donc assez importante.

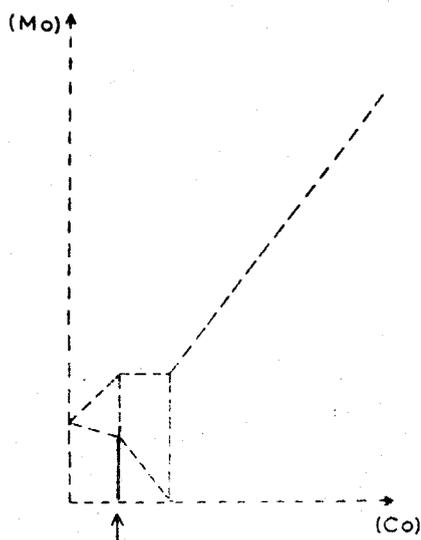


FIGURE II₃₃

2° - Résultats :

Les spectres E.S.C.A. sont enregistrés lorsque l'échantillon est dégazé dans la chambre d'analyse du spectromètre, vers 100°C. Dans ces conditions, le pic du carbone de contamination présent à la surface du solide est souvent mal défini et il est nécessaire d'évaluer l'effet de charge induit sur le solide isolant en choisissant un autre étalon. Nous avons vu précédemment que le pic 2s de l'aluminium restait insensible à la présence du cobalt ou du molybdène déposés à la surface du support. Il semble donc raisonnable de prendre le pic Al2s dont l'énergie de liaison est égale à 119,4 eV, comme référence. Nous avons vérifié que le taux de contamination, exprimé par le rapport I(C 1s)/I(O 1s) reste sensiblement constant pendant la durée d'obtention des spectres.

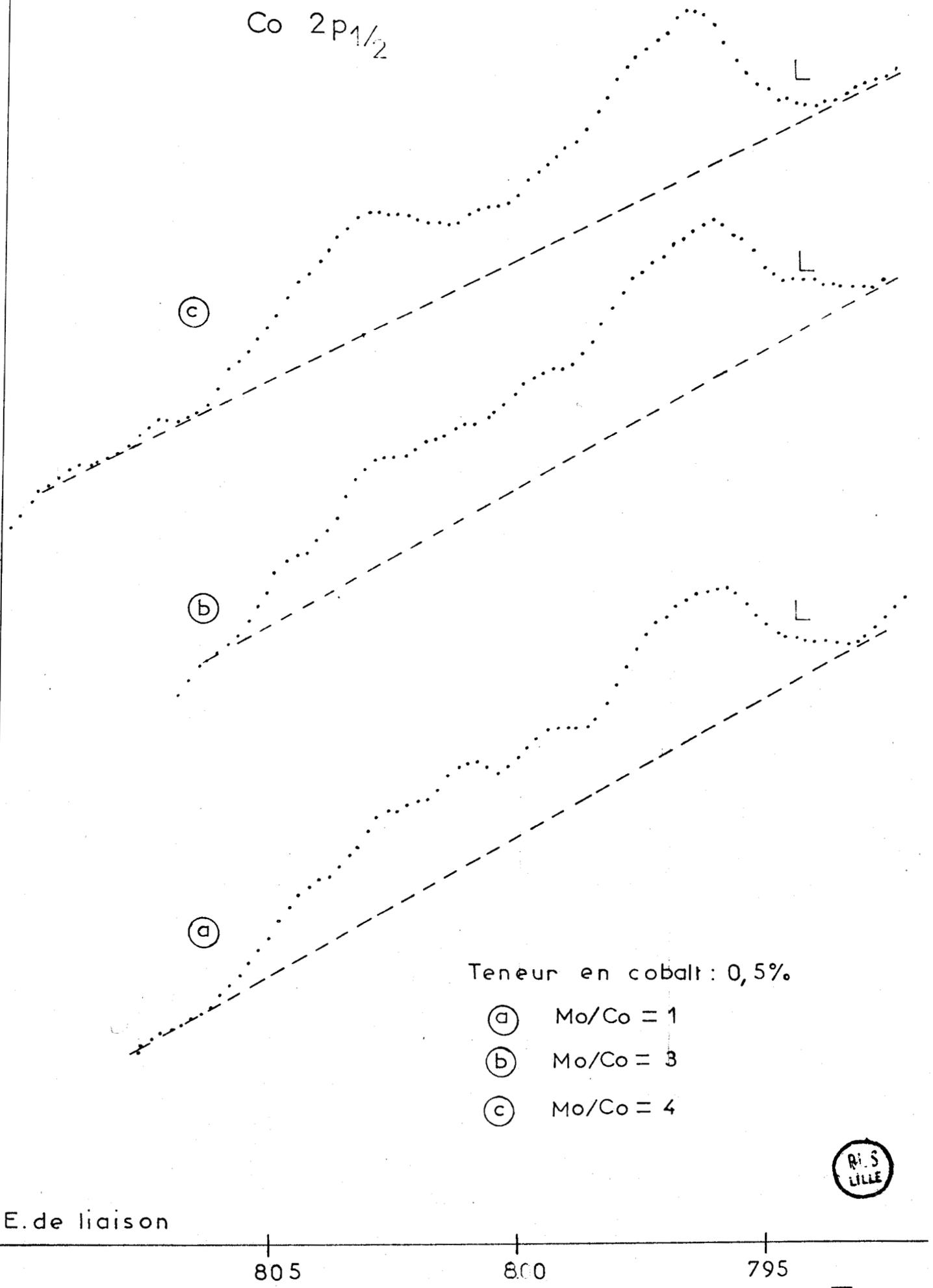
Malgré une mauvaise définition du pic satellite du cobalt (figure II₃₄a-b-c-), on peut estimer le rapport I_{SAT}/I_{PP} à une valeur proche de 1 (valeur voisine de celles trouvées pour les ions $Co^{2+}_{(t)}$ ou $Co^{2+}_{(o)}$). La largeur à mi-hauteur du pic principal du niveau $2p_{1/2}$ du cobalt varie entre 3 et 4 eV et l'écart avec le satellite est voisin de 6 eV.

L'allure du doublet du molybdène correspond à celui que l'on avait précédemment observé dans le cas des échantillons Mo-Al₂O₃. Les valeurs des énergies de liaison calculées sont rassemblées dans le tableau II₁₀.

T A B L E A U II₁₀-

| Teneur en molybdène % en poids | Rapport atomique Mo/Co | E. de liaison Co2p _{1/2} | E. de liaison Mo 3d _{5/2} |
|-----------------------------------|---------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|
| 0,81 | 1 | 796,0 | 232,7 |
| 2,43 | 3 | 796,1 | 233,0 |
| 3,24 | 4 | 796,5 | 232,8 |

Co $2p_{1/2}$



Teneur en cobalt : 0,5%

- (a) Mo/Co = 1
- (b) Mo/Co = 3
- (c) Mo/Co = 4



E. de liaison

805

800

795

fig. II₃₄

3° - Nature des espèces déposées et recouvrement :

α) Molybdène :

D'après les valeurs présentées dans le tableau précédent, on constate que l'énergie de liaison du niveau $3d_{5/2}$ du molybdène des échantillons du domaine I est, à 0,2 eV près, identique à celle observée dans le cas d'échantillons sans cobalt. D'autre part, la réponse photoélectronique R_{Mo} , dont la définition a été donnée dans le chapitre II, suit, aux incertitudes expérimentales près, la droite obtenue précédemment pour un recouvrement en monocouche du molybdène des échantillons Mo-Al₂O₃ (figure II₃₅).

β) Cobalt :

L'énergie de liaison observée (entre 796 et 796,5 eV) est proche de celle de l'ion Co²⁺ dans un environnement octaédrique. Or, précédemment, pour les échantillons ne comportant que du cobalt en faible quantité, nous avons montré que les ions cobalt, degré d'oxydation +2, occupaient les sites tétraédriques. Nous ne retrouvons pas ici ce résultat car cette série d'échantillons a subi un traitement réducteur par l'hydrogène. Le cobalt étant libre (libre dans le sens de non influencé chimiquement et géométriquement par le molybdène) est donc réductible en cobalt métallique qui, comme nous l'avons déjà vu, présente une répartition différente à la surface du support. Par réoxydation à l'air, on a formation à température ambiante de l'oxyde CoO. Dans ces conditions, il est normal de trouver une énergie de liaison correspondant à l'ion Co²⁺ dans un environnement octaédrique. Dans la gamme de concentration explorée, compatible avec les limites du domaine I, le rapport R_{Co} est à peu près constant (figure II₃₆). Sa valeur plus faible, nous venons de le voir, a pour origine la restructuration du cobalt par le traitement réducteur.

γ) Conclusion :

L'ensemble de cette discussion confirme les résultats de gravimétrie. Le cobalt n'agit pas sur l'énergie de liaison du molybdène ni sur R_{Mo} . Il se restructure par réduction comme s'il n'y avait pas de molybdène. Le domaine I est donc bien constitué des phases indépendantes appelées cobalt libre "Co_L" et molybdène libre "Mo_L".

