

50376
1982
129

N° d'ordre : 534

50376
1982
129

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Alain D'HUYSSER

Maître-Assistant

ETUDE PAR LA SPECTROSCOPIE DE
PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X DE LA
REPARTITION DES IONS CUIVRE Cu^+ ET Cu^{++}
DANS DES STRUCTURES DE TYPE SPINELLE :



Soutenue le 28 janvier 1982 devant la Commission d'Examen :

Membres du Jury: MM.	J.P. BONNELLE	Président et Rapporteur
	B. DELMON	Rapporteur
	M. LENGLET	Rapporteur
	M. DELHAYE	Examineur
	C. GLEITZER	Examineur

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

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER,
CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P.GERMAIN, GLACET,
GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE,
LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET,
MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARD, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN,
ZAMANSKI.

PROFESSEUR EMERITE

M. A.LEBRUN.

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

MM. R.DEFRETIN, M.PARREAU, J.LOMBARD.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. M.MIGEON.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M. VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire

PROFESSEURS - 1ère Classe

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale

M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOCT Jacques	Génie Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie Organique Biologique
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. POUZET Pierre	Analyse Numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème Classe

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie Animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BOBE Bernard	Sciences Economiques
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BOIVIN Jean-Claude	Chimie Minérale
M. BONNELLE Jean-Pierre	Catalyse
M. BOSCOQ Denis	Probabilités
M. BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M. BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. CHAPOTON Alain	Electronique

M. COQUERY Jean-Marie	Psychophysiologie
Mme CORSIN Paule	Paléontologie
M. CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M. COUTURIER Daniel	Chimie Organique
M. CRAMPON Norbert	Hydrogéologie et Environnement
M. CROSNIER Yves	Electronique
Mlle DACHARRY Monique	Géographie
M. DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie Animale
M. DEMUNTER Paul	Sociologie
M. DE PARIS Jean-Claude	Analyse
M. DEPREZ Gilbert	Physique du Solide et Cristallographie
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
Mlle DESSAUX Odile	Spectroscopie de la Réactivité Chimique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. DHAINAUT André	Biologie Animale
Mme DHAINAUT Nicole	Biologie Animale
M. DORMARD Serge	Sciences Economiques
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M. DUBOIS Henri	Spectroscopie Hertzienne
M. DUBRULLE Alain	Spectroscopie Hertzienne
M. DUEE Gérard	Géologie
M. DYMENT Arthur	Mécanique
Mme EVRARD Micheline	Chimie Appliquée
M. FLAMME Jean-Marie	Technologie de Construction
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des Cristaux
M. FONTAINE Jacques	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. FOURNET Bernard	Biochimie Structurale
M. GERVAIS Michel	Gestion
M. GLORIEUX Pierre	Physique Moléculaire et Rayonnements Atmosphériques
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GREVET Patrick	Sciences Economiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HENRY Jean-Pierre	Génie Mécanique
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M. HOUDART René	Physique Atomique et Moléculaire
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JACOB Pierre	Probabilités et Statistiques
M. JACQUILLAT Bertrand	Gestion
M. JOURNEL Gérard	Spectroscopie Hertzienne
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
Mme LECLERCQ Ginette	Catalyse
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LEMAIRE Jean	Spectroscopie Hertzienne
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LEROY Jean-Marie	Méthodologie
M. LEROY Yves	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. LEVASSEUR Michel	Sciences Economiques
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique Théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MACKE Bruno	Physique Moléculaire et Rayonnements Atmosphériques

M. MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M ^{le} MARQUET Simone	Probabilités
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MIGEON Michel	Chimie Physique
M. MIGNOT Fulbert	Analyse Numérique
M. MONTEL Marc	Physique du Solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et Biochimie Appliquées
M ^{me} N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie Analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
M ^{le} PAUPARDIN Colette	Biologie Physiologie Végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie Organique
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PETIT Francis	Chimie Organique, Minérale et Analytique
M. PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M. PORCHET Maurice	Biologie Animale
M. POVY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. RAOULT Jean-François	Géologie Structurale
M. RICHARD Alain	Biologie Animale
M. RIETSCH François	Physique des Polymères
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SALAMA Pierre	Sciences Economiques
M ^{me} SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie Moléculaire
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIWA Henri	Chimie Organique
M. SOMME Jean	Géographie
M ^{le} SPIK Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie Alimentaire
M. THERY Pierre	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. VANDORPE Bernard	Chimie Minérale
M. VERBERT André	Biochimie
M. VILETTE Michel	Résistance des Matériaux
M. WALLART Francis	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale
M. WERNER Georges	Informatique Fondamentale Appliquée
M ^{me} ZINN-JUSTIN Nicole	Algèbre

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Catalyse Homogène et Hétérogène de l'Université des Sciences et Techniques de Lille I.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur J.P. BONNELLE, responsable de ce laboratoire, pour l'intérêt qu'il a toujours porté à mes recherches et les encouragements qu'il n'a jamais cessé de formuler. Nos discussions et nos échanges, fructueux et passionnés, ont toujours été guidés par le souci de la vérité scientifique.

Je remercie très vivement Monsieur M. LENGLET, Professeur à l'Université de Rouen, de sa collaboration efficace lors des études sur les ferrites de cuivre. Son enthousiasme et son dynamisme ont constitué, à mes yeux, autant d'éléments de motivation. Sa présence à ce Jury signifie aussi notre volonté commune de poursuivre les actions déjà entreprises.

Monsieur B. DELMON, Professeur à l'Université de Louvain et Directeur du Groupe de Physico-Chimie Minérale et de Catalyse, a bien voulu s'intéresser à mon travail, le commenter en détail, et participer au Jury. 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 M. DELHAYE, Directeur de Recherche au C.N.R.S., Directeur du laboratoire de Spectroscopie Infra-Rouge et Raman de Lille et Thiais, et de Monsieur C. GLEITZER, Directeur de Recherche au C.N.R.S., Directeur du laboratoire de Chimie du Solide Minéral de Nancy. Je les remercie d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Il m'est enfin agréable de remercier pour leur aide ou collaboration tous mes camarades chercheurs, techniciens et administratifs qui assurent la vie du laboratoire et contribuent à y maintenir une ambiance sympathique.

ETUDE PAR LA SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X
DE LA REPARTITION DES IONS CUIVRE Cu^+ ET Cu^{++} DANS DES STRUCTURES
DE TYPE SPINELLE : $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ ET $\text{Cu}_x\text{Cr}_{3-x}\text{O}_4$

TABLE DES MATIERES

-*-

	<u>PAGE</u>
INTRODUCTION.....	1
<u>CHAPITRE I</u> : GÉNÉRALITÉS, CARACTÉRISATION D'UNE ESPÈCE CHIMIQUE PAR SPECTROSCOPIE DE PHOTOÉLECTRONS.....	5
I.1. INTRODUCTION.....	7
I.2. APPAREILLAGE EXPÉRIMENTAL.....	8
I.3. L'EFFET PHOTOÉLECTRONIQUE ET SON ÉTUDE DANS LE CAS DES SOLIDES.....	13
I.3.1. LA PHOTOIONISATION ET L'ENERGIE DE LIAISON E_B ..	13
I.3.2. LA MESURE DE E_B DANS LE CAS DES SOLIDES.....	15
I.3.3. LES SOLIDES ET LEUR SURFACE - LE FOND CONTINU..	16
I.4. LA CARACTÉRISATION D'UNE ESPÈCE CHIMIQUE PAR S.P.X....	16
I.4.1. LE GLISSEMENT CHIMIQUE.....	16
I.4.2. LE COUPLAGE SPIN-ORBITE.....	19
I.4.3. L'EFFET MULTIPLET.....	20
I.4.4. L'EFFET AUGER.....	20
I.4.5. LES EFFETS DE DOUBLE EXCITATION "SHAKE UP" ET "SHAKE OFF".....	22
I.4.6. APPLICATION DE L'EFFET DE DOUBLE EXCITATION "SHAKE UP" : ETUDE QUANTITATIVE DE LA REDUCTION DE Co_3O_4	25
I.5. CONCLUSION.....	29
BIBLIOGRAPHIE.....	30

.../...

<u>C H A P I T R E II</u> : L'ANALYSE SPECTRALE -MÉTHODES EXPÉRIMENTALES.....	35
II.1. INTRODUCTION.....	37
II.2. DÉFINITION D'UN PIC PHOTOÉLECTRONIQUE.....	37
II.3. L'ANALYSE SPECTRALE.....	41
BIBLIOGRAPHIE.....	44
INTRODUCTION AUX CHAPITRES III ET IV.....	47
<u>C H A P I T R E III</u> : LA SPECTROSCOPIE DE PHOTOÉLECTRONS INDUITS PAR RAYONS X ET LA RÉPARTITION DES IONS CUIVRE Cu^+ ET Cu^{2+} DANS LES FERRITES DE CUIVRE.....	53
III.1. INTRODUCTION.....	56
III.2. PARTIE EXPÉRIMENTALE.....	57
III.2.1. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS.....	57
III.2.2. MESURES S.P.X.....	58
III.3. RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	59
III.3.1. STOECHIOMETRIE.....	59
III.3.2. DÉCOMPOSITION DES RAIES $Cu_{2p_{3/2}}$	62
III.3.3. ÉTUDE DES RAIES SATELLITES.....	67
III.3.4. PROPORTION DE CUIVRE DANS LES SITES TÉTRAÉDRIQUES.....	68
III.3.5. EXISTENCE D'UNE RÉACTION D'OXYDO-REDUCTION...	70
III.4. CONCLUSION.....	71
BIBLIOGRAPHIE.....	73

.../...

.../...

<u>C H A P I T R E IV</u> : DISTRIBUTIONS IONIQUES DES "CHROMITES DE CUIVRE", CATALYSEURS D'HYDROGÉNATION..	77
IV.1. INTRODUCTION.....	79
IV.2. LES "CHROMITES DE CUIVRE".....	80
IV.3. ÉTAT ACTUEL DES CONNAISSANCES SUR LA STRUCTURE DES SOLIDES	81
IV.4. RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	82
IV.4.1. STOECHIOMETRIE DE SURFACE DES DIFFERENTS COMPOSES.	85
IV.4.2. DECOMPOSITION DES RAIES Cr2p.....	86
IV.4.3. DECOMPOSITION DES RAIES Cu2p3/2.....	87
IV.4.4. DETERMINATION DES RAPPORTS I_{SAT}/I_{PP} DU CUIVRE DIVALENT EN ENVIRONNEMENT TETRAEDRIQUE D'IONS OXYGENE.....	90
IV.5. DISTRIBUTIONS IONIQUES.....	93
IV.6. CONCLUSION.....	95
BIBLIOGRAPHIE.....	96

<u>C H A P I T R E V</u> : CARACTÉRISATION DES SITES D'ADSORPTION D'UN "CHROMITE DE CUIVRE" EN ATMOSPHÈRE RÉDUCTRICE - MISE EN ÉVIDENCE DES ÉTATS D'ADSORPTION D'UNE MOLÉCULE.....	103
--	-----

PREMIÈRE PARTIE : CARACTÉRISATION PAR L'ÉTUDE DE RAIES S.P.X. ET AUGER D'UN CATALYSEUR "CHROMITE DE CUIVRE" EN ATMOSPHÈRE RÉDUCTRICE

V.1. CONDITIONS OPÉRATOIRES.....	105
V.2. RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	105
V.2.1. CUIVRE.....	105
V.2.2. CHROME ET OXYGENE.....	112
V.3. CONCLUSION.....	114

.../...

.../...