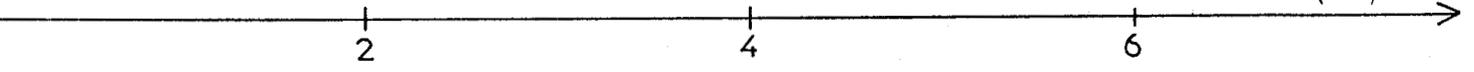
$R_{Co} (\times 10^3)$

réduction par H_2

Phases "CoL" et "MoL"

fig. II₃₆

(Mo)%



2

4

6

R_{Mo}

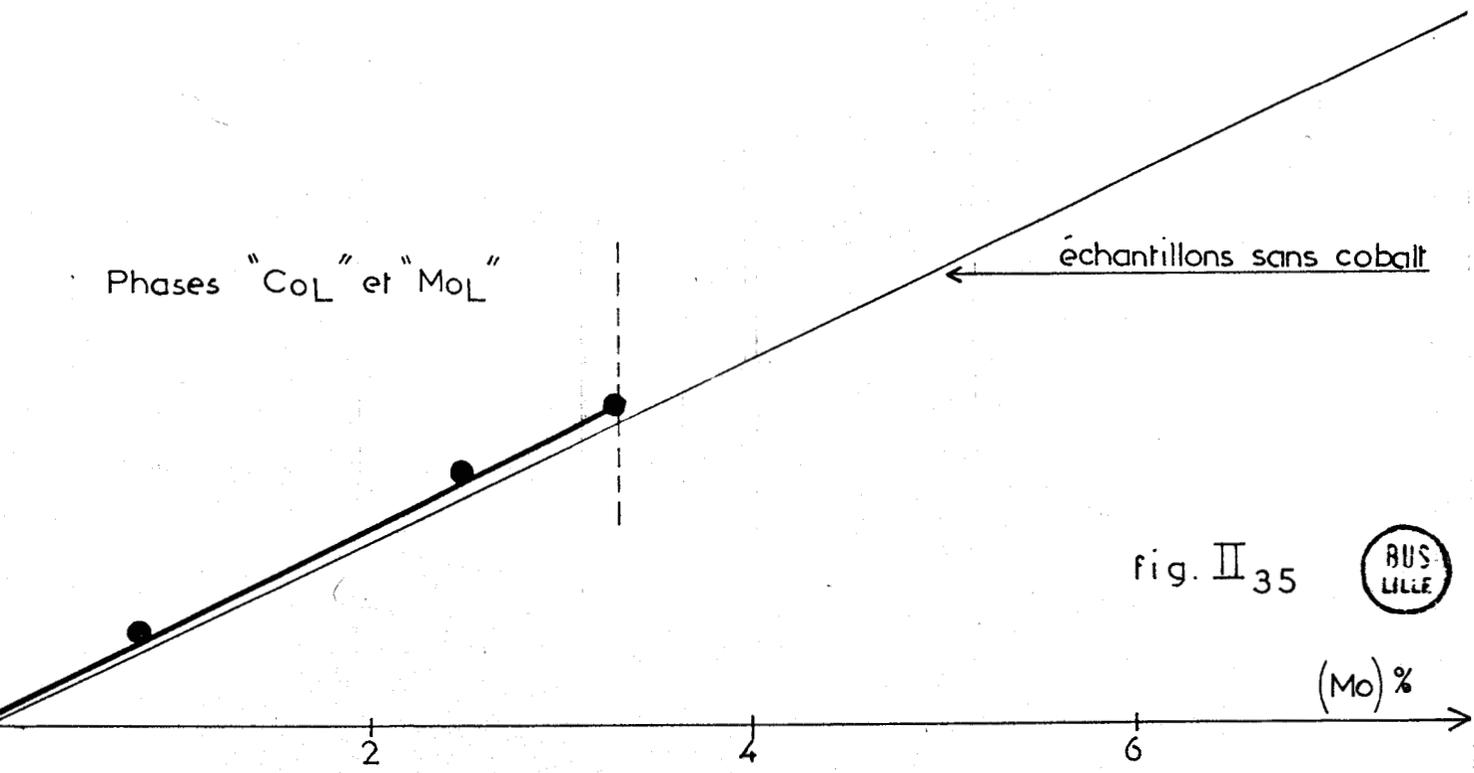
Phases "CoL" et "MoL"

échantillons sans cobalt

fig. II₃₅



(Mo)%



2

4

6

b) Etude de la phase "Mo₄Co" :1° - Echantillons :

Pour décrire la phase "Mo₄Co", nous étudierons la série d'échantillons de teneur constante en cobalt (égale à 1%) et de rapport atomique Mo/Co variable. Quand ce rapport est compris entre 0 et 4, on obtient un mélange des deux phases "Co_L" et "Mo₄Co". En tout point de la limite entre les domaines III et IV, (figure II₃₇), on a une composition déterminée de chacune de ces phases par la relation :

$$\% \text{ "Co}_L\text{ " } + \% \text{ "Mo}_4\text{Co" } = 100$$

$$\% \text{ "Mo}_4\text{Co" } = \frac{100}{4} (\text{Mo/Co})$$

Nous avons également étudié deux échantillons pour lesquels Mo/Co > 4. Ils appartiennent, dans ce cas, au domaine II dans lequel la phase "Mo₄Co" est accompagnée de la phase molybdène libre "Mo_L".

Comme pour la série du domaine I, les échantillons, après imprégnation, sont calcinés sous oxygène à 500°C, réduits sous hydrogène à 600°C, puis laissés à l'air à température ambiante.

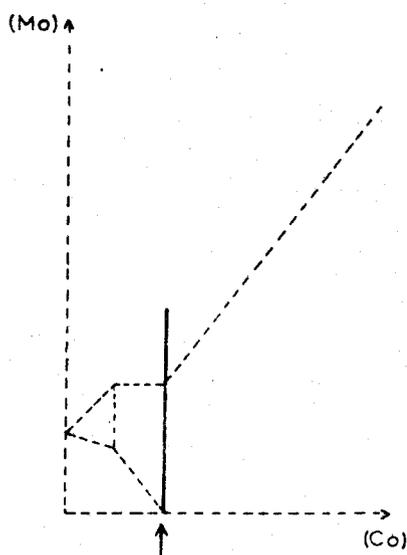


FIGURE II₃₇

2° - Résultats :

La référence, pour le calcul de l'énergie de liaison, est le pic 2s de l'aluminium, situé à 119,4 eV. Le pic satellite du niveau $2p_{1/2}$ du cobalt est bien défini (figure II₃₈) sauf dans le cas de l'échantillon correspondant à (Mo) = 0,81%, probablement parce que l'accumulation du spectre a été insuffisante. Les rapports I_{SAT}/I_{PP} mesurés varient entre 0,85 et 1 alors que l'écart entre le satellite et le pic principal est compris entre 5,5 et 6,5 eV. Le tableau II₁₁ résume les principaux résultats.

3° - Sites occupés et recouvrement :

a) Sites occupés :

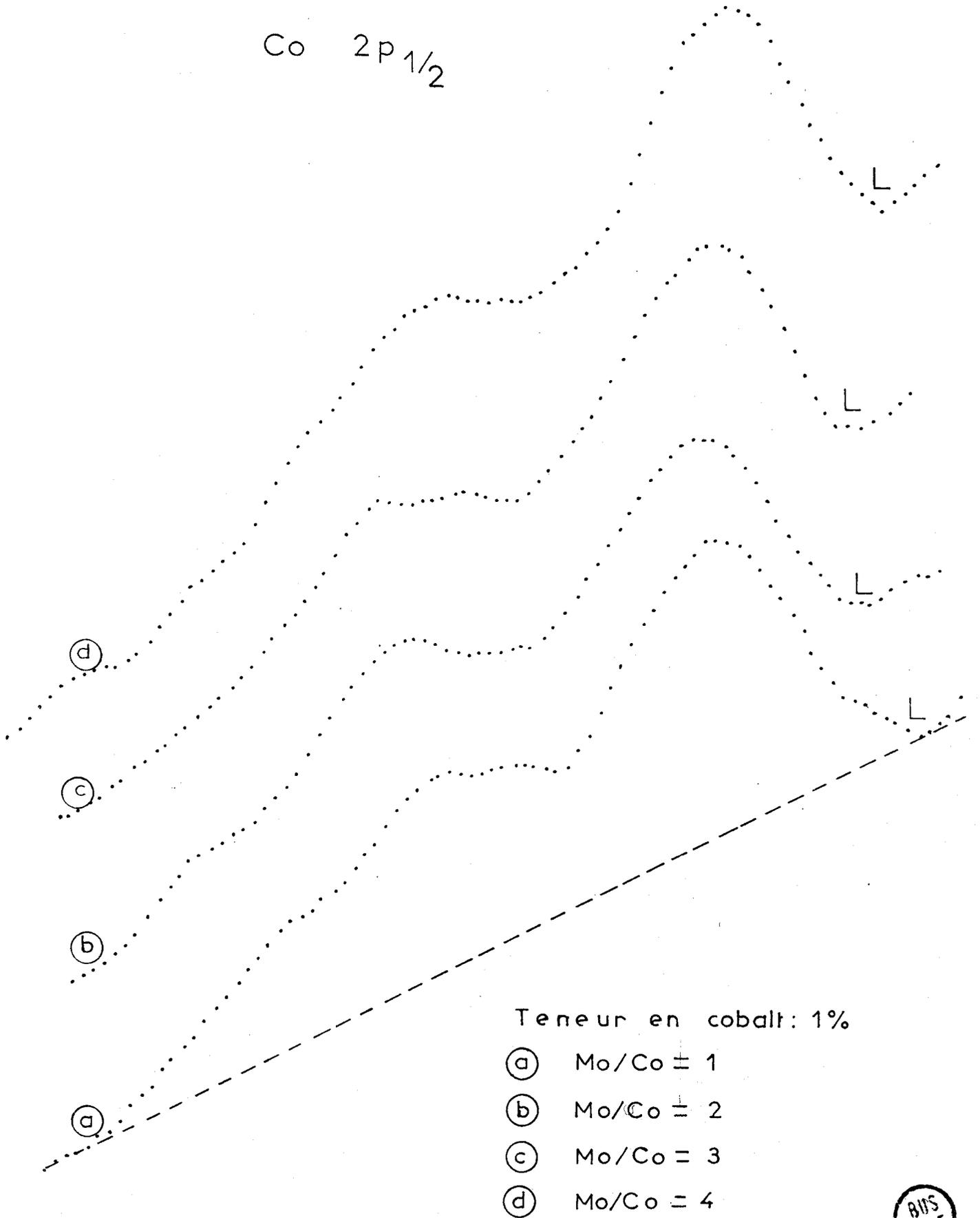
Le tableau II₁₁ montre que l'énergie de liaison du molybdène, dans cette série, est voisine de 232,7 eV. Ce résultat est comparable à celui obtenu précédemment pour la série d'échantillons ne contenant pas de cobalt. L'énergie de liaison du cobalt appartenant à la phase " Mo_4Co ", proche de 797 eV, est comprise entre la valeur correspondant à l'ion $Co^{2+}_{(t)}$ (797,5 eV) et celle correspondant à l'ion $Co^{2+}_{(o)}$ (796,7 eV). C'est donc la présence du molybdène à proximité et probablement lié au cobalt qui modifie la valeur de l'énergie de liaison. Nous ne pouvons, pour l'instant, développer davantage ce point. Néanmoins, le fait que le pic satellite reste d'amplitude assez importante montre que le cobalt, présent dans cette phase, adopte une configuration haut-spin. En conclusion, le seul examen des énergies de liaison, à la fois pour le cobalt et pour le molybdène, est insuffisant pour décrire avec précision cette phase " Mo_4Co ".