DEUXIÈME PARTIE : MISE EN ÉVIDENCE DES ÉTATS D'ADSORPTION
D'UNE MOLÉCULE SUR UN "CHROMITE DE CUIVRE"

V.4. INTRODUCTION.....	115
V.5. L'ÉNERGIE DE LIAISON DES ELECTRONS 1S DU FLUOR ET LES DIFFÉRENTS ÉTATS D'ADSORPTION DU FLUOROBENZÈNE SUR DES CATALYSEURS OXYDES À BASE DE CUIVRE ET DE CHROME.....	116
BIBLIOGRAPHIE.....	126
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	129

I N T R O D U C T I O N

-*-**--*--*--*--*--*--*--*--*--*--*--

La Spectroscopie de Photoélectrons Induits par Rayons X ou Ultra-Violet (S.P.X. ou S.P.U.) est une méthode récente d'investigation de la surface d'un solide. Elle occupe actuellement une place importante parmi les techniques expérimentales d'étude de la matière et touche les secteurs recherche d'un grand nombre de branches d'activité (Métallurgie, Electronique, Biochimie, Pharmacie, Chimie). Ses applications dans les différents domaines cités sont multiples.

La mise au point d'appareillages de plus en plus performants permet d'accéder à des résultats très précis et il est incontestable que dans le domaine qui est le notre : la catalyse hétérogène, les progrès réalisés sont spectaculaires. Ainsi, des informations nouvelles sont apportées sur la structure des solides catalytiques qui reste souvent très mal connue ; elles concernent particulièrement:

- La composition superficielle des catalyseurs supportés et non supportés : détermination des degrés d'oxydation des cations de surface, identification d'impuretés et de poisons, mise en évidence d'états de dispersion et d'agrégation.
- La détermination de la nature des différents sites de la surface catalytique (études qualitative et quantitative).
- La caractérisation des interactions entre support et phase supportée : nature du support (passif ou actif).

De plus, la méthode S.P.X. constitue un outil de premier choix dans l'étude des phénomènes d'interface et elle est, à ce titre, employée dans l'examen des effets d'adsorption physique ou chimique de molécules sur les surfaces catalytiques : mode d'adsorption, nature des sites d'adsorption, interférences entre états adsorbés.

Les caractérisations de la structure chimique d'un catalyseur et des effets d'adsorption à sa surface sont les deux centres d'intérêt autour desquels s'est articulé ce travail. Il s'agissait pour nous d'apporter la contribution de la spectroscopie de photoélectrons à la détermination de la structure de "chromites de cuivre", oxydes mixtes de cuivre et de chrome, catalyseurs d'hydrogénation et de déshydrogénation, qui font l'objet d'un grand nombre de travaux au laboratoire :

- Etudes structurales, afin de définir la phase, toujours inconnue, dans laquelle cristallisent ces solides et d'en préciser les propriétés. Rayons X, R.M.N. large bande, spectrométrie infrarouge, réflectance diffuse, constituent l'arsenal des techniques expérimentales mises en oeuvre actuellement.
- Tests catalytiques, destinés à détailler les mécanismes réactionnels et à les corrélés avec la structure du solide.

Afin de résoudre les problèmes qui nous étaient posés, nous avons été amenés à nous intéresser à d'autres solides, les ferrites de cuivre, qui ne sont pas à proprement parler des catalyseurs mais qui nous ont servi de modèle pour nos recherches. Il existe un certain nombre d'analogies entre "chromites" et "ferrites", toutefois, si la matrice solide dans laquelle cristallisent les ferrites est bien connue, la distribution des ions fer et cuivre dans les sites du réseau demeure sujet à controverse. Nous avons pu résoudre ce problème sur la base des seules données S.P.X. (Chapitre III) et par là même étalonner un certain nombre de résultats qui ont ensuite été appliqués au cas des "chromites de cuivre" (Chapitre IV).

Il restait enfin à "visualiser" l'adsorption d'une molécule sur les surfaces ainsi définies, puis étudier les interactions entre les sites d'adsorption du catalyseur et la molécule adsorbée (Chapitre V).

Les notions de spectroscopie de photoélectrons indispensables à la bonne compréhension de nos travaux sont exposées dans les deux premiers chapitres du mémoire. Le chapitre I décrit les principaux processus électroniques consécutifs à la photoémission et montre leur utilisation dans la caractérisa-

tion d'espèces chimiques particulières. Le chapitre II est consacré à la présentation des méthodes d'analyse permettant d'interpréter l'information spectrale.

Avant de commencer cet exposé, il nous faut préciser ici que certaines parties de chapitre et le chapitre III dans sa totalité ont été insérés sous forme de publications déjà acceptées par des revues internationales. Le contenu de la thèse et l'enchaînement des différents thèmes se prêtaient particulièrement bien à ce type de présentation, mais nous demandons toutefois l'indulgence du lecteur pour quelques répétitions inévitablement amenées par cette forme.

CHAPITRE I

--*-*-*
-**-**--**--**--**--**--**--**--

GÉNÉRALITÉS, CARACTÉRISATION D'UNE ESPÈCE CHIMIQUE PAR SPECTROSCOPIE DE PHOTOÉLECTRONS

	<u>PAGE</u>
I.1. INTRODUCTION.....	7
I.2. APPAREILLAGE EXPÉRIMENTAL.....	8
I.3. L'EFFET PHOTOÉLECTRONIQUE ET SON ÉTUDE DANS LE CAS DES SOLIDES.....	13
I.3.1. LA PHOTOIONISATION ET L'ENERGIE DE LIAISON E_B	13
I.3.2. LA MESURE DE E_B DANS LE CAS DES SOLIDES.....	15
I.3.3. LES SOLIDES ET LEUR SURFACE - LE FOND CONTINU....	16
I.4. LA CARACTÉRISATION D'UNE ESPÈCE CHIMIQUE PAR S.P.X.....	16
I.4.1. LE GLISSEMENT CHIMIQUE.....	16
I.4.2. LE COUPLAGE SPIN-ORBITE.....	19
I.4.3. L'EFFET MULTIPLLET.....	20
I.4.4. L'EFFET AUGER.....	20
I.4.5. LES EFFETS DE DOUBLE EXCITATION "SHAKE UP" ET "SHAKE OFF".....	22
I.4.6. APPLICATION DE L'EFFET DE DOUBLE EXCITATION "SHAKE UP" : ETUDE QUANTITATIVE DE LA REDUCTION DE Co_3O_4	25
I.5. CONCLUSION.....	29
BIBLIOGRAPHIE.....	30

CHAPITRE I

-*-**--*-**--*-**--*-**--

GÉNÉRALITÉS. CARACTÉRISATION D'UNE ESPÈCE CHIMIQUE PAR SPECTROSCOPIE DE PHOTOÉLECTRONS

I.1. INTRODUCTION -

L'absorption d'un quantum de lumière par la matière, gaz, liquide ou solide, apporte des informations sur la structure interne des atomes et molécules constituant l'échantillon étudié.

Si E_i et E_f désignent les énergies initiale et finale d'un système soumis à un bombardement de photons d'énergie $h\nu$ on a, entre ces trois quantités, la relation de conservation¹ :

$$E_i + h\nu = E_f \quad (1)$$

Suivant la nature de la lumière utilisée, radiations infra-rouge, ultra-violette, etc..., on définit ainsi les spectroscopies infra-rouge, ultra-violette, etc..., ces techniques expérimentales ayant en commun le fait qu'elles mettent en oeuvre une lumière excitatrice de même nature que la lumière analysée.

La spectroscopie de photoélectrons se distingue de ces méthodes par le fait que le rayonnement électromagnétique absorbé, un faisceau de rayons X ou un rayonnement ultra-violet, interagit avec la matière jusqu'à ioniser celle-ci qui perd donc ses électrons. La relation précédente s'écrit dans ce cas précis :

$$E_f = E_i + h\nu = E_j + E_c \quad (2)$$

E_j et E_c sont l'énergie de l'état ionisé et l'énergie cinétique de l'électron éjecté ; on parle dans ce cas de photoélectron. Au lieu d'analyser un rayonnement électromagnétique, on analyse donc des électrons d'énergie :

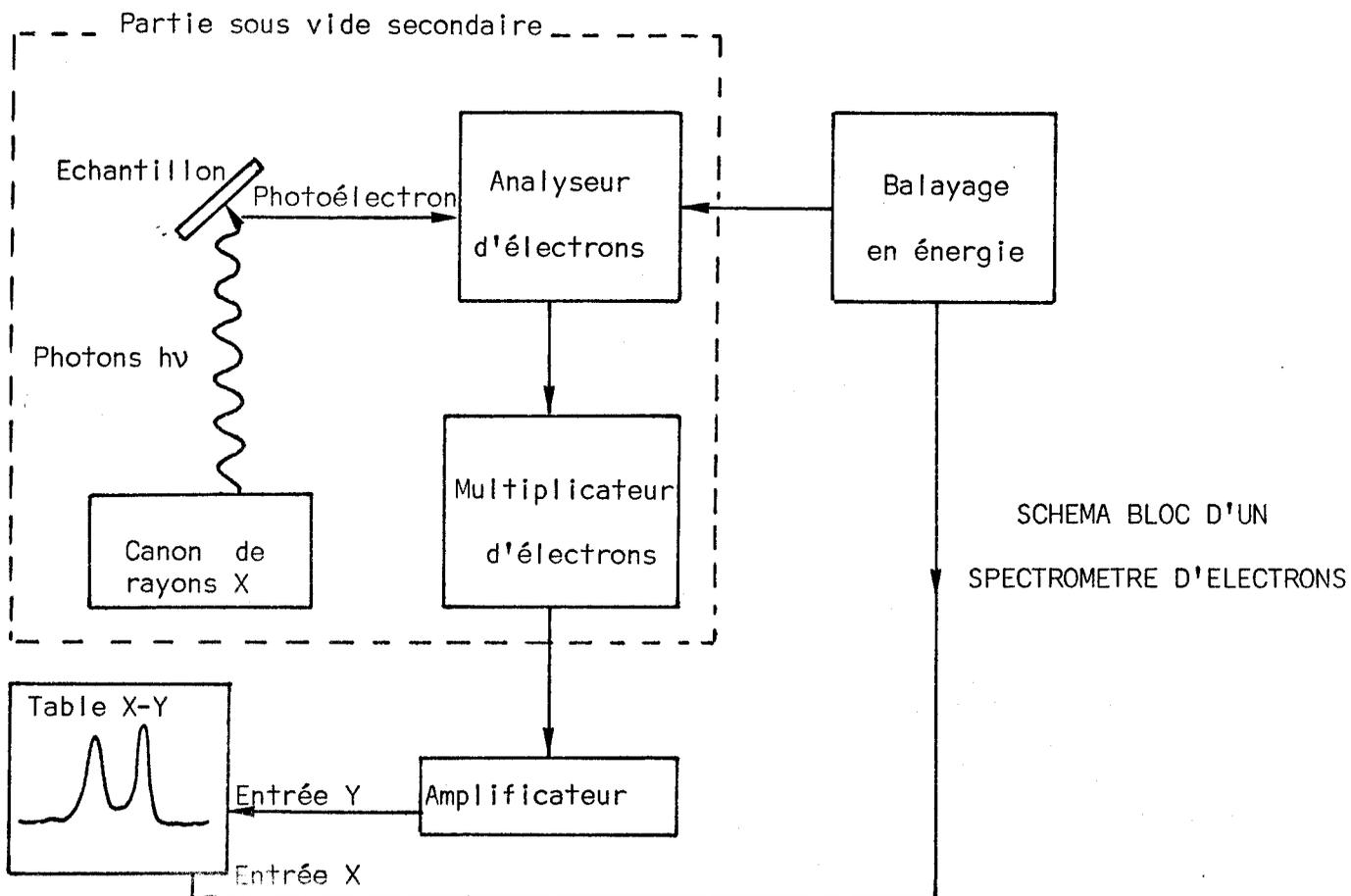
$$E_j - E_i = h\nu - E_c = E_B \quad (3)$$

E_B est appelée "énergie de liaison" du photoélectron. On verra un peu plus loin ce que recouvre cette définition.

La détermination de la valeur de E_B se déduit de la mesure intermédiaire de E_c qui est la grandeur expérimentale accessible, $h\nu$ étant connu. La spectroscopie de photoélectrons est une appellation moderne de l'effet photoélectronique et l'expérimentateur dispose d'un certain nombre de rayonnements excitateurs lui permettant d'accéder aux niveaux de valence des éléments chimiques ainsi qu'aux niveaux de coeur de la plupart d'entre eux. Suivant la nature du rayonnement utilisé, rayons X ou ultra-violet, on subdivise la spectroscopie photoélectronique en spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (S.P.X.) ou par ultra-violet (S.P.U.), ces deux appellations étant souvent regroupées sous le sigle E.S.C.A. (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). L'ensemble de ces travaux a été réalisé sur des solides et avec la technique S.P.X., nous ne discuterons donc pas de la technique S.P.U. et nous nous limiterons volontairement, dans notre exposé, à des exemples faisant intervenir des matériaux solides et l'S.P.X..

I.2 - APPAREILLAGE EXPÉRIMENTAL -

Un appareillage classique de spectroscopie photoélectronique comporte essentiellement : (voir schéma bloc)



- Une source de rayons X, couplée ou non à un monochromateur qui réduit la largeur naturelle du rayonnement excitateur. Le tableau I donne une liste de quelques sources X utilisées². Les radiations X les plus employées sont les transitions $K\alpha$ de l'aluminium et du magnésium et les anticathodes correspondantes équipent la plupart des appareillages commerciaux.

TABLEAU I : QUELQUES SOURCES UTILISEES EN SPECTROSCOPIE DE PHOTO-ELECTRONS ET LEURS LARGEURS NATURELLES (eV)

RADIATION X		LARGEUR A MI-HAUTEUR (eV)
Y	$M\zeta^{(a)}$ 132,3 eV	0,47
Zr	$M\zeta$ 151,4 eV	0,77
Na	$K\alpha^{(b)}$ 1041,0 eV	0,42
Mg	$K\alpha$ 1253,6 eV	0,7
Al	$K\alpha$ 1486,6 eV	0,85
Cu	$K\alpha$ 8048,0 eV	2,6
Synchrotron ³		

(a) $M\zeta$ transition $4p_{3/2} \rightarrow 3d_{5/2}$

(b) $K\alpha$ transitions $K\alpha_1$ $2p_{3/2} \rightarrow 1s$

$K\alpha_2$ $2p_{1/2} \rightarrow 1s$

- Une chambre d'ionisation dans laquelle est placé l'échantillon. Celui-ci peut être sous forme gazeuse, liquide ou solide. Les références⁴ à ⁸ donnent des exemples de chambres pour l'étude des gaz⁴⁻⁵⁻⁶ ou des liquides⁷⁻⁸.

La chambre est soumise à un vide très poussé, de l'ordre de 10^{-8} Torr et jusqu'à des pressions inférieures à 10^{-10} Torr pour certains équipements.

Les solides étudiés sont placés sur un porte-échantillons fixé à l'extrémité d'une canne d'introduction. Celle-ci est munie

d'un dispositif de chauffage et de refroidissement permettant une utilisation dans une large gamme de température .La canne porte-échantillons est introduite dans la chambre d'ionisation par l'intermédiaire d'un sas placé sous vide primaire.

- Un analyseur, magnétique ou électrostatique⁹, qui transmet les électrons émis par le solide. La plupart des spectromètres sont pourvus d'analyseur électrostatique, de forme hémisphérique, avec focalisation à 180° . Le faisceau d'électrons est focalisé par l'intermédiaire d'une lentille électronique placée à l'entrée de l'analyseur qui en donne une image diamétralement opposée. Deux modes de fonctionnement sont possibles :
 - . Variation du potentiel retardateur de la lentille et énergie d'analyse fixe (mode FAT : Fixed Analyser Transmission).
 - . Potentiel retardateur de la lentille fixe et énergie d'analyse variable (mode FRR : Fixed Retardation Ratio).
- Un détecteur¹⁰ qui collecte les électrons à la sortie de l'analyseur. Celui-ci est le plus souvent un multiplicateur d'électrons qui va "multiplier" le nombre d'évènements (de coups) produits à sa surface. Le gain d'un multiplicateur est inférieur ou égal à 10⁸.
- Un système d'acquisition des données : les impulsions créées par le choc d'un électron sur le détecteur peuvent être :
 - . soit amplifiées, puis comptées et stockées dans une mémoire numérique : c'est le mode numérique,
 - . soit donner lieu à l'apparition d'un courant qui, après amplification également, est enregistré en Y d'une table traçante X-Y, en X figure le balayage en énergie : mode analogique.

La fiche technique de notre appareillage est donnée dans le tableau II (Spectromètre A.E.I. E.S. 200 B).

TABLEAU II : SPECTROMETRE A.E.I. E.S. 200 B

SOURCE EXCITATRICE DE RAYONS X	Anode Al ou Mg travaillant avec une puissance de 300 W (12 kV, 25 mA)
RAYONNEMENT EXCITATEUR	Mg K α 1253,6 eV Al K α 1486,6 eV
ANALYSEUR	Electrostatique. Hémisphérique avec focalisation à 180° et lentille retardatrice Balayage par rapport retardateur fixe et énergie d'analyse variable. Fentes d'entrée 1, 1,8, 3, 5 mm Fentes de sortie 0,25, 0,75, 2,5 mm Analyse d'électrons d'énergie cinétique comprise entre 0 et 2000 eV.
DETECTION	Multiplicateur d'électrons "Channeltron" et amplificateur
PERFORMANCES	Avec Al K α , taux de comptage au sommet du pic Au $4f7/2 > 25\ 000$ c/s pour une largeur à mi-hauteur $< 1,35$ eV
ECHANTILLON	Solide, présenté sur support (0,5 x 1,5 cm) Analyse à 45° Traitements thermiques - 150°C à + 450°C sur la canne porte-échantillons Traitements chimiques dans un four connecté à une boîte à gants elle-même reliée au sas d'introduction du spectromètre



: POMPAGE	: Par pompes à diffusion d'huile : 1 pompe reliée
:	: à l'analyseur, 1 pompe reliée au canon de rayons
:	: X, 1 pompe reliée à la chambre d'ionisation
:	: Pression dans le canon de rayons X : $< 10^{-8}$ Torr
:	: Pression dans l'analyseur : $< 10^{-7}$ Torr
:	: Pression dans la chambre : $< 10^{-8}$ Torr
: ACQUISITION DES DONNEES	: Mode analogique : table traçante X-Y
:	: Mode numérique : pilotage automatique par micro-
:	: processeur

L'originalité de notre installation réside dans le mode numérique d'acquisition des données, que nous détaillons ci-après. De façon générale, certaines conditions d'enregistrement d'un spectre réclament un balayage par pas énergétiques, il peut s'agir :

- d'un signal d'intensité faible nécessitant une accumulation : (répétition d'un même spectre N fois, puis moyennage sur l'ensemble des N spectres),
- d'un spectre complexe, accumulé ou non, qu'il faut stocker dans le but d'une exploitation ultérieure sur ordinateur. Dans ce mode de travail, le potentiel d'analyse varie par sauts d'énergie constante et l'on compte le nombre de coups correspondant à une énergie donnée pendant un temps choisi. Le spectre est ainsi balayé sur une zone définie par un certain nombre de paramètres : début de zone, fin de zone, pas, nombre de balayages par zone, temps de comptage par pas. L'utilisation d'un microprocesseur a permis d'automatiser la commande de tous ces paramètres pour un ensemble de 10 zones de balayage et de mémoriser les résultats correspondants. Ceux-ci sont tabulés et transcrits sur bande perforée par l'intermédiaire d'une télé-type de commande. Outre leur stockage en mémoire numérique, les spectres sont visualisés sur écran cathodique après chaque balayage. La reproduction sur table traçante d'une zone donnée est réalisée en fin d'acquisition de l'ensemble des zones.

Ce pilotage automatique par microprocesseur, conçu et mis au point par J.C. MARCHAL, Ingénieur C.N.R.S., est d'une grande souplesse d'utilisation. C'est ainsi que :

- la moyenne d'un spectre N fois répété est faite en temps réel,
- le lissage (cf. Chapitre II) du spectre global ou d'une zone quelconque peut être calculé instantanément en fin d'exécution,
- le choix d'une gamme de dix zones de balayage permet de suivre l'évolution d'un spectre particulier au cours du temps tout en intercalant d'autres enregistrements,
- enfin, avec un fonctionnement proche de 24 heures sur 24, l'exploitation du spectromètre a gagné en efficacité et en temps de travail.

I.3. L'EFFET PHOTOÉLECTRONIQUE ET SON ÉTUDE DANS LE CAS DES SOLIDES -

L'analyse complète du processus de photoémission dans les solides est très complexe¹¹⁻¹²⁻¹³. Plutôt que d'en détailler les différents modèles mathématiques connus, nous avons préféré raisonner en expérimentateur mesurant des énergies sur un spectre de photoélectrons et essayant de les relier aux propriétés du solide. Les paragraphes qui suivent ont donc été écrits dans cet esprit, chacun d'entre eux a trait à une nouvelle situation expérimentale qui apporte ses informations propres de telle sorte qu'une espèce chimique particulière possèdera en fin de compte une "carte d'identité photoélectronique" qui permettra sa différenciation parmi d'autres.

Avant d'en arriver là, il est cependant nécessaire d'expliquer succinctement ce qu'est "l'énergie de liaison" du photoélectron et comment celle-ci est mesurée dans un solide.

I.3.1. LA PHOTOIONISATION ET L'ÉNERGIE DE LIAISON

Considérons le cas le plus simple d'un atome isolé possédant N électrons, $E_0(N)$ est son énergie dans l'état fondamental. Cet atome, irradié par des photons X éjecte des électrons ; chaque électron éjecté d'une orbitale est repéré par le numéro de cette orbitale précédé du nom de l'élément auquel elle appartient : exemple : $01s$, $Cu2p$, $Au4f$. D'un point de vue théorique, une première approche¹⁴ consiste à assimiler l'énergie de liaison d'un photoélectron à son énergie d'ioni-

sation en admettant que l'ensemble de l'atome reste figé, donc que les N-1 électrons restants sont passifs (théorie de KOOPMANS¹⁵ des orbitales gelées). L'énergie de liaison d'un niveau j est dans ce cas :

$$I_O^j = E_O^j (N - 1) - E_O (N)$$

E_O^j : énergie du système à N-1 électrons

En fait, le système réagit à la nouvelle situation créée par le "trou" photoélectronique, on montre alors que son énergie totale est minimalisée pour atteindre un état final fondamental que l'on dit adiabatique, accompagné d'une multitude d'états finals excités d'intensités non négligeables.