b) Recouvrement :

Pour discuter le recouvrement de l'alumine, nous utilisons à nouveau les réponses photoélectroniques du cobalt R_{Co} et du molybdène R_{Mo} .

Le paramètre R_{Co} (figure II₃₉) diminue régulièrement avec l'augmentation de la teneur en molybdène quand le rapport atomique Mo/Co est compris entre 0 et 4. Cette relation linéaire prouve la formation d'une phase bien définie et répartie d'une manière très homogène à la surface de l'alumine. On constate que la réponse R_{Co} du cobalt présent dans la phase " Mo_4Co " pure est diminuée d'un facteur 3 par rapport à la réponse obtenue dans le cas du cobalt réparti en monocouche, sous forme d'ion $Co^{2+}_{(t)}$, sur le support.

Co $2p_{1/2}$



Teneur en cobalt: 1%

- (a) Mo/Co = 1
- (b) Mo/Co = 2
- (c) Mo/Co = 3
- (d) Mo/Co = 4

fig. II₃₈



de liaison

810

805

800

795

Résultats expérimentaux concernant les échantillons de la série à {Co} = 1%

| Teneur en molybdène % en poids | Rapport atomique Mo/Co | Phases | Energie de liaison (eV) Co2p _{1/2} | Energie de liaison (eV) Mo3d _{5/2} |
|-----------------------------------|---------------------------|---|--|--|
| 0,81 | 1/2 | "Co _L " (87,5%) + "Mo ₄ Co" (12,5%) | 796,9 | 232,8 |
| 1,62 | 1 | "Co _L " (75%) + "Mo ₄ Co" (25%) | 796,9 | 232,7 |
| 3,24 | 2 | "Co _L " (50%) + "Mo ₄ Co" (50%) | 797,0 | 232,9 |
| 4,86 | 3 | "Co _L " (25%) + "Mo ₄ Co" (75%) | 797,0 | 232,7 |
| 6,48 | 4 | "Mo ₄ Co" (100%) | 796,8 | 232,7 |
| 8,00 | 5 | "Mo ₄ Co" + "Mo _L " | 796,4 | 232,5 |
| 9,72 | 6 | "Mo ₄ Co" + "Mo _L " | - (*) | 232,6 |

(*) Le signal du cobalt est très faible. La mesure de son énergie de liaison est donc délicate car le rapport signal/bruit est important.



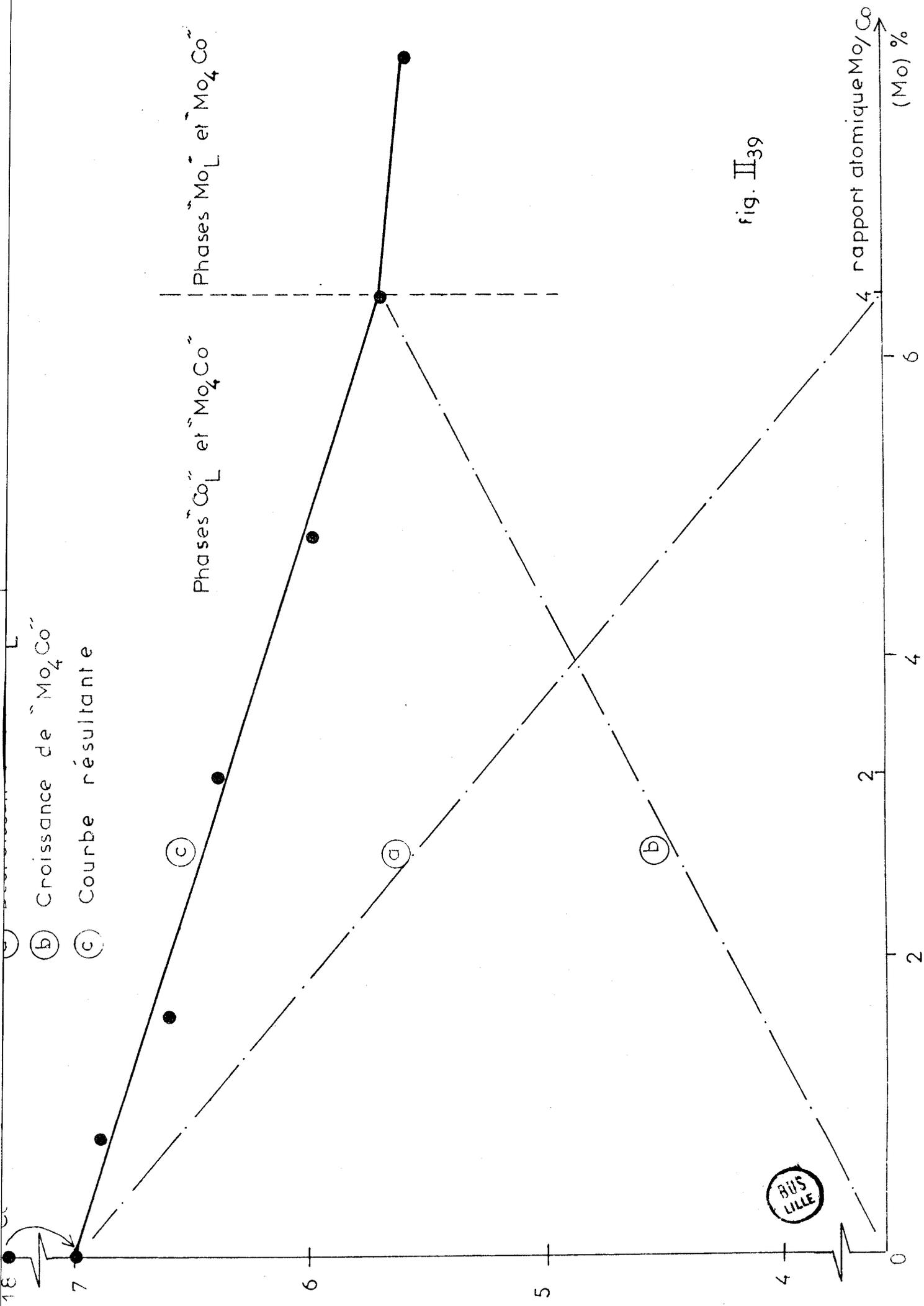


fig. II₃₉



Remarque : Le fait que l'extrapolation de cette droite pour $(\text{Mo}) = 0$ ne coïncide pas avec la valeur obtenue précédemment pour l'échantillon $\text{Co}(1\%) - \text{Al}_2\text{O}_3$ a toujours la même origine : la modification irréversible de la répartition du cobalt libre par la réduction.

La perte d'intensité du cobalt dans " Mo_4Co " montre que celui-ci est beaucoup moins accessible : le molybdène provoque un effet d'écran pour l'éjection des photoélectrons issus du cobalt. On peut donc envisager, en première approximation, que le cobalt est sous le molybdène.

Il s'agit maintenant de savoir comment se répartit le molybdène appartenant à la phase " Mo_4Co ". On voit, d'après la figure II₄₀ que R_{Mo} suit la même évolution que celle précédemment décrite dans le cas des échantillons $\text{Mo}-\text{Al}_2\text{O}_3$. Seul un léger écart apparaît quand on tend vers la valeur 4 du rapport atomique Mo/Co . De cette observation, il résulte que le molybdène se répartit de façon à former une couche où tous les atomes sont également accessibles. Le cobalt est, nous l'avons vu, sous cette couche. Compte-tenu des résultats de gravimétrie qui nous avaient permis de formuler la stoechiométrie " Mo_4Co ", il faut 4 atomes de molybdène pour recouvrir un atome de cobalt. La structure obtenue doit être évidemment compatible avec les contraintes imposées par l'arrangement superficiel de l'alumine. Tel est le thème discuté dans le prochain paragraphe.

B - MODELES DE SURFACE -

Le but de ce paragraphe est de décrire et discuter les modèles de surface qui permettent de rendre compte le mieux possible des propriétés de la phase " Mo_4Co ". Cependant, avant toute chose, il nous faut rappeler la structure superficielle de l'alumine et présenter des modèles pour les systèmes plus simples : $\text{Co}-\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Mo}-\text{Al}_2\text{O}_3$.

a) Schéma de l'alumine :

Schuit et Gates (1) proposent, d'après Lippens (2) un modèle d'arrangement en couches pour l'alumine γ , orientées préférentiellement selon la face (110). On aurait deux types de couches superficielles, appelées respectivement C et D et dont la répartition pour chacune d'elles serait égale à 50%.

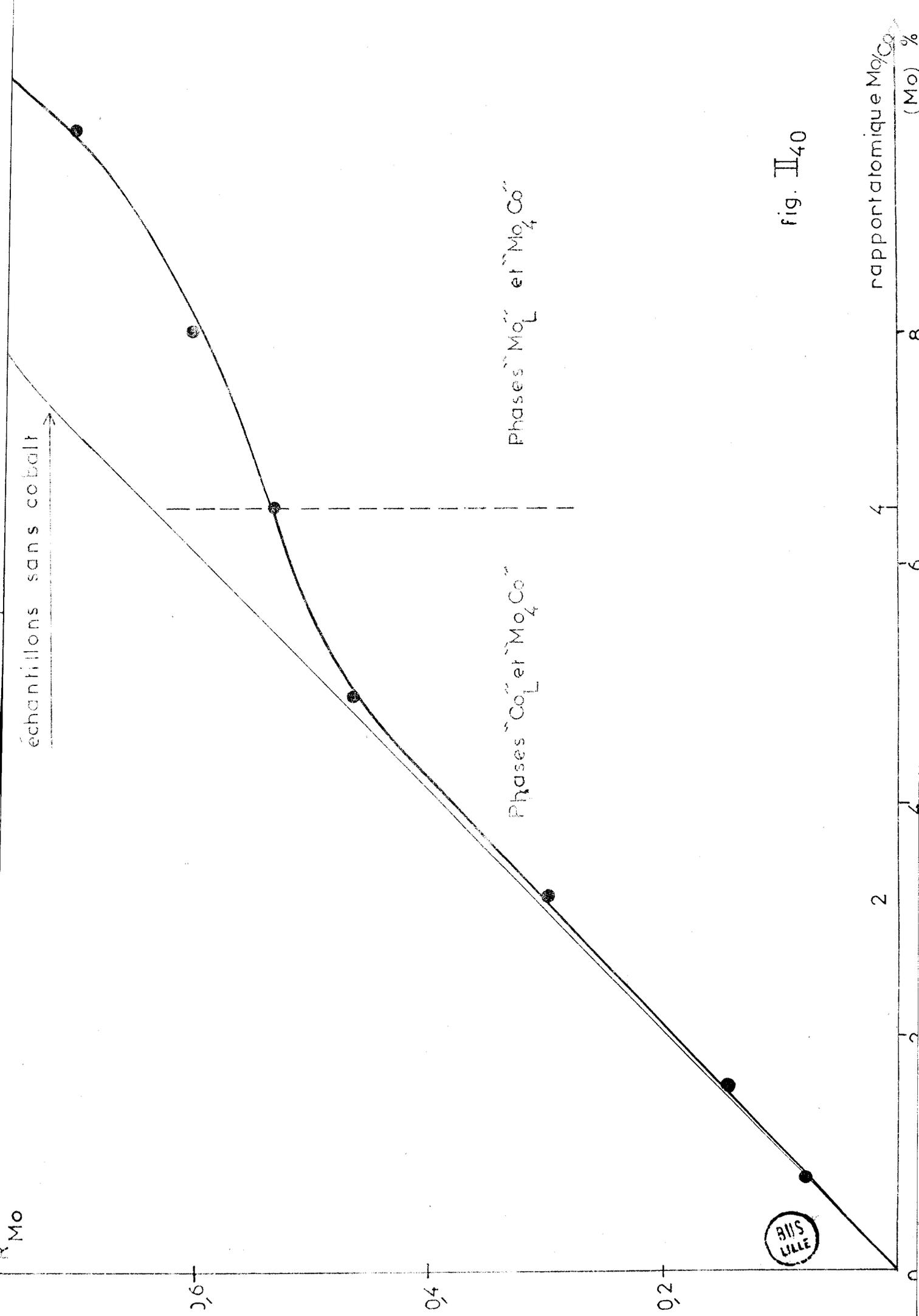
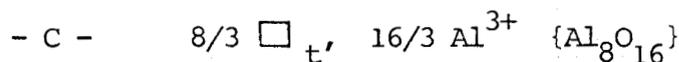


fig. II₄₀

La figure II₄₁ représente la surface élémentaire de chacune de ces faces dont l'aire est égale à 90 \AA^2 . La couche de type C contient à la fois des sites octaédriques (entre crochets dans les formules) tous occupés par les ions Al^{3+} et des sites tétraédriques partiellement occupés par les ions Al^{3+} . A 16 ions oxygène correspondent 8 sites tétraédriques et 8 sites octaédriques :



La couche de type D contient uniquement des sites octaédriques. A 16 ions oxygène correspondent 8 sites octaédriques occupés par des ions Al^{3+} :



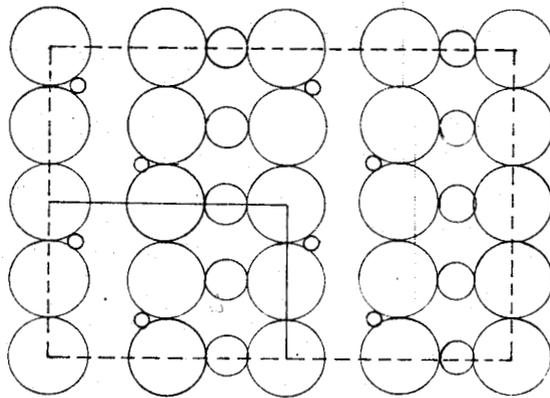
Lorsque les ions métalliques se déposent sur l'alumine, deux cas peuvent se présenter : occupation des sites vacants de la dernière couche exposée de l'alumine ou formation d'une nouvelle couche. Dans ce dernier cas, l'arrangement de cette couche sera de type C si la dernière couche de l'alumine est D ou inversement. Enfin, pour neutraliser l'excès de charges positives apportées par les cations métalliques, il est parfois nécessaire d'ajouter une nouvelle couche d'ions oxygène que Schuit appelle "Capping Layer" ou "Couche Couvrante".

Remarque : Dans la suite de cette discussion, nous ne nous intéresserons pas à la nature, ni à la quantité des espèces (O^- , OH^- , O^{2-} , ..., H^+) qui servent à neutraliser l'excédent de charges du solide. D'autre part, la structure superficielle de l'alumine, ainsi que les modèles de surface que nous proposerons, sont évidemment des cas idéaux puisqu'on peut trouver, en surface, des faces autres que C ou D, des défauts etc...

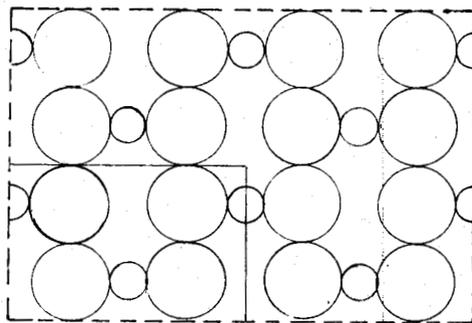
Nous adopterons, afin de faciliter la discussion des différents modèles de surface proposés, la nomenclature suivante :

- * La couche Terminale du support s'écrira " T_C " ou " T_D "
- * La couche Supplémentaire formée par le dépôt du cobalt ou du molybdène s'écrira " S_C " ou " S_D ".
- * La Couche Couvrante aura pour symbole "C.C".

STRUCTURE de Al_2O_3



Couche C



Couche D

-  Ion oxygène
-  Site octaédrique (occupés par Al^{3+})
-  Site tétraédrique ($2/3$ occupés par Al^{3+})



b) Système Co-Al₂O₃ :

Dans le chapitre III (2ème partie), nous avons caractérisé le recouvrement de l'alumine par le cobalt en utilisant l'E.S.C.A. : les atomes de cobalt déposés sous forme d'ions Co²⁺, occupent des sites tétraédriques au stade la monocouche. Dans ce cas, l'aire minimale occupée par atome de cobalt est comprise entre 33 et 50 Å². Une corrélation remarquable est à souligner entre cette première valeur et celle précédemment obtenue (3) lors de l'étude de l'imprégnation de cette même alumine par des solutions contenant des ions ferriques (en milieu légèrement acide pour éviter toute polymérisation des cations Fe³⁺).

L'adsorption des ions ferriques sur alumine suit un isotherme de Langmuir, tant que la concentration de la solution d'imprégnation n'est pas trop forte (figure II₄₂) : c'est une adsorption spécifique des cations Fe³⁺ sur le support. Pour des concentrations beaucoup plus élevées, il y a en plus de cette adsorption spécifique, une quantité de fer non négligeable retenu, avec la solution, dans les pores et à la surface du support. La limite maximale, de l'adsorption spécifique est de 2,72% en poids de fer, ce qui correspond à l'occupation de 34 Å² d'alumine par atome de fer.