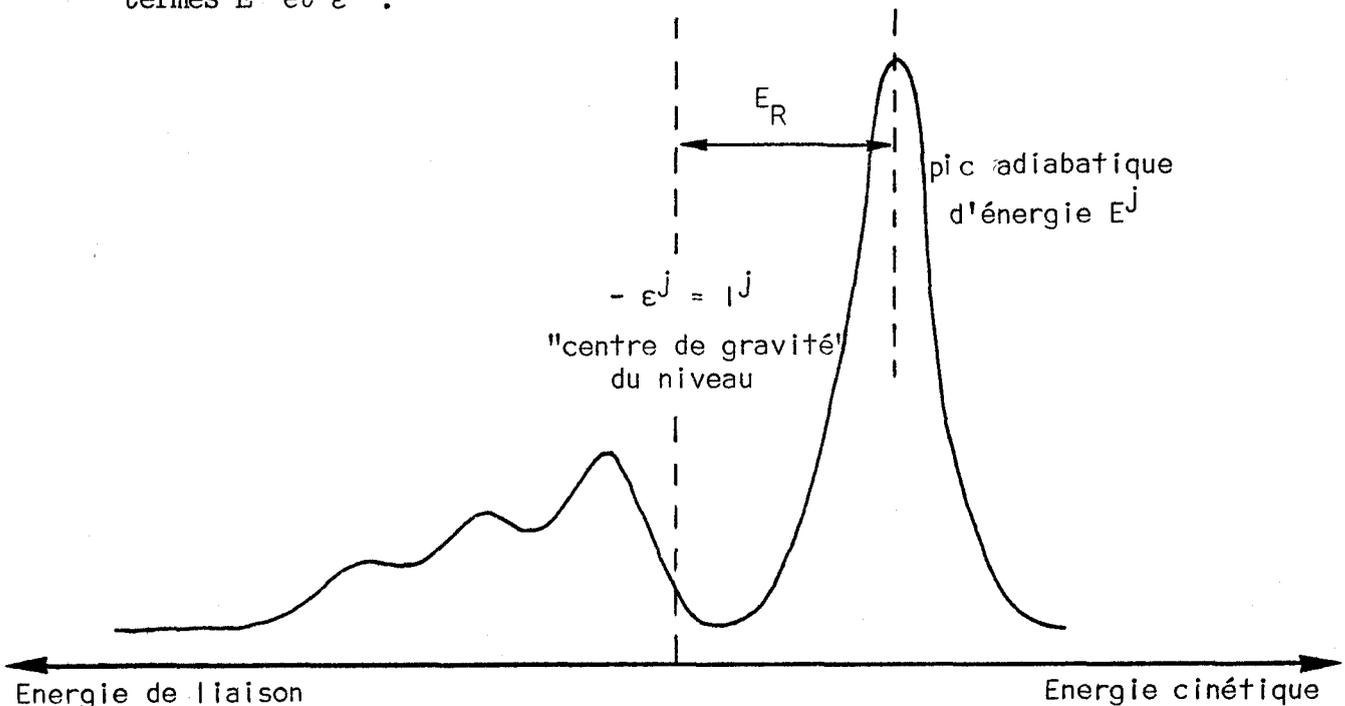
Concrètement, cela se présente dans les spectres S.P.X. sous forme d'une ligne intense d'énergie E^j suivie, à plus haute énergie de liaison, d'un spectre d'excitation de l'état final. Si $\bar{E}^j(N - 1)$ désigne l'énergie moyenne totale de l'état final (en y incorporant les énergies des états finals excités), l'énergie moyenne du niveau j sera I^j telle que :

$$I^j = -\epsilon^j = \bar{E}^j(N - 1) - E_O(N) \quad (-\epsilon^j > 0)$$

$-\epsilon^j$ est l'énergie de l'orbitale j déduite du théorème de KOOPMANS, c'est le centre de gravité de l'ensemble des structures observées pour un niveau j. La différence $I^j - E^j$ est appelée énergie de relaxation :

$$E_R = -\epsilon^j - E^j$$

La figure suivante illustre schématiquement la signification des termes E^j et ϵ^j :



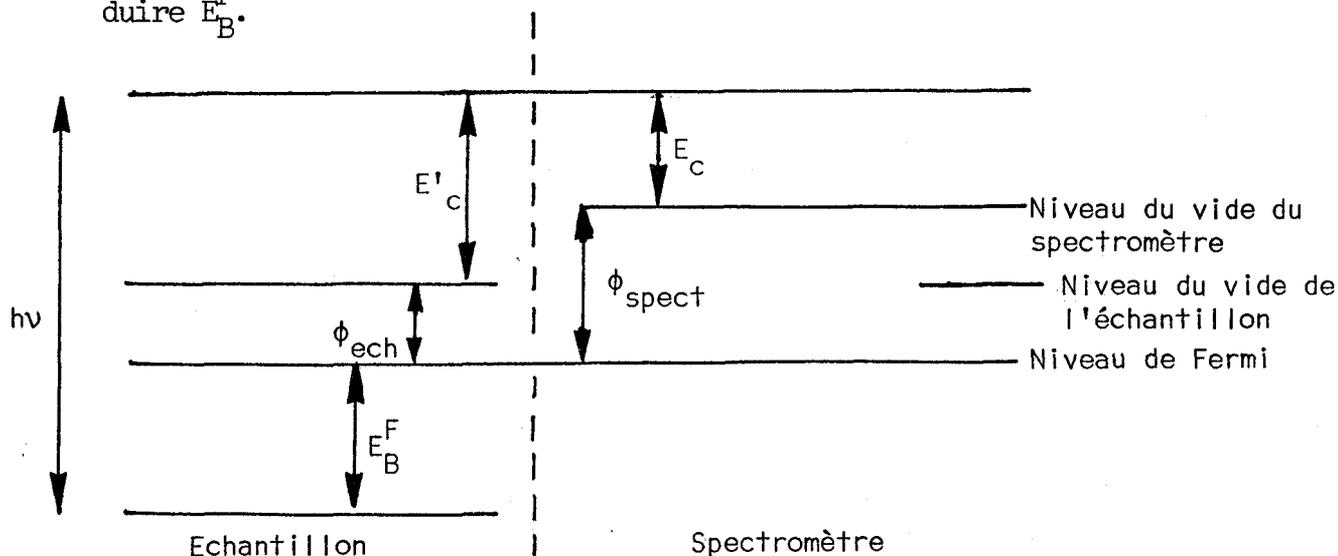
$E^j = -\epsilon^j - E_R$ n'est encore qu'une valeur approchée qui ne tient pas compte d'effets relativistes ou d'interactions de configuration (de corrélations). Globalement ces effets augmentent la valeur de $-\epsilon^j$; si δE_{rel} et δE_{corr} désignent les corrections correspondantes, on a $E^j = -\epsilon^j - E_R + \delta E_{rel} + \delta E_{corr} = E_B$ de la relation (3).

1.3.2. LA MESURE DE E_B DANS LE CAS DES SOLIDES

La relation (3) est immédiatement applicable dans le cas des composés gazeux puisque toutes les énergies de liaison sont référencées par rapport au niveau du vide. Quand on s'intéresse aux solides, le niveau de Fermi devient la référence judicieuse puisque spectromètre et solide étant au contact l'un de l'autre, leurs niveaux de Fermi sont placés à la même hauteur. Si on appelle E_B^F l'énergie de liaison référencée par rapport au niveau de Fermi, ϕ_{ech} , ϕ_{spect} , les travaux d'extraction de l'échantillon et de l'analyseur, E'_c et E_c les énergies cinétiques mesurées au-dessus des niveaux du vide de l'échantillon et du spectromètre, on a, entre ces grandeurs, les relations :

$$h\nu = E_B^F + \phi_{ech} + E'_c = E_B^F + \phi_{spect} + E_c \quad (4)$$

E_c est la grandeur expérimentale accessible, il suffit de mesurer ϕ_{spect} pour déduire E_B^F .



Pratiquement, la mesure de ϕ_{spect} se fait par l'intermédiaire d'un niveau énergétique bien connu (Au4f7/2 par exemple ou C1s du carbone de contamination toujours présent sur les échantillons solides dans le cas des appareils faisant appel à des pompes à diffusion de vapeur d'huile)

I.3.3. LES SOLIDES ET LEUR SURFACE - LE FOND CONTINU -

Un électron excité à l'intérieur d'un solide peut donner lieu au processus photoélectronique, mais il peut également exciter des électrons secondaires ou des plasmons. Le spectre de photoélectrons contient donc un fond continu qui résulte des processus de collisions inélastiques. Enfin, le libre parcours moyen λ entre deux chocs inélastiques dépend de l'énergie cinétique du photoélectron émis. Ces énergies, comprises entre 0 et 1500 eV, imposent des libres parcours λ de l'ordre de quelques angströms¹⁸ (5 à 30 Å), ce qui assure une sensibilité de surface très grande et rend la technique S.P.X. propre à résoudre un grand nombre de problèmes de surface (catalyse, corrosion, etc...). Il n'en demeure pas moins vrai qu'il y a toujours lieu de s'assurer de la représentativité de cette surface par rapport à l'intérieur du solide.

I.4. LA CARACTÉRISATION D'UNE ESPÈCE CHIMIQUE PAR S.P.X. -

I.4.1. LE GLISSEMENT CHIMIQUE

La mesure de E^j donnée brute de l'analyse apporte une information caractéristique de l'élément étudié, représentative de cet élément dans un environnement donné. Par suite, le fait que l'élément soit engagé dans une ou plusieurs autres liaisons avec d'autres espèces chimiques doit modifier l'énergie E^j et il en résultera un glissement chimique (chemical shift).

L'existence d'un glissement chimique est connu depuis la mise en oeuvre des techniques de rayons X mais il a été redécouvert par la spectroscopie de photoélectrons dont l'un des aspects spectaculaires est la mesure très précise (de l'ordre de 0,1 eV) des énergies de liaison, et donc du glissement chimique.

L'intérêt du glissement chimique en S.P.X. est évident car, si un atome apparaît plusieurs fois dans un même composé, il doit donner lieu à autant de raies caractéristiques qu'il y a de charges effectives différentes de l'atome¹⁹⁻²¹

Si nous reprenons la relation (4) et que nous l'appliquons à l'énergie de liaison d'un même atome, soit dans deux sites 1 et 2 chimiquement non équivalents, soit dans deux composés 1 et 2, l'écart ΔE_B^F entre les espèces 1 et 2 sera :

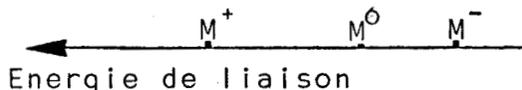
$$-\Delta E_B^F = E_C^2 - E_C^1 \quad \text{et} \quad \Delta E_B^F = \Delta E_B^{\text{vide}} - \Delta\phi_{\text{ech}}$$

$$-\Delta E_B^F = \Delta E_c \neq -\Delta E_B^{\text{vide}}$$

Plusieurs formulations^{6,17,21-22-23-24} ont été proposées pour estimer théoriquement ΔE_B^{vide} et le comparer à ΔE_c , écart expérimental. Nous n'aurons pas à utiliser de tels modèles et nous renvoyons le lecteur à la littérature correspondante.

Nous ne donnons ici qu'une interprétation très qualitative du glissement chimique. Elle est basée sur un modèle électrostatique et n'est destinée qu'à proposer un classement des énergies de liaison d'un élément suivant la charge qu'il porte.

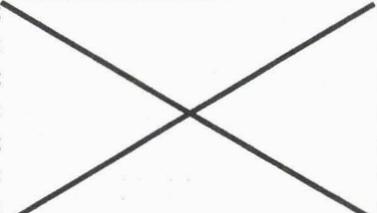
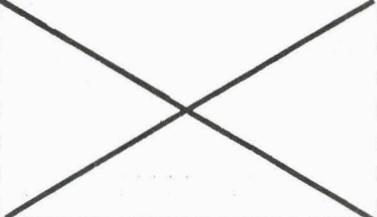
Considérons un élément M (à Z électrons) pouvant être dans deux états chimiques M^+ et M^- et soient E_1, E_2, E_3 les énergies des orbitales 1, 2, 3. Chaque orbitale de l'élément neutre M a une énergie stationnaire qui tient compte des répulsions électrostatiques et de l'attraction du noyau. Si on enlève un électron ($M \rightarrow M^+ + e$), l'attraction du noyau augmente les énergies de liaison des orbitales. Inversement, si on ajoute un électron ($M + e \rightarrow M^-$), ces mêmes énergies diminuent. L'ordre énergétique attendu sera donc :



C'est effectivement ce que l'on observe le plus souvent. Mais il faut souligner que, dans le cas des solides, le classement précédent peut être modifié par action des énergies de relaxation ou du potentiel de Madelung, variable d'une structure cristalline à l'autre, ou par action conjuguée des deux phénomènes²⁵ pouvant aller jusqu'à l'inversion charge formelle-charge effective²⁶.

Si la séparation entre un oxyde et son métal est très souvent observée, celle entre les raies des cations d'un même élément dans différents états chimiques n'est pas toujours aussi nette qu'on peut l'espérer (Tableau III).