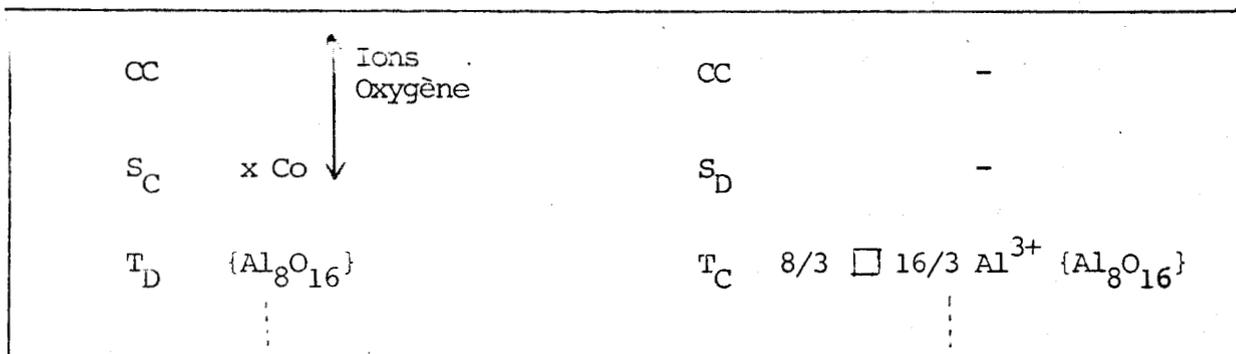
Puisqu'il y a accord parfait entre ce résultat et la mesure E.S.C.A. précédemment citée, on peut conclure que les ions Fe³⁺ s'adsorbent spécifiquement, comme les ions Co²⁺, dans les sites tétraédriques de la surface du support.

Deux modèles peuvent être proposés pour décrire cette adsorption spécifique en site tétraédrique.

1° - Recouvrement de la couche T_D de Al₂O₃ :

Si on prend comme hypothèse le recouvrement, seule la couche T_D de l'alumine sera concernée puisqu'elle seule permet la formation d'une couche S_C contenant des sites tétraédriques.

Le schéma suivant en rend compte



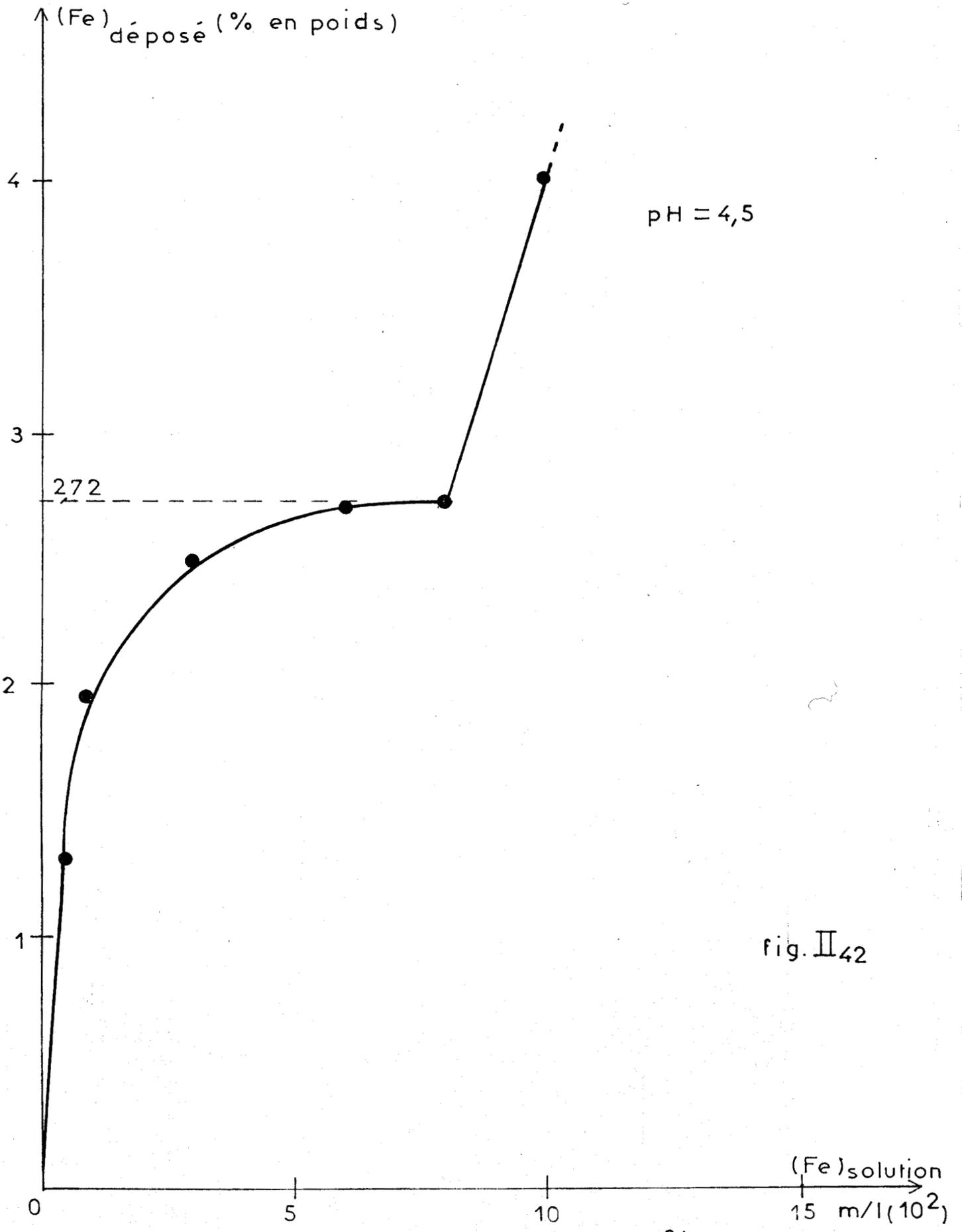


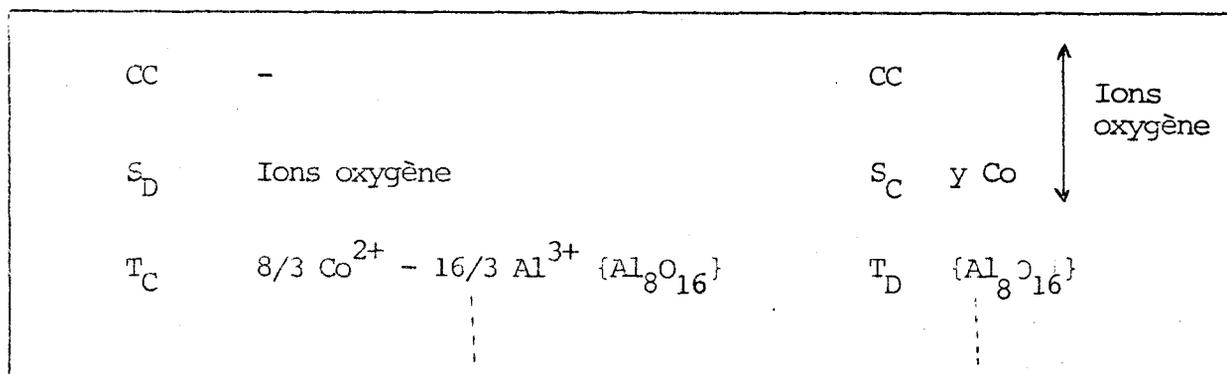
fig. II₄₂

ISOTHERME D ADSORPTION DES IONS Fe³⁺ SUR Al₂O₃

Par surface élémentaire, on peut placer au maximum 8 atomes de cobalt ($x = 8$). Dans ce cas, l'aire moyenne occupée par atome de cobalt est de $22,5 \text{ \AA}^2$, compte tenu d'une répartition de 50% T_D et 50% T_C . Cette valeur est trop faible par rapport au résultat expérimental. En fait, une aire de 34 \AA^2 par atome de cobalt correspond à $x = 16/3$, valeur caractéristique du nombre de sites tétraédriques occupés par des ions Al^{3+} sur une couche T_C . On aurait donc un prolongement de la structure $\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma$ et ce serait la limite de formation de la monocouche de cobalt (ou de Fe^{3+}). Nous avons vu qu'au-delà, l'oxyde Co_3O_4 se formait.

2° - Incorporation dans la couche T_C de Al_2O_3 :

Schuit avait montré, par des schémas similaires aux nôtres, que le cobalt pouvait migrer dans le réseau de l'alumine pour former, à la limite, le spinelle CoAl_2O_4 . Or, nos conditions expérimentales laissent le cobalt entièrement réductible par l'hydrogène, ce qui rend cette hypothèse peu probable dans notre cas. Toutefois, on peut envisager l'incorporation du cobalt dans la couche T_C de l'alumine selon le schéma suivant :



Si le cobalt s'incorpore dans T_C , sans formation parallèle d'une couche S_C , conformément au modèle précédent ($y = 0$), un atome de cobalt occupe au minimum 68 \AA^2 . Ce résultat est trop élevé par rapport à la valeur obtenue par E.S.C.A.. Par conséquent, il faudrait former en même temps une couche S_C ($y \neq 0$). Une aire de 34 \AA^2 entraînerait une valeur limite de $8/3$ pour y , ce qui ne correspond à aucune contrainte géométrique d'empilement, ni à aucune contrainte d'équilibre des charges.

3° - Conclusion :

Nous venons de montrer que les deux possibilités présentées permettent de rendre compte des résultats expérimentaux. On peut également avoir affaire à une situation intermédiaire dans le cas du second modèle : nombre d'atome de cobalt dans T_C inférieur à $8/3$ et $16/3 > y > 8/3$. Le premier modèle reste toutefois plus attractif dans la mesure où il prend en compte clairement la notion de limite de recouvrement associée à la rupture de pente trouvée expérimentalement.

c) Système Mo-Al₂O₃ :

Si l'incorporation des ions Co^{2+} dans les sites vacants de la couche T_C est une possibilité que l'on peut envisager car la charge de cet ion n'est pas trop élevée, par contre, incorporer l'ion libre Mo^{6+} dans ces mêmes sites est beaucoup moins probable du fait des contraintes électrostatiques. Au niveau de l'imprégnation, on n'a pas l'ion Mo^{6+} libre, mais des ions molybdate ou polymolybdate peu chargés et beaucoup plus volumineux, ce qui rend également l'hypothèse de l'incorporation, sans destruction de la structure superficielle de l'alumine, peu vraisemblable. La seule manière de déposer le molybdène est de former une couche supplémentaire. En solution, Mo(VI) est indifféremment tétracoordonné ou octacoordonné : cette propriété pourra, a priori, se retrouver à la surface du support. Dans ce cas, il y aura formation simultanée des couches S_C et S_D selon un schéma que Schuit a déjà proposé :

| | | | |
|-------|---|-------|-------------------------------------|
| CC | Ions oxygène | CC | Ions oxygène |
| S_D | $\{Mo_8O_{16}\}$ | S_C | $\square_{8-x} Mo_x \{Mo_8O_{16}\}$ |
| T_C | $8/3 \square_t \cdot 16/3 Al^{3+} \{Al_8O_{16}\}$ | T_D | $\{Al_8O_{16}\}$ |

Lorsqu'on forme la couche S_C , il est très peu probable que x atteigne la valeur maximale possible ($x = 8$) parce que la couche couvrante CC, indispensable pour compenser l'excès de charges positives, a une capacité limitée (16 atomes par surface élémentaire) et parce que les interactions électrostatiques

rendent cette structure fragile. Il est donc raisonnable de considérer x comme très petit. Si $x = 0$, l'aire occupée par le molybdène est égale à 11 \AA^2 . Cette valeur est assez faible par rapport au résultat fourni par l'E.S.C.A. : la monocouche de molybdène est atteinte expérimentalement quand un atome occupe entre 18 et 20 \AA^2 . En fait, la mesure E.S.C.A. ne donne qu'une aire maximale, puisqu'il est possible que la monocouche ne soit pas entièrement saturée quand les cristallites de MoO_3 se forment. C'était d'ailleurs le cas du système $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$. Ceci s'explique facilement pour le molybdène. Les ions molybdate, dans la solution d'imprégnation, pour s'adsorber réagissent avec deux groupements OH de la surface de l'alumine en éliminant une molécule d'eau (4) (5). La capacité d'adsorption des ions en solution est donc proportionnelle à la probabilité de trouver deux groupements hydroxyles proches l'un de l'autre. Péri (6) a calculé cette probabilité pour la réaction de déshydratation : 70% de la surface est concernée. Si on corrige ce résultat E.S.C.A. de cette valeur, on obtient une aire de 12 à 14 \AA^2 occupée par atome de molybdène lorsque le recouvrement est complet. C'est une valeur très proche de la valeur théorique énoncée ci-dessus. L'accord semble donc satisfaisant. Cependant, ce cas de figure avec $x = 0$ est relativement idéal. En effet, on peut avoir une situation intermédiaire pour le recouvrement selon S_C : quelques sites tétraédriques sont occupés ($x \neq 0$) et il reste des sites octaédriques vacants. Il est cependant difficile d'apprécier cette répartition à partir des spectres E.S.C.A. du molybdène, puisqu'on ne peut discerner l'environnement tétraédrique de l'environnement octaédrique. Les travaux de Hall et Lojaco par R.P.E. et magnétisme d'une part (7) et l'analyse théorique d'Abdo et Coll. (8) d'autre part, permettent de donner un ordre de grandeur de cette répartition. On ne détecte, par R.P.E., que 10% au maximum du Mo(V) formé durant un traitement réducteur. Or, cette espèce Mo(V) , lorsqu'elle est déposée sur alumine, a les caractéristiques d'un environnement tétraédrique. Si cette approche théorique est applicable à notre système, on peut estimer que moins de 10% du molybdène total occupera les sites tétraédriques de S_C . Ceci correspond à une valeur de x voisine de 1,5, ce qui est assez faible.

d) Système Co-Mo- Al_2O_3 :

1° - Domaine I :

Le domaine I, correspondant à des teneurs en cobalt et molybdène faibles par rapport au recouvrement en monocouche ($\geq 1/3$ pour le cobalt si celui-ci est réellement réparti dans les sites tétraédriques et $\geq 1/2$ pour le molybdène), peut donc être décrit par la coexistence des modèles limites précédents. La compé-

tition pour occuper les sites superficiels de l'alumine, au stade de l'imprégnation, est en effet fort peu probable.

2° - Phase "Mo₄Co" :

Avant d'évoquer les modèles de surfaces de la phase "Mo₄Co", rappelons brièvement ses propriétés essentielles qui ont été largement détaillées dans les chapitres et paragraphes précédents :

- La réponse photoélectronique du molybdène de la phase "Mo₄Co" est la même que celle du molybdène réparti en monocouche.
- La réponse photoélectronique du cobalt est fortement diminuée.
- La réductibilité (par H₂) du molybdène de "Mo₄Co" est la même que celle du molybdène de la phase "Mo_L".
- Le cobalt est insensible à la réduction.

Les propriétés précédemment résumées, qui ont été obtenues par E.S.C.A., concernent la série d'échantillons aux teneurs minimales en cobalt et molybdène au-delà desquelles la phase "Mo₄Co" se forme. Cette limite, point d'intersection des domaines II, III et IV du diagramme de phases présenté dans la première partie, a pour coordonnée :

$$\{Co\}_{\text{mini}} = 1\%$$

$$\{Mo\}_{\text{mini}} = 6,48\%$$

Pour le système Co-Al₂O₃, la monocouche est atteinte pour une teneur de 3% en poids de cobalt (valeur par défaut). Donc, cette teneur $\{Co\}_{\text{mini}}$ correspond au plus à 1/3 de monocouche. Pour le système Mo-Al₂O₃, expérimentalement la monocouche est atteinte pour 8 à 10% de molybdène, ce qui correspond à 70% de la capacité d'adsorption de la surface du support. La teneur $\{Mo\}_{\text{mini}}$ est environ la moitié de la teneur totale en molybdène nécessaire pour recouvrir entièrement la surface. Ces calculs préalables permettent d'envisager raisonnablement que la phase "Mo₄Co" se répartit en monocouche selon un ou plusieurs modèle(s) qui ne peuvent être établis qu'à l'aide des hypothèses suivantes :

- On considère toujours que l'adsorption du cobalt est spécifique.

- La couche comportant le molybdène sera superposée à celle comportant le cobalt. Ces deux couches n'auront donc pas la même structure.
- Il faut statistiquement 4 atomes de molybdène pour recouvrir 1 atome de cobalt.

L'adsorption spécifique du cobalt, en site tétraédrique, peut être décrite par deux modèles limites que nous allons utiliser comme base pour l'élaboration de la structure de "Mo₄Co".

- Cas α :

Il s'agit de compléter, avec le molybdène, la structure pour laquelle les couches T_C et S_D ne possèdent aucun atome de cobalt. Le cobalt, présent dans la couche S_C, est recouvert par une nouvelle couche S'_D dans laquelle le molybdène est octacoordonné, à raison de 8 atomes de molybdène au maximum par surface élémentaire.

Le schéma obtenu est le suivant :

| | | | |
|-----------------|------------------------------------|----------------|--|
| CC | Ions oxygène | | |
| S' _D | {Mo ₈ O ₁₆ } | CC | - |
| S _C | x Co | S _D | - |
| t _d | {Al ₈ O ₁₆ } | T _C | 8/3 □ 16/3 Al ³⁺ {Al ₈ O ₁₆ } |
| | ⋮ | | ⋮ |

Ce schéma rend bien compte de la moitié du recouvrement de la surface en molybdène puisque nous admettons que S_D n'est pas occupée. Dans la formation de S_C, x peut prendre au maximum la valeur 8. Mais pour que le rapport atomique Mo/Co soit égal à 4, il faut admettre que x prend la valeur 2, ce qui correspond au quart du recouvrement possible de la surface par le cobalt. Ceci est très proche de l'évaluation précédente à partir de {Co}_{mini}. Ce modèle qui rend parfaitement compte de toutes les observations expérimentales implique donc que l'adsorption du molybdène est davantage favorable à la formation de la couche S'_D plutôt

qu'à une répartition statistique entre S'_D et S_D . L'adsorption du molybdène serait donc spécifique. Ce schéma est illustré par la figure II₄₃.