TABLEAU III ^(a) : SEPARATION ENTRE RAIES DES CATIONS D'UN MEME ELEMENT
DANS DIFFERENTS ETATS CHIMIQUES

NATURE DES CATIONS	SEPARATION AVEC ECART MESURABLE IDENTIFICATION FACILE	SEPARATION AVEC ECART NON APPRECIABLE IDENTIFICATION DIFFICILE
Cations diamagnétiques de bas et haut degrés d'oxydation		
Cation diamagnétique de bas degré d'oxydation et cation paramagnétique de haut degré d'oxydation		
Cations diamagnétiques et paramagnétiques de mêmes degrés d'oxydation		
Cation diamagnétique de haut degré d'oxydation et cation paramagnétique de bas degré d'oxydation		
Cations paramagnétiques de bas et haut degrés d'oxydation		
Cations de mêmes degrés d'oxydation dans différents sites cristallographiques		



(a) D'après la référence²⁷

Ce tableau fait apparaître les limites de la caractérisation d'une espèce sur la base du seul glissement chimique. Le chimiste dispose heureusement d'un certain nombre de données supplémentaires fournies par les pics satellites et Auger qui viennent s'ajouter au spectre du pic photoélectronique pur. Nous examinerons les processus qui les font naître et les renseignements qu'ils peuvent apporter.

I.4.2. LE COUPLAGE SPIN-ORBITE

Certaines sous-couches p, d ou f présentent des niveaux dégénérés. S'il se crée un trou de coeur dans une de ces sous-couches, l'interaction magnétique due au couplage spin-orbite entre le moment cinétique orbital et le moment cinétique de spin lève la dégénérescence et subdivise chaque sous-couche en $j = l \pm 1/2$ composantes, chacune d'entre elles étant repérée par la valeur du nombre j. La raie 2p comporte ainsi deux raies référencées 2p_{1/2} et 2p_{3/2} et de même pour un niveau 3d : 3d_{3/2} et 3d_{5/2}. Des informations sont ainsi obtenues à partir de la mesure de l'écart entre deux composantes, on constate en particulier que l'écart augmente avec le nombre d'électrons d non appariés, avec le numéro atomique de l'élément et quand on passe de composés diamagnétiques à des composés paramagnétiques. Le tableau IV, inspiré des travaux de FROST et Coll.²⁸ et d'ALLEN et Coll.²⁹, illustre parfaitement ces points.

TABLEAU IV : SEPARATION 2p_{1/2}-2p_{3/2} (eV) POUR DIVERS COMPOSES DE CHROME^a ET DE COBALT.^b

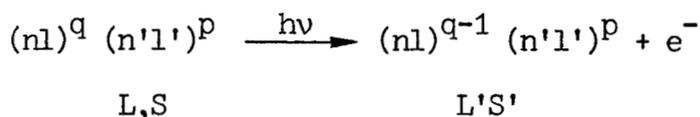
COMPOSE	ESPECE ANALYSEE	ECART (eV)
CoF ₂	Co ²⁺ paramagnétique	16,0
CoCl ₂	Co ²⁺ paramagnétique	16,1
Co(OH) ₂	Co ²⁺ paramagnétique	16,0
K ₃ Co(CN) ₆	Co ³⁺ diamagnétique	15,0
Co(NH ₃) ₆ Cl ₃	Co ³⁺ diamagnétique	15,0
NaCrO ₂	Cr ³⁺ paramagnétique	9,9
Cr ₂ O ₃	Cr ³⁺ paramagnétique	9,7
K ₃ {Cr(CNS) ₆ }	Cr ³⁺ diamagnétique	9,2

(a) D'après la référence²⁸

(b) D'après la référence²⁹

I.4.3. L'EFFET MULTIPLET

Si un système possède des électrons non appariés dans sa couche de valence, il peut y avoir interaction d'échange par couplage entre ces électrons et un électron célibataire de la couche ionisée, conduisant ainsi à plusieurs états finals. Selon la terminologie employée par FADLEY³⁰, le processus multiplet peut être décrit par l'équation :



Ce sont les différentes valeurs du moment de spin S' et du moment angulaire orbital L' qui donnent le nombre d'états finals différents. L'écart théorique énergétique est en première approximation proportionnel à l'intégrale d'échange entre les niveaux considérés ; on conçoit donc qu'il sera important pour des couplages dans une même couche (entre sous-couches de même nombre quantique principal), mais qu'il ne contribuera qu'à élargir les raies des niveaux de coeur³¹ (sous-couches de nombres quantiques différents). Les rapports d'intensités entre pics photoélectroniques et pics multiplets sont connus théoriquement mais peuvent être sensiblement modifiés par des effets de relaxation ou d'interactions de configuration. Qualitativement, les mesures sur l'effet multiplet fournissent des indications sur les interactions de configuration³² et le pourcentage de caractère covalent d'une liaison chimique³³. L'écart entre pic multiplet et pic photoélectronique peut être utilisé pour distinguer différents degrés d'oxydation d'ions de métaux de transition (Ex. : $\text{CoF}_2 - \text{CoF}_3$)³³ ou différentier des complexes haut spin paramagnétiques de complexes bas spin diamagnétiques (Ex. : $\text{FeF}_3 - \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$)³³⁻³⁴.

I.4.4. L'EFFET AUGER³⁵

Les pics Auger ne sont pas des pics photoélectroniques mais résultent d'un processus de désexcitation consécutif à la création d'un photo-trou. On a pris l'habitude de les désigner en utilisant l'ancienne notation spectroscopique où n est remplacé par les lettres K, L, M et où les couples l j sont remplacés par un indice de rang 1, 2, 3, (sous-couche 2p = $L_{2,3}$, sous-couche 3d = $M_{4,5}$).

Après ionisation de l'atome dans une couche électronique interne, par exemple la couche K, celui-ci acquiert une énergie égale à l'énergie de première ionisation E_K , la relaxation de cet atome vers un état de moindre énergie peut se produire de deux façons : le photo-trou est comblé par un électron extérieur,

par exemple de la couche L_2 . L'atome possède alors une énergie E_{L_2} , l'énergie libérée est :

- Communiquée à un photon de fréquence ν' telle que $h\nu' = E_K - E_{L_2}$. C'est le principe de la fluorescence X.
- Abandonnée à un électron de l'atome, par exemple un électron de la couche L_3 . L'atome est alors dans un état d'énergie $E_{L_2L_3}$ correspondant à l'énergie de 2^e ionisation pour un électron de la couche L_3 en présence d'une lacune électronique dans la couche L_2 . L'électron éjecté acquiert une énergie cinétique $E_c = E_K - E_{L_2L_3}$ caractéristique de l'atome, indépendante du rayonnement incident.

E_c , énergie de l'électron Auger, et ΔE_c , glissement Auger entre deux états d'une même espèce chimique, ont fait l'objet de calculs *ab-initio*, semi-empiriques et empiriques³⁶⁻³⁷ du même type de ceux qui permettent de calculer l'énergie de liaison d'un photoélectron et le glissement chimique photoélectronique. Retenons, en ce qui nous concerne, que ΔE_c peut être relié à ΔE_B ³⁸ et que la mesure expérimentale de ΔE_c est souvent complémentaire de celle du déplacement en S.P.X. et permet parfois une différenciation impossible par cette dernière technique seule. Le tableau V compare les déplacements chimiques S.P.X. et Auger entre éléments et oxydes de différents composés.

TABEAU V ^(a) : GLISSEMENTS CHIMIQUES S.P.X. ET AUGER ENTRE DIFFERENTS METAUX ET LEURS OXYDES

Eléments	GLISSEMENT S.P.X. (eV)		GLISSEMENT AUGER (eV)
	Niveau 2p3/2	Niveau 3d5/2	Transition LMM
Zn	0,4	0,6	4,2
Ga	1,7	2,2	6,2
As	2,3	3,6	6,4
Cu	0,1 ^(b)	-	2 ^(b)
Cu	1,2 ^(c)	-	1 ^(c)

(a) D'après la référence³⁹ ; (b) Glissement chimique entre Cu et Cu₂O ;
(c) Glissement chimique entre Cu et CuO

I.4.5. LES EFFETS DE DOUBLE EXCITATION "SHAKE UP" ET "SHAKE OFF"

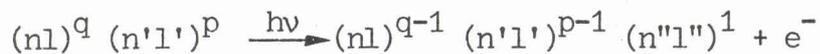
Les structures dues aux effets double excitation sont des manifestations du phénomène de relaxation mentionné plus haut.

A la suite de la vacance due au départ "rapide" du photoélectron, le potentiel coulombien auquel sont soumis les autres électrons est modifié et il y a apparition d'une brutale relaxation de l'ensemble des niveaux électroniques pouvant entraîner, soit l'excitation d'un deuxième électron vers un niveau inoccupé ("shake up"), soit même son éjection ("shake off")⁶. Les pics satellites de type shake up sont très nettement marqués, tandis que les structures shake off sont contenues dans des massifs assez mal définis.

Les pics shake up apparaissent dans les spectres photoélectroniques d'un grand nombre de composés : gaz rares⁴⁰, halogénures alcalins, composés des terres rares⁴², uranides⁴², composés des métaux de transition⁴³, tous résultent de transitions à deux électrons décrites par des règles de sélection monopolaire (l'électron excité sur un niveau discret ne change pas son nombre quantique orbital et ne peut changer que son nombre quantique principal)⁶.

On peut grossièrement ranger les composés donnant lieu au phénomène shake up en deux catégories :

- Ceux qui donnent lieu à l'excitation d'un électron de valence appartenant au même cortège électronique que le photoélectron ; les gaz rares et les halogénures alcalins entrent dans cette catégorie. Les transitions électroniques sont décrites par l'équation suivante :

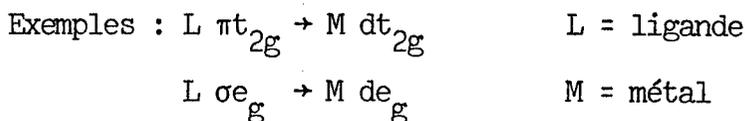


par exemple :



- Ceux qui donnent lieu à l'excitation d'un électron de valence par transfert de cet électron, soit du cortège électronique de l'élément émetteur vers un ligandé⁴⁴⁻⁴⁵, soit au contraire du ligandé vers l'élément émetteur⁴⁶⁻⁴⁷⁻⁴⁸. Complexes et composés de métaux de transition auxquels nous nous intéressons particulièrement sont dans ce cas. Les transitions électroniques impliquées par "transfert de charge" mettent en jeu des orbitales

de même symétrie⁴⁸.



Nous donnons ici les principales règles obtenues dans l'interprétation des pics shake up des composés de métaux de transition.

- A. Aucun pic satellite décelable pour des composés à orbitales d remplies (Ex. : Cu, Cu⁺, Zn²⁺)^{28, 49}.
- B. Satellites présents pour des composés à orbitales d vides (Ex. : TiO₂, Sc₂O₃)⁵⁰.
- C. Pas de raies satellites notables dans les métaux purs.
- D. Satellites peu intenses dans les composés diamagnétiques⁵¹.
- E. Structures satellites intenses dans les substances paramagnétiques et pour des composés possédant des ligandes à champ fort, c'est-à-dire ceux permettant un transfert croissant de leurs électrons à l'ion métallique central⁵².
- F. Pour un ion métallique donné, l'écart pic satellite-pic principal est caractéristique du ligande⁵¹⁻⁵²⁻⁵³.
- G. Enfin et surtout une règle essentielle pour nous : pour un ion métallique donné, le rapport $\frac{\text{Intensité du pic satellite}}{\text{Intensité du pic principal}}$ dépend du ligande⁵¹⁻⁵²⁻⁵³ et pour un ligande donné est spécifique de son environnement autour du cation central²⁸⁻⁵⁴⁻⁵⁵.

Les informations apportées par l'application de ces règles sont extrêmement utiles à l'expérimentateur qui pourra les employer pour différencier un même cation dans différents environnements, mais aussi pour définir la "pureté" d'une espèce chimique.

Nous reviendrons fréquemment, dans ce travail, sur le dernier point cité (règle G) et nous avons choisi de l'illustrer ici par un exemple prélevé dans une de nos publications.

I.4.6. APPLICATION DE L'EFFET DE DOUBLE EXCITATION "SHAKI UP" : ETUDE QUANTITATIVE DE LA REDUCTION DE Co_3O_4

Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 6 (1975) 71-76
© Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam - Printed in The Netherlands

Short communication

Application de l'ESCA à l'étude quantitative de la réduction de Co_3O_4

J. GRIMBLLOT, A. D'HUYSSER, J. P. BONNELLE et J. P. BEAUFILS

Laboratoire de Catalyse et Physicochimie des Surfaces, Equipe de Recherche associée au C.N.R.S., Université des Sciences et Techniques de Lille, B.P. 36 59650 - Villeneuve d'Ascq (France)

(Reçu le 25 mars 1974; modifié le 1 juillet 1974)

L'une des applications les plus intéressantes de l'ESCA est la détermination des degrés d'oxydation des cations présents à la surface de catalyseurs. L'objet de ce travail est d'aborder l'aspect quantitatif de ce problème sur l'oxyde de cobalt Co_3O_4 qui présente des ions Co^{2+} et Co^{3+} . La comparaison des pics Co L_{II} ($2p_{1/2}$) ou Co L_{III} ($2p_{3/2}$) de Co^{2+} et Co^{3+} est rendue difficile par le recouvrement important de ces pics. Nous avons donc essayé de tirer parti de la présence d'un pic satellite du pic principal Co L_{II} ou Co L_{III} pour le Co^{2+} . Ces pics satellites ont été étudiés systématiquement sur les oxydes de Ni^{1-3} et de Cu^{4-6} , mais à notre connaissance il n'y a pas de travaux, à l'heure actuelle, portant sur le comportement des satellites observés sur l'oxyde de cobalt. Le monoxyde CoO , qui ne contient que des ions Co^{2+} , a été choisi comme étalon pour étudier la réduction de Co_3O_4 .

Les mesures sont effectuées à l'aide d'un spectromètre A.E.I. ES 200, utilisant la radiation $K\alpha$ de l'aluminium dont la puissance d'irradiation est de 300 Watts. La sonde porte-échantillons permet de chauffer l'échantillon de 20 à 400°C sous un vide de l'ordre de 10^{-8} Torr. Le calibrage du spectromètre est effectué à partir du pic N_{VII} de l'or dont l'énergie de liaison est égale à 82.6 eV⁷. Il est possible de traiter l'échantillon in situ sous courant gazeux.

L'oxyde de cobalt Co_3O_4 est obtenu par décomposition d'un carbonate de cobalt à 250°C sous oxygène. L'échantillon est ensuite porté à 450°C pendant 6 h sous oxygène. L'oxyde ainsi obtenu est mis en suspension dans l'isopropanol, puis pulvérisé sur une feuille d'or légèrement chauffée, qui est ensuite fixée sur la sonde porte-échantillons.

Le monoxyde de cobalt (I) est préparé par réduction de l'oxyde précédemment cité sous atmosphère d'azote à 900°C pendant 20 h. Toutefois, la poudre obtenue n'adhère pas au support et nous avons collé l'échantillon sur la sonde suivant la méthode utilisée par Jorgensen¹.

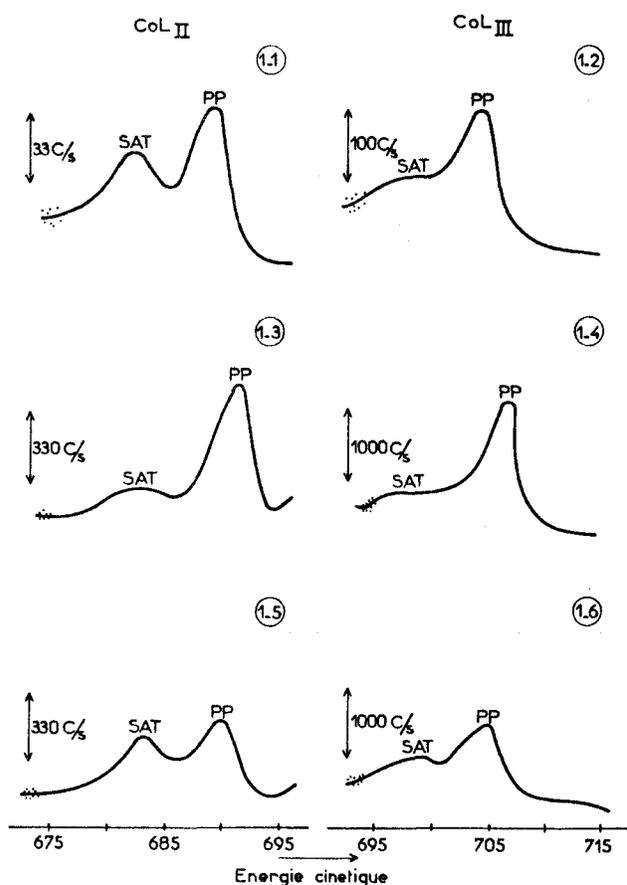


Figure 1. Spectres photoélectroniques des niveaux L_{II} et L_{III} du cobalt. 1-1, Co L_{II} de l'échantillon CoO (I); 1-2 Co L_{III} de l'échantillon CoO (I); 1-3 Co L_{II} de l'échantillon Co_3O_4 non réduit; 1-4 Co L_{III} de l'échantillon Co_3O_4 non réduit; 1-5 Co L_{II} de l'échantillon CoO (II); 1-6 Co L_{III} de l'échantillon CoO (II).

TABLEAU I

	CoO (I)		Co_3O_4		CoO (II)	
	L_{II}	L_{III}	L_{II}	L_{III}	L_{II}	L_{III}
E_{cart} (eV)	7 ± 0.1	6 ± 0.2	8.7 ± 0.5	8.1 ± 0.5	7 ± 0.1	6 ± 0.2
I_{SAT}/I_{PP}	0.87	0.6	0.295	0.18	0.86	0.58

On obtient le monoxyde de cobalt (II) par réduction de Co_3O_4 sous vide à $300^\circ C$ dans l'appareil ESCA.

La Figure 1 illustre les spectres obtenus pour les échantillons CoO (I), Co_3O_4



et CoO (II). Dans le Tableau 1, nous avons noté les écarts entre les pics principaux L_{II} , L_{III} et leurs satellites, ainsi que le rapport de leurs intensités respectives.

Novakov⁸ et Rosencwaig et coll.⁹ expliquent la présence de satellites dans le cas de certains ions de métaux de transition, par une excitation appelée "double excitation" ou "shake up" d'un électron 3d vers un niveau 4s ou 4p. Toutefois, la différence d'énergie observée entre le pic principal et son satellite dépend de la symétrie, du niveau énergétique pris en considération et du recouvrement des orbitales du cation et de celles des ligandes¹⁰. Dans le cas de l'oxyde Co_3O_4 , seul l'ion Co^{2+} présente un pic satellite. La levée de dégénérescence par l'environnement octaédrique du niveau 3d de l'ion Co^{3+} , où seul le niveau t_{2g} est entièrement rempli, interdit probablement la transition d'un électron vers un niveau excité. Dans ces conditions, le pic satellite, représentatif du seul ion Co^{2+} , permet une évaluation quantitative de la réduction de l'oxyde Co_3O_4 en CoO. Cette étude a été réalisée sur le pic principal L_{II} et son satellite. En effet, ces deux pics ont des intensités comparables et sont nettement mieux séparés que dans le cas du niveau L_{III} , ce qui permet une décomposition 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, ici L_{II} , et de la profondeur utile de l'échantillon.

Le niveau L_{II} étant un niveau 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 L_{II} .

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:

$$I_{PP} Co^{3+} = k[Co^{3+}]$$

$$I_{PP} Co^{2+} + I_{SAT} Co^{2+} = k[Co^{2+}]$$

Si α est la probabilité que le phénomène de "shake up" accompagne l'éjection d'un électron du niveau L_{II} de Co^{2+} , on aura donc:

$$I_{SAT} Co^{2+} = k \alpha [Co^{2+}]$$

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

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 (environnement octaédrique) et la valeur α' dans Co_3O_4 (environnement tétraédrique).

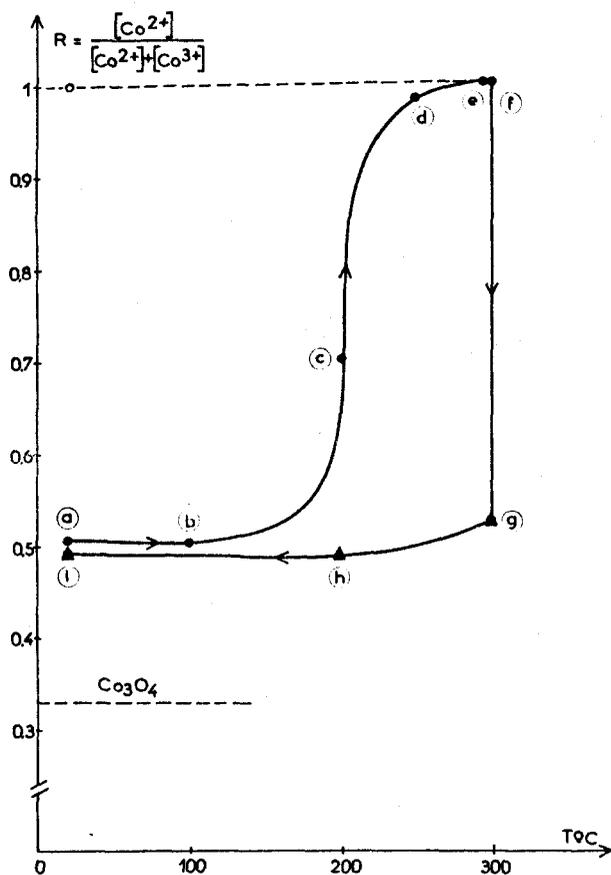


Figure 2. Evolution de l'oxyde de Co_3O_4 . ○ CoO (I); ● Réduction progressive de Co_3O_4 en CoO (II) sous vide; ▲ Oxydation du CoO (II) in situ. Traitements successifs:

Echantillon	Atmosphère	Température (°C)	Durée (h)
(a) Co_3O_4	vide	20	2
(b) Co_3O_4	vide	100	7
(c) Co_3O_4	vide	200	15
(d) Co_3O_4	vide	250	68
(e) Co_3O_4	vide	300	5
(f) $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO}$ (II)	vide	300	40
(g) CoO (II)	oxygène	300	1
(h) CoO (II) \rightarrow Co_3O_4	oxygène	200	1
(i) CoO (II) \rightarrow Co_3O_4	oxygène	20	1

Dans CoO le rapport I_{SAT}/I_{PP} peut être interprété simplement:

$$\frac{I_{SAT}}{I_{PP}} = \frac{\alpha}{1 - \alpha} = 0.87 \quad \text{d'où} \quad \alpha = 0.465$$

Dans Co_3O_4 :

$$\frac{I_{SAT}}{I_{PP}} = \frac{I_{SAT} Co^{2+}}{I_{PP} Co^{2+} + I_{PP} Co^{3+}} = \frac{\alpha'}{1 - \alpha' + [Co^{3+}]/[Co^{2+}]} = 0.295$$

Si nous admettons que, dans les conditions de l'expérience la stoechiométrie superficielle est celle de Co_3O_4 , $[Co^{3+}]/[Co^{2+}] = 2$, on en déduit $\alpha' = 0.68$.