- Cas β :

La structure de départ est constituée de cobalt incorporé dans la couche T_C et en recouvrement pour former la couche supplémentaire S_C . Le molybdène recouvre ces deux types de couches selon la représentation suivante :

| CC | Ions oxygène | CC | Ions oxygène |
|-------|---|--------|----------------------|
| S_D | $\{Mo_8O_{16}\}$ | S'_D | $y/2 \{Mo_8O_{16}\}$ |
| T_C | $2/3 \square \quad 2 Co^{2+} \quad 16/3 Al^{3+} \quad \{Al_8O_{16}\}$ | S_C | $y Co$ |
| | | T_D | $\{Al_8O_{16}\}$ |
| | | | |

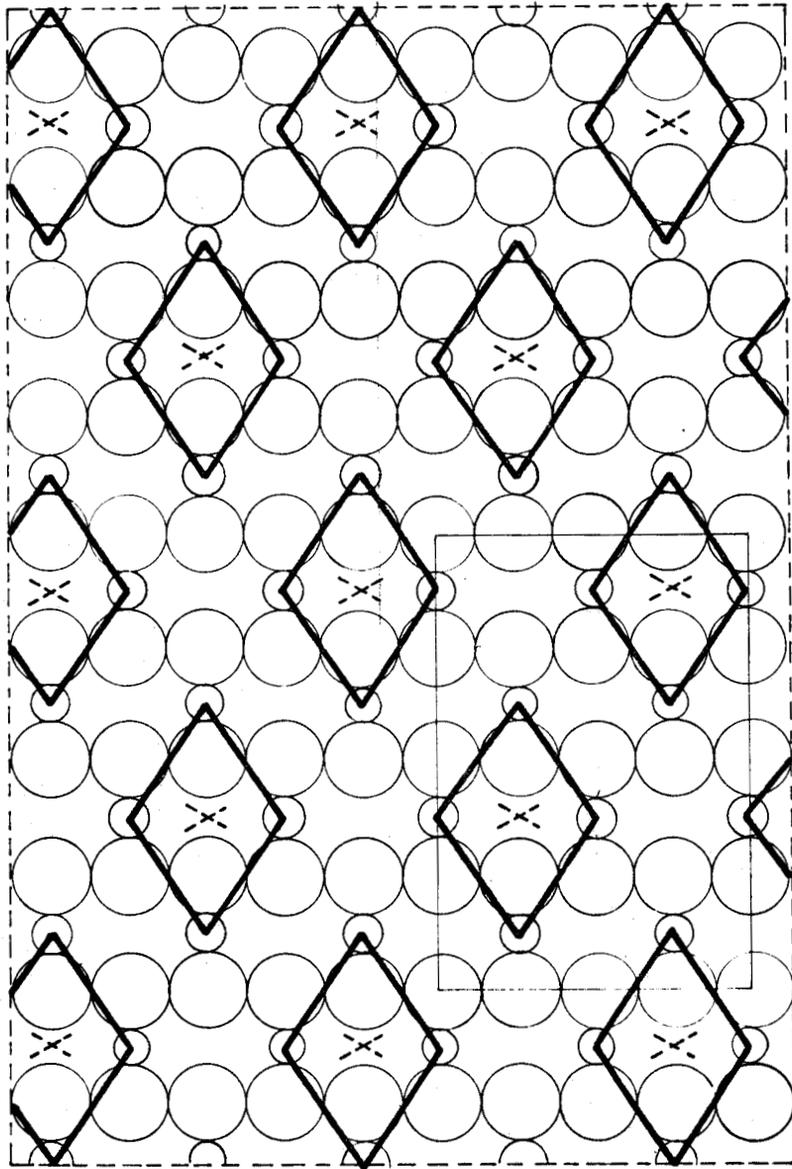
Pour le système $Co-Al_2O_3$, le schéma le plus représentatif des résultats expérimentaux était $8/3$ d'ion cobalt dans les sites tétraédriques de T_C et $y = 8/3$ d'ion Co^{2+} dans S_C . Maintenant, pour tenir compte de la moitié du recouvrement en molybdène et de la stoechiométrie 4 molybdène pour 1 cobalt, il nous faut laisser vacant $2/3$ de sites tétraédriques de T_C et prendre $y = 0$. De nouveau, ce modèle montre que le molybdène s'adsorbe préférentiellement sur la couche occupée par le cobalt.

- Conclusion :

Les deux modèles de structure α et β de la phase " Mo_4Co " présentent un point commun : le molybdène s'adsorbe toujours spécifiquement sur la face contenant le cobalt. Les critères permettant de choisir entre ces deux modèles restent cependant très qualitatifs.

. Si l'on se réfère aux conclusions émises lors de la discussion sur l'adsorption spécifique du cobalt seul, la structure, à partir de laquelle le cas α a été élaborée, est plus probable.

MODELE DE STRUCTURE DE LA PHASE MO_4Co



- Position de l'oxygène
- Position d'un site octaédrique
- X Site tétraédrique occupé dans la couche C sous jacente

fig II 43

. Le modèle β ne tient absolument pas compte du recouvrement éventuel du cobalt en S_C alors qu'il était nécessaire dans le système $Co-Al_2O_3$.

. Le modèle α semble plus fragile que le modèle β car la sous-couche S_C n'est seulement occupée qu'au quart.

Les deux premiers arguments sont favorables au modèle α , le dernier oriente davantage le choix vers β . A ce stade, la discussion reste ouverte.

Nous n'avons discuté que d'une répartition en monocouche de la phase " Mo_4Co ". Une structure en multicouches doit probablement se former quand les teneurs en molybdène et cobalt augmentent tout en laissant constant et égal à 4 leur rapport atomique. Cependant, pour l'instant il est prématuré d'établir un modèle de cet arrangement.

==oooOooo==

B I B L I O G R A P H I E

--0000000--

- (1) C.G.A. SCHUIT et B.C. GATES
A.I.C.H.E. Journal 19, 417 (1973).
- (2) B.C. LIPPENS
Ph.D. Thesis, University of Delft, The Netherlands (1961).
- (3) J. GRIMBLLOT
Thèse de Troisième Cycle, 1972, Lille.
- (4) M. DUFAUX, M. CHE et C. NACCACHE
C.R. Acad. Sci. C, 268, 2255 (1969).
- (5) F.E. MASSOTH
J. Catalysis 30, 204 (1973).
- (6) J.B. PERI
J. Phys. Chem. 69, 220 (1975).
- (7) W.K. HALL et M. LOJACONO
Congrès International sur la Catalyse, Londres, Preprint A₁₆,
(1976).
- (8) S. ABDO, M. LOJACONO, R.B. CLARKSON et W.K. HALL
J. Catal. 36, 330 (1975).

C O N C L U S I O N D E L A D E U X I È M E P A R T I E

--0000000--

La caractérisation par la spectroscopie photoélectronique des catalyseurs d'hydrodésulfuration du type Co-Mo-Al₂O₃ s'est déroulée en trois étapes successives.

En premier lieu, nous avons analysé en détail les oxydes de molybdène et de cobalt sans support. Nous avons déterminé, avec une précision raisonnable, les déplacements chimiques des états Mo(IV), Mo(V) et Mo(VI). Ces résultats sont compatibles avec les données de la littérature. Pour définir le degré d'oxydation et l'environnement des ions cobalt présents dans différents oxydes -CoO, Co₃O₄, CoAl₂O₄- nous avons une double information : la présence d'un pic satellite intense de type "shake-up" lorsqu'on a affaire à un état paramagnétique de haut spin et la valeur de l'énergie de liaison. C'est l'ion Co²⁺, en environnement tétraédrique, qui présente le déplacement chimique le plus important par rapport au métal.

En second lieu, nous nous sommes intéressés à l'état chimique du molybdène et du cobalt et au recouvrement de la surface du support pour les systèmes de base Mo-Al₂O₃ et Co-Al₂O₃. Dans chacun des cas, la répartition en monocouche de l'élément déposé peut être mise en évidence par le calcul de la réponse photoélectronique de l'élément émetteur de surface. Pour le système Mo-Al₂O₃, un modèle illustrant cette répartition en monocouche, inspiré par Schuit, est proposé. L'évaluation du pourcentage de sites tétraédriques de l'alumine occupés reste la seule inconnue. Lorsque la teneur en cobalt est faible, on a en surface des ions Co²⁺ (t) répartis en mono-

couche. Aux fortes teneurs, il y a formation de l'oxyde Co_3O_4 supporté. Deux schémas extrêmes peuvent être établis pour rendre compte de cette répartition en monocouche du cobalt. Le modèle correspondant au prolongement de la structure $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ est plus probable. Il est à noter également que cet arrangement en monocouche est détruit irréversiblement lorsque l'échantillon est réduit sous hydrogène.

L'ensemble des données précédentes a été utilisé pour étudier le système $\text{Co-Mo-Al}_2\text{O}_3$. Les résultats obtenus sont en parfait accord avec le diagramme de phases établi lors de la première partie. L'accent s'est surtout porté sur une meilleure définition de la phase " Mo_4Co " répartie en monocouche. Dans les deux modèles de structure présentés, le cobalt est intercalé entre le support et une couche d'oxyde de molybdène.

--oooOooo--

C O N C L U S I O N

G E N E R A L E

Grâce à l'utilisation de la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (E.S.C.A.), nous avons déterminé l'état chimique du cobalt et du molybdène, la nature du recouvrement -monocouche ou cristallites-, l'interaction du métal supporté avec l'alumine... dans le cas des catalyseurs $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Co-Mo-Al}_2\text{O}_3$. Pour chacun de ces trois systèmes, nous avons discuté les modèles de structures superficielles les plus représentatifs, compte tenu des éléments suivants :

- Etude préliminaire, par thermogravimétrie et R.P.E., permettant une caractérisation chimique globale.
- Etalonnages en énergie de liaison, obtenus à partir des oxydes non supportés, de tous les états d'oxydation stables des éléments cobalt et molybdène.
- Détection et mesure de l'amplitude d'un pic satellite de type "shake-up" pour certains ions paramagnétiques du cobalt.
- Détermination de la réponse photoélectronique du métal déposé.