Cette valeur de α' semble élevée par rapport à celles données dans la littérature pour les complexes tétraédriques du cobalt¹¹. Pour confirmer ce point et, malgré la difficulté de la décomposition du pic principal, nous avons pu montrer par la méthode des miroirs que seule une valeur de α' comprise entre 0.4 et 0.5 était compatible avec nos résultats expérimentaux. Nous pensons donc que l'hypothèse $[Co^{3+}]/[Co^{2+}] = 2$ n'est pas légitime, même pour un échantillon n'ayant subi aucun traitement thermique et que les couches superficielles de Co_3O_4 sont réduites sous vide. Si on admet $\alpha' = \alpha = 0.45$, le rapport $[Co^{3+}]/[Co^{2+}]$ est de l'ordre de 1 pour cet échantillon.

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 et ne contient plus de Co^{3+} , on trouve que la profondeur moyenne d'éjection des électrons $2p_{1/2}$ est de l'ordre de 4 couches de cobalt, soit environ 10 Å.

En conservant les hypothèses relatives aux valeurs de α et α' , on peut mesurer le degré de réduction moyen dans ces couches superficielles en fonction du traitement thermique sous vide. Sur la Figure 2, le degré de réduction est défini comme la fraction du total des atomes de Co qui se trouve à l'état Co^{2+} .

On voit que la réduction des couches superficielles est totale lorsque la température atteint 300°C 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.

Cependant, la mesure ESCA ne peut être faite qu'après interruption du courant d'oxygène. Il serait intéressant de pouvoir maintenir ce courant pendant la mesure afin de voir si, dans ce cas, la couche superficielle peut aussi être réoxydée.

REMERCIEMENTS

Nous remercions Messieurs J. C. Marchal et M. Clement qui, par leur aide technique, nous ont permis de réaliser ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 C. K. Jorgensen, *Chimia*, 25 (1971) 213.
- 2 G. Schön et S. T. Lundin, *J. Electron Spectrosc.*, 1 (1972) 105.
- 3 K. S. Kim et R. E. Davis, *J. Electron Spectrosc.*, 1 (1973) 251.
- 4 T. Robert et G. Offergeld, *Phys. Status Solidi A*, 14 (1972) 227.
- 5 A. Rosencwaig et G. K. Wertheim, *J. Electron Spectrosc.*, 1 (1973) 493.
- 6 G. Schön, *Surface Sci.*, 35 (1973) 96.
- 7 J. Bearden et A. Burr, *Rev. Mod. Phys.*, 39 (1967) 125; *Handbook of Chemistry and Physics*, 52nd Edition, The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio, 1971/1972, E-165.
- 8 T. Novakov, *Phys. Rev. B*, 3 (1971) 2693.
- 9 A. Rosencwaig, G. K. Wertheim et H. J. Guggenheim, *Phys. Rev. Lett.*, 27 (1971) 479.
- 10 D. C. Frost, A. Ishitani et C. A. McDowell, *Mol. Phys.*, 4 (1972) 861.
- 11 J. Escard, G. Mavel, J. E. Guerschais et R. Kergoat, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 695.

Ces résultats montrent qu'il est donc possible, connaissant les rapports $\frac{I_{SAT}}{I_{PP}}$ d'un même cation dans différents environnements, d'exprimer les pourcentages respectifs des différentes espèces chimiques "dans leurs sites" les unes par rapport aux autres. Il fait apparaître l'intérêt d'une étude fine du phénomène shake up et nous en montrerons une autre application importante dans le chapitre III de cette thèse.

I.5 - CONCLUSION -

En conclusion de ce chapitre, nous avons montré que l'ensemble des processus électroniques mis en jeu dans la photoémission : effets multiplet, Auger, shake up, ainsi que la mesure du glissement chimique, permettent de caractériser entre elles différentes espèces chimiques et éventuellement de les détecter dans plusieurs sites chimiques inéquivalents. Il est rare que le seul processus photoélectronique soit suffisant pour conclure sans ambiguïté, mais la complémentarité apportée par l'étude des structures excitées (phénomènes de double excitation et Auger) font de la technique S.P.X. une puissante méthode d'étude de la matière en général, du solide en particulier.

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

--0000000--

- 1 A. EINSTEIN
Ann. Phys. 17, 132 (1905).
- 2 F. WUILLEUMIER et M.O. KRAUSE
Phys. Rev. A. 10, 242 (1974).
- 3 M.L. PERLMAN, E.M. ROWE et R.E. WATSON
Phys. Today 27, 30 (1974).
- 4 M.O. KRAUSE
Phys. Rev. A 140, 1845 (1965).
- 5 T.A. CARLSON et M.O. KRAUSE
Phys. Rev. A 137, 1655 (1965)
Ibid A 140, 1057 (1965)
Ibid A 151, 41 (1966)
- 6 K. SIEGBAHN, C. NORDLING, G. JOHANSSON, J. HEDMAN, P.F. HEDEN, K. HAMRIN,
U. GELIUS, T. BERGMARK, L.O. WERME, R. MANNE et Y. BAER
"ESCA applied to free molecules", North-Holland, Amsterdam, 1969.
- 7 K. SIEGBAHN
J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 5, 3 (1974).
- 8 H. SIEGBAHN et K. SIEGBAHN
J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 2, 319 (1972)
Ibid 5, 1059(1974)
- 9 C.E. KUYATT
A paraître dans "Electron Spectroscopy", Theory, Techniques and Applications.
C.R. Brundle et A.D. Baker, éditeurs, Academic Press, London and New York, 1977.

- 10 H. FELLNER-FELLDEGG, U. GELIUS, B. WANNBERG, A.G. NILSSON, E. BASILIER et K. SIEGBAHN
J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 5, 643 (1974).
- 11 G.D. MAHAN
Phys. Rev. B 2, 4334 (1970).
- 12 W.L. SCHAICH et N.W. ASHCROFT
Phys. Rev. B 3, 2452 (1971).
- 13 C. CAROLI, D. LEDERER-ROZENBLATT, B. ROULET et D. SAINT-JAMES
Phys. Rev. B 8, 4552 (1973).
- 14 R. MANNE et T. ABERG
Chem. Phys. Letters 7, 282 (1970).
- 15 T. KOOPMANS
Physica 1, 104 (1934).
- 16 U. GELIUS
Physica Scripta 9, 133 (1974).
- 17 K. SIEGBAHN et Coll.
ESCA ; Atomic, Molecular and Solid State Structure studied by means of Electron Spectroscopy (Almquist et Wiksell's) UPPSALA, 1967.
- 18 M. REYNAUD-PIJOLAT
Thèse de 3ème Cycle, LYON (1979).
- 19 J.W. ROBINSON
Editeur, Handbook of Spectroscopy, Vol. I, Chemical Rubber Company.
- 20 T.A. CARLSON
Photoelectron and Auger Spectroscopy, Plenum, New York, 1976.
- 21 C.S. FADLEY, S.B.M. HAGSTRÖM, J.M. HOLLANDER, M.P. KLEIN et D.A. SHIRLEY
Science 157, 1571 (1967).
- 22 D.W. DAWIS et D.A. SHIRLEY
J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 3, 137 (1974).
- 23 U. GELIUS
Physica Scripta 9, 133 (1974).
- 24 W.L. JOLLY et D.N. HENDRICKSON
J. Am. Chem. Soc. 92, 1863 (1970).
- 25 P.H. CITRIN et T.D. THOMAS
J. Chem. Phys. 57, 4446 (1972).

- 26 J.P. BONNELLE, J. GRIMBLLOT et A. D'HUYSSER
J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 7, 151 (1975).
- 27 M. OKU et K. HIROKAWA
J. Solid State Chem. 30, 45 (1979).
- 28 D.C. FROST, C.A. McDOWELL et I.S. WOOLSEY
Chem. Phys. Letters 17, 320 (1972).
- 29 G.C. ALLEN et P.M. TUCKER
Inorg. Chim. Acta 16,41 (1976).
- 30 C.S. FADLEY
Electron Emission Spectroscopy, W. Dekeyser et Coll., éditeurs, Reidel-Dordrecht, Netherlands, 1973.
- 31 D. BRIGGS et V.A. GIBSON
Chem. Phys. Lett. 25, 493 (1974).
- 32 J.N. CHAVALZIEL, M. CAMPAGNA, G.K. WERTHEIM et P.H. SCHMIDT
Phys. Rev. B 10, 4586 (1976).
- 33 J.C. CARVER, G.K. SCHWEITZER et T.A. CARLSON
J. Chem. Phys. 57, 973, (1972).
- 34 C.S. FADLEY et D.A. SHIRLEY
Phys. Rev. A 2, 1109 (1970).
- 35 P. AUGER
C.R. Acad. Sc. Paris 180, 65 (1925).
- 36 T.E. GALLON
"Current Problems in Auger Electron Spectroscopy" in "Electron and Ion Spectroscopy of Solids", Edit. Fiermans-Plenum, New York-Londres, 1978.
- 37 S.P. KOWALCZYK, R.A. POLLAK, F.R. McFEELEY, L. LEY et D.A. SHIRLEY
Phys. Rev. B 8, 2387 (1973)
Ibid *B* 9, 381 (1974).
- 38 C.D. WAGNER
Faraday Discuss. Chem. Soc. 60, 291 (1975).
- 39 C.D. WAGNER et P. BILOEN
Surface Sci. 35, 82 (1973).
- 40 D.P. SPEARS, H.J. FISCHBECK et T.A. CARLSON
Phys. Rev. A 9, 1603 (1974).

- 41 G.R. WERTHEIM et A. ROSENCWAIG
Phys. Rev. Lett. 26, 1179 (1971).
- 42 C.K. JÖRGENSEN et H. BERTHOU
Chem. Phys. Lett. 13, 187 (1972).
K. Dan. Vidensk. Selsk., Mat-Fys.Medd. 38, 93 (1972).
- 43 S. LARSSON
Chem. Phys. Lett. 32, 401 (1975).
Ibid 40, 362 (1976).
- 44 L. YIN, I. ADLER, T. TSANG, L.J. MATIENZO et S.O. GRIM
Chem. Phys. Lett. 24, 81 (1974).
- 45 G.K. WERTHEIM, R.L. COHEN, A. ROSENCWAIG et H.J. GUGGENHEIM
in *Electron Spectroscopy*, D.A. Shirley Ed. (North-Holland, Amsterdam), p. 813,
1972.
- 46 S. PIGNATARO, A. FOFFANI et G. DI STEFANO
Chem. Phys. Lett. 20, 350 (1973).
- 47 K.S. KIM et R.È. DAVID
J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 1, 251 (1972/1973).
- 48 K.S. KIM
J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 3, 217 (1974).
- 49 A. ROSENCWAIG et G.K. WERTHEIM
J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 1, 493 (1972/1973).
- 50 B. WALLBANK, C.E. JOHNSON et I.G. MAIN
J. Phys. C : Solid State Phys. 6, L. 493 (1973).
- 51 T.A. CARLSON, J.C. CARVER, L.J. SAETHRE, F. GARCIA SANTIBANEZ et G.A. VERNON
J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 5, 247 (1974).
- 52 G.A. VERNON, G. STUCKY et T.A. CARLSON
Inorganic Chemistry 15, 279 (1976).
- 53 B. WALLBANK, I.G. MAIN et C.E. JOHNSON
J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 5, 259 (1974).
- 54 C.A. TOLMAN, W.M. RIGGS, W.J. LINN, C.M. KING et R.C. WENDT
Inorganic Chemistry 12, 2770 (1973).
- 55 L.J. MATIENZO, L.I. YIN, S.O. GRIM et W.E. SWARTZ
Inorganic Chemistry 12, 2762 (1973).