Cependant, pour progresser davantage dans les applications de la spectroscopie photoélectronique, notamment pour les systèmes catalytiques, il est nécessaire de mieux définir la mesure de l'énergie de liaison afin de la corrélérer avec les propriétés chimiques des éléments étudiés. Le problème se pose en effet d'évaluer, le plus précisément possible, l'énergie de relaxation extra-atomique qui se manifeste lors de la formation d'un phototrou dans les couches internes de l'atome. Ce point prend une importance toute particulière lorsqu'on aura à étudier la nature des liaisons formées lors de la chimisorption de molécules sur un catalyseur. L'amplitude de la relaxation, au niveau des atomes chimisorbés en surface, est actuellement difficilement prévisible. Moyennant un progrès dans ce domaine,

il serait dès lors tentant d'étudier la chimisorption de molécules sulfurées sur les catalyseurs Co-Mo-Al₂O₃ que nous venons d'étudier.

--ooooOooo--

TABLE DES MATIERES

-=0000000=-

PAGE :

INTRODUCTION GENERALE

BIBLIOGRAPHIE

PREMIERE PARTIE : MISE EN EVIDENCE DES PHASES Co-Mo A LA SURFACE DE Al_2O_3 (R.P.E. ET THERMOGRAVIMÉTRIE)

| | |
|---|----|
| - INTRODUCTION..... | 1 |
| - BIBLIOGRAPHIE..... | 2 |
| - <u>CHAPITRE I</u> : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE..... | 3 |
| A - INTRODUCTION..... | 3 |
| B - NATURE DES PHASES ET SITES SUPERFICIELS..... | 4 |
| a) Rôle du support et des conditions de calci- nation..... | 4 |
| b) Influence des conditions d'imprégnation..... | 7 |
| C - REACTIVITE DES PHASES ET SITES SUPERFICIELS.... | 12 |
| a) Réductibilité..... | 12 |
| b) Adsorption..... | 14 |

.../...

| | |
|--|----|
| D - CONCLUSION..... | 15 |
| BIBLIOGRAPHIE..... | 17 |
| - <u>CHAPITRE II</u> : ETUDE DU SYSTEME Co-Mo-AL ₂ O ₃ PAR | |
| THERMOGRAVIMÉTRIE ET R.P.E..... | 21 |
| A - INTRODUCTION..... | 21 |
| B - PREPARATION DES ECHANTILLONS..... | 21 |
| a) Support..... | 21 |
| b) Imprégnation..... | 23 |
| c) Calcination..... | 24 |
| C - ETUDE DU SYSTEME Co-Al ₂ O ₃ | 24 |
| a) Résultats de gravimétrie..... | 24 |
| b) Résultats de R.P.E..... | 26 |
| c) Conclusions..... | 26 |
| D - ETUDE DU SYSTEME Mo-Al ₂ O ₃ | 27 |
| a) Résultats de gravimétrie..... | 27 |
| b) Résultats de R.P.E..... | 29 |
| c) Discussion des résultats..... | 29 |
| E - ETUDE DU SYSTEME Co-Mo-Al ₂ O ₃ | 32 |
| a) Etablissement d'un diagramme de phases..... | 32 |
| - <i>Domaine I</i> | 33 |
| - <i>Domaine II</i> | 33 |
| - <i>Domaine III</i> | 33 |
| b) Caractérisation de la phase "Mo ₄ Co" par R.P.E..... | 34 |
| - BIBLIOGRAPHIE..... | 36 |
| - CONCLUSION DE LA PREMIÈRE PARTIE..... | 38 |

.../...

.../...

DEUXIEME PARTIE : ENVIRONNEMENT ET DEGRE D'OXYDATION DES IONS
DANS LES DIFFERENTES PHASES
(E.S.C.A.)

| | |
|---|----|
| - INTRODUCTION..... | 39 |
| - <u>CHAPITRE I</u> : METHODE E.S.C.A..... | 40 |
| A - PRINCIPE ET APPLICATION A LA CATALYSE..... | 40 |
| a) Principe de la méthode..... | 40 |
| b) Application à l'étude de catalyseurs..... | 41 |
| 1° - Caractéristiques de solides catalyseurs.... | 41 |
| 2° - Adsorption sur métaux..... | 42 |
| 3° - Métaux sur support..... | 42 |
| B - MESURES E.S.C.A..... | 43 |
| a) Méthode expérimentale..... | 43 |
| - Le spectromètre..... | 43 |
| - Conditions opératoires..... | 44 |
| b) Détermination de l'énergie de liaison..... | 46 |
| c) Echantillons de référence et niveaux électro- niques exploités..... | 48 |
| d) Acquisition et traitement des données..... | 51 |
| BIBLIOGRAPHIE..... | 55 |
| - <u>CHAPITRE II</u> : ETUDE DU SYSTEME Mo-AL ₂ O ₃ | 60 |
| A - ETALONNAGES PRELIMINAIRES..... | 60 |
| a) Cas de l'anhydride molybdique MoO ₃ | 60 |
| 1° - Effet de l'irradiation par rayons X (1486,6 eV)..... | 61 |

.../...

| | |
|--|----|
| 2° - Effet de chauffage de l'échantillon ($\text{MoO}_3(a)$) dans la chambre de mesure E.S.C.A..... | 61 |
| 3° - Conclusion..... | 62 |
| b) Cas de MoO_2 et Mo^0 | 63 |
| c) Résultats récapitulatifs et comparaison avec les données de la littérature..... | 64 |
| B - ETUDE DES CATALYSEURS $\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$ | 66 |
| a) Etat chimique et interaction avec le support..... | 66 |
| b) Recouvrement de la surface par le molybdène..... | 69 |
| C - CONCLUSIONS..... | 71 |
| BIBLIOGRAPHIE..... | 72 |
| | |
| - <u>CHAPITRE III</u> : ETUDE DU SYSTÈME $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ | 74 |
| A - ETUDE DES OXYDES DE COBALT SANS SUPPORT..... | 74 |
| a) Introduction..... | 74 |
| b) Critères d'obtention de satellites pour les ions cobalt..... | 75 |
| c) Etude de la réductibilité de l'oxyde Co_3O_4 | 76 |
| d) Etude du déplacement chimique..... | 80 |
| 1° - Résultats..... | 80 |
| 2° - Interprétation..... | 82 |
| e) Conclusions..... | 85 |
| B - ETUDE DES OXYDES DE COBALT DEPOSES SUR ALUMINE..... | 86 |
| a) Catalyseurs sous forme oxydée..... | 86 |
| 1° - Résultats..... | 86 |
| a) Spectres obtenus entre la température ambiante et 100°C | 86 |
| b) Réduction et oxydation des échantillons "in situ"..... | 88 |
| γ) Evolution du paramètre R_{Co} | 88 |

.../...

.../...

| | |
|--|-----|
| 2° - Discussion des résultats..... | 89 |
| α) Recouvrement de l'alumine en monocouche.. | 89 |
| β) Formation et répartition sur l'alumine de la phase Co_3O_4 | 90 |
| γ) Comparaison avec les mesures de thermo- gravimétrie..... | 94 |
| b) Catalyseurs réduits par l'hydrogène..... | 96 |
| 1° - Résultats..... | 96 |
| 2° - Discussion..... | 97 |
| α) Identification des espèces..... | 97 |
| β) Evolution du paramètre R_{Co} | 97 |
| c) Effet d'un traitement prolongé à 400°C sous vide. | 99 |
| 1° - Résultats..... | 99 |
| 2° - Discussion..... | 100 |
| C - CONCLUSION..... | 101 |
| BIBLIOGRAPHIE..... | 102 |

- CHAPITRE IV : SYSTÈME $Co-Mo-Al_2O_3$: ÉTUDE PAR E.S.C.A.
ET MODÈLES DE SURFACE..... 104

| | |
|---|-----|
| A - RESULTATS E.S.C.A..... | 105 |
| a) Etude du domaine I..... | 105 |
| 1° - Echantillons..... | 105 |
| 2° - Résultats..... | 106 |
| 3° - Nature des espèces déposées et recouvrement. | 107 |
| α) Molybdène..... | 107 |
| β) Cobalt..... | 107 |
| γ) Conclusion..... | 107 |
| b) Etude de la phase " Mo_4Co "..... | 108 |
| 1° - Echantillons..... | 108 |
| 2° - Résultats..... | 109 |
| 3° - Sites occupés et recouvrement..... | 109 |
| α) Sites occupés..... | 109 |
| β) Recouvrement..... | 109 |

.../...

| | |
|---|-----|
| B - MODELES DE SURFACE..... | 111 |
| a) Schéma de l'alumine..... | 111 |
| b) Système Co-Al ₂ O ₃ | 113 |
| 1° - Recouvrement de la couche T _D de Al ₂ O ₃ | 113 |
| 2° - Incorporation dans la couche T _C de Al ₂ O ₃ | 114 |
| 3° - Conclusion..... | 115 |
| c) Système Mo-Al ₂ O ₃ | 115 |
| d) Système Co-Mo-Al ₂ O ₃ | 116 |
| 1° - Domaine I..... | 116 |
| 2° - Phase "Mo ₄ Co"..... | 117 |
| - Cas α..... | 118 |
| - Cas β..... | 119 |
| - Conclusion..... | 119 |

| | |
|--------------------|-----|
| BIBLIOGRAPHIE..... | 121 |
|--------------------|-----|

| | |
|---------------------------------------|-----|
| CONCLUSION DE LA DEUXIÈME PARTIE..... | 122 |
|---------------------------------------|-----|

CONCLUSION GENERALE