CHAPITRE II

-*-**-*-*-*-*-*-*-*-*-*-

L'ANALYSE SPECTRALE

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

	<u>PAGE</u>
II.1. INTRODUCTION.....	37
II.2. DÉFINITION D'UN PIC PHOTOÉLECTRONIQUE.....	37
II.3. L'ANALYSE SPECTRALE.....	41
BIBLIOGRAPHIE.....	44

C H A P I T R E I I

-*-*-*-*-*-*-*-*-*-*-*

L'ANALYSE SPECTRALE

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

II.1 - INTRODUCTION -

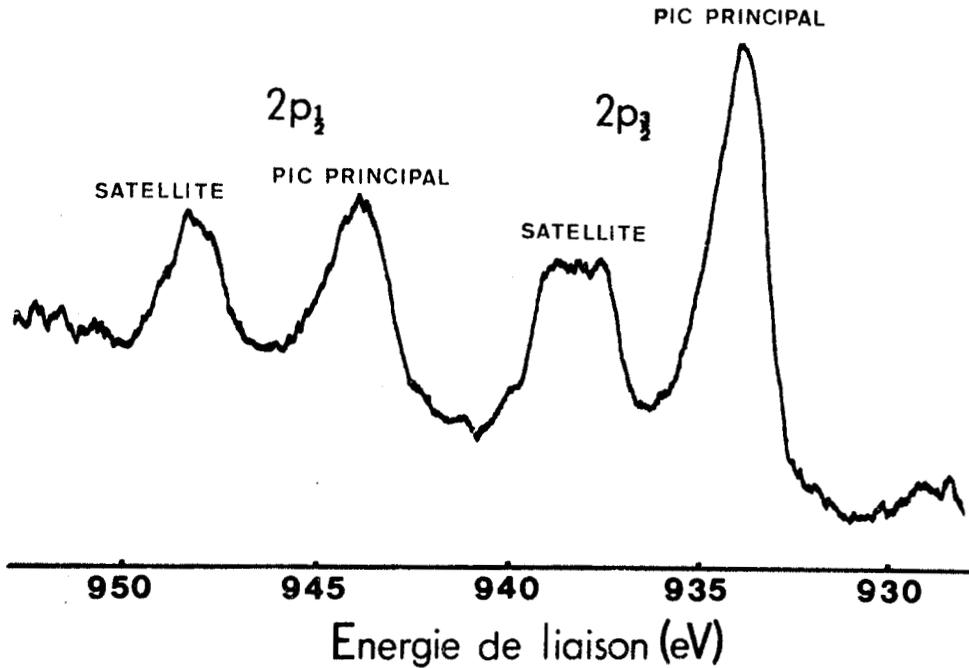
Au cours de ce travail nous avons analysé des solides de compositions connues, mais dont la structure n'était pas parfaitement établie. Nous n'avons donc jamais rencontré de problèmes d'attribution de raies. Il n'en a pas été de même quand il a fallu définir les degrés d'oxydation des cations constituants, ainsi que la nature des sites cristallographiques du solide. Nous avons utilisé les structures satellites juxtaposées aux pics principaux photoélectroniques et ceci a nécessité une analyse spectrale très méticuleuse qu'il a fallu mener avec soin. Nous devons donc nous attarder ici sur la définition du pic photoélectronique par l'intermédiaire d'un certain nombre de caractéristiques expérimentales, puis sur l'analyse spectrale proprement dite. Au fur et à mesure de l'exposé nous introduirons et discuterons les éléments et les méthodes qui permettront l'exploitation des données expérimentales.

II.2-DÉFINITION D'UN PIC PHOTOÉLECTRONIQUE -

La figure ci-dessous représente les raies du niveau 2p d'un oxyde de cuivre CuO. Les pics photoélectroniques 2p_{1/2}, 2p_{3/2} et leurs structures satellites associées émergent d'un bruit de fond dont l'intensité croît avec l'énergie de liaison. Rappelons que ce bruit résulte de pertes d'énergie provoquées par les collisions inélastiques d'électrons quittant l'échantillon. Les caractéristiques suivantes doivent être mesurées :

A. L'énergie de liaison, mesurée sur le pic adiabatique : celle-ci est déterminée à partir de la relation (4) : $h\nu = E_B^F + \phi_{\text{spect}} + E_c$. Dans le cas de pics étroits et symétriques, la valeur de l'énergie cinétique du photoélectron

Cu 2p



Spectre de photoélectrons Cu2p de l'oxyde de cuivre CuO

est donnée à partir du maximum d'intensité du pic. Dans le cas de pics larges et dissymétriques, elle est obtenue à partir de l'abscisse du milieu du segment tracé à mi-hauteur du pic, mais cette valeur ne signifie pas grand chose car un tel pic contient souvent plusieurs espèces dont il faut déterminer les énergies de liaison particulières.

B. La largeur à mi-hauteur $\Delta E_{1/2}$ résulte de la convolution des trois contributions ΔE_{nlj} , ΔE_{ex} , ΔE_{an} .

ΔE_{nlj} est la largeur naturelle du niveau atomique considéré dans le solide, sa valeur est donnée par le principe d'incertitude d'Heisenberg $\Delta E_{nlj} \cdot \Delta t = h$, Δt est la durée de vie du processus photoélectronique.

ΔE_{ex} est la largeur de la raie excitatrice $\Delta E_{ex} = 0,7$ eV pour la raie Mg $K\alpha_{1,2}$ et 1 eV pour Al $K\alpha_{1,2}$.

ΔE_{an} est la contribution apportée par l'analyseur. $\Delta E_{an} \cong 0,4$ eV.

Ces trois quantités sont reliées par la relation :

$(\Delta E_{1/2})^2 = (\Delta E_{nlj})^2 + (\Delta E_{ex})^2 + (\Delta E_{an})^2$, en supposant des courbes gaussiennes pour chacune des trois composantes.

$\Delta E_{1/2}$ est de l'ordre de 1 à 2 eV pour une espèce chimique pure. En plus des contributions précédentes $\Delta E_{1/2}$ peut être élargie par action :

- De l'effet multiplet.
- D'un effet de charge, accumulation de charges positives sur la surface consécutivement à l'éjection des électrons du système. Les effets de charge se produisent surtout sur des échantillons non conducteurs et peuvent aboutir à des dédoublements de raies. Le tableau suivant donne, par exemple, les variations de positions et de largeurs à mi-hauteur du pic Cr2p3/2 d'échantillons de Cr₂O₃.

(a) VARIATIONS DE LA LARGEUR A MI-HAUTEUR $\Delta E_{1/2}$ ET DE L'EFFET DE CHARGE POUR DES ECHANTILLONS DE Cr₂O₃

	$\Delta E_{1/2}$ (eV) (Cr2p3/2)	Effet de charge (eV)
Cr ₂ O ₃ issu de la préparation	3,0	3,8
Cr ₂ O ₃ après plusieurs semaines	3,8	3,7
Cr ₂ O ₃ après plusieurs mois	4,5	3,4
Cr ₂ O ₃ chauffé à 823K	3,2	0,2

(a) d'après la référence¹

C. L'intensité d'un pic dépend d'un certain nombre de paramètres expérimentaux et instrumentaux. L'expression générale du nombre de photoélectrons dN, provenant d'une épaisseur d'échantillon située à la profondeur z, s'écrit² :

$$dN = \begin{matrix} \text{Flux de rayons X} \\ \text{à la profondeur z} \end{matrix} \times \begin{matrix} \text{Nombre d'atomes dans} \\ \text{l'élément de volume} \end{matrix} \times \begin{matrix} \text{Probabilité d'émission d'une} \\ \text{sous-couche nlj dans l'angle} \\ \text{solide d'acceptance du spec-} \\ \text{tromètre} \end{matrix}$$

$$\times \begin{matrix} \text{Pourcentage d'électrons} \\ \text{quittant le solide sans} \\ \text{diffusion inélastique} \end{matrix} \times \begin{matrix} \text{Perte d'intensité} \\ \text{due au potentiel} \\ \text{retardateur} \end{matrix} \times \begin{matrix} \text{Efficacité du} \\ \text{détecteur} \end{matrix}$$

1
2
3

4
5
6

Les termes 1-5 et 6 sont des paramètres instrumentaux, les termes 2, 3 et 4 des paramètres expérimentaux. L'expression ci-dessus est intégrable et conduit à différentes formules suivant le modèle choisi :

- solide d'épaisseur infinie
- solide d'épaisseur finie
- solide d'épaisseur infinie recouvert d'une couche d'épaisseur finie

Nous utiliserons cette expression intégrée dans le cas d'un solide d'épaisseur infinie. L'intensité d'un pic photoélectronique s'écrit alors : $I_i = k \cdot n_i \cdot \sigma_i \cdot \lambda_i \cdot T_i$. k regroupe les termes 1 et 6, n_i est la concentration atomique, σ_i la section de capture de la sous-couche (nl) ou (nlj), λ_i le libre parcours moyen ou profondeur d'échappement du photoélectron, T_i est le terme 5 mesuré pour l'énergie cinétique du photoélectron émis.

En particulier, les rapports d'intensités de pics $\frac{I_a}{I_b} = \frac{n_a \cdot \sigma_a \cdot \lambda_a \cdot T_a}{n_b \cdot \sigma_b \cdot \lambda_b \cdot T_b}$ peuvent être utilisés comme mesures quantitatives des concentrations³⁻⁴⁻⁵ si la quantité $\frac{\sigma_a \cdot \lambda_a \cdot T_a}{\sigma_b \cdot \lambda_b \cdot T_b}$ reste constante d'un échantillon à l'autre. Ceci est très souvent acceptable quand les solides étudiés sont chimiquement proches (même structure cristalline, mêmes premiers voisins du cation émetteur). On verra une application de ces notions dans les chapitres III et IV.

II.3 - L'ANALYSE SPECTRALE -

Un spectre photoélectronique est le résultat des convolutions des fonctions suivantes :

- Une fonction excitatrice et une fonction analyse constituant une fonction instrumentale.
- Une fonction distribution des électrons dans le solide.
- Une fonction perte d'énergie.

Le spectre théorique obtenu à l'issue de ces convolutions présente un bruit de fond amené par les bruits de l'électronique et les écarts à la statistique.

Traiter le spectre photoélectronique d'une espèce particulière amène à envisager la réalisation de tout ou partie des opérations suivantes :

- 1° - Obtenir un spectre ayant le meilleur rapport signal sur bruit possible.
- 2° - Minimaliser le bruit de fond aléatoire.
- 3° - Soustraire le fond continu sur lequel sont disposés les pics.
- 4° - Evaluer la contribution, à la largeur à mi-hauteur, des imperfections de l'instrument.
- 5° - Dans le cas où le spectre est supposé contenir plusieurs espèces, estimer les caractéristiques des pics photoélectroniques correspondants et résoudre enfin le spectre en ses composantes.

L'opération 1°) dépend naturellement de l'espèce émettrice. Il n'y a pas de règle générale mais il est bien évident que, plus l'espèce est présente en faible quantité, plus l'enregistrement de son spectre prendra du temps et nécessitera une accumulation importante. L'atténuation d'un bruit de fond dépend d'une loi en \sqrt{N} (statistique de Poisson), N étant le nombre de balayages en énergie ; on aura donc tout intérêt à balayer plusieurs fois une zone énergétique plutôt que de travailler en long temps de comptage sur un pas. Cette procédure permet également de vérifier que l'allure générale d'un pic ne varie pas en fonction du temps.

L'opération 2°) s'appelle un lissage, elle a pour but d'adoucir les irrégularités d'une raie dues aux amplitudes variables du bruit de fond et de rendre un spectre exploitable grâce à l'utilisation d'un ordinateur. Il existe différentes méthodes de lissage⁶⁻⁷⁻⁸: lissage par moyenne pondérée sur n points, lissage par la méthode des moindres carrés, lissage par transformée de Fourier. Un lissage correct doit reproduire, avec une erreur minimale, la position, la largeur à mi-hauteur et l'aire des pics sans perdre de l'information ou dénaturer celle-ci. Ceci nous a amené à traiter la plupart de nos spectres qui le nécessitaient par un lissage "méthode des moindres carrés"⁹, moins dur qu'un lissage par moyenne arithmétique et plus facile à mettre en oeuvre qu'un lissage par transformée de Fourier.

L'opération 4°) peut s'effectuer de deux façons différentes :

- Expérimentalement, en équipant le spectromètre d'un monochromateur.
- Mathématiquement, sur les appareils non monochromatisés, en simulant la fonction instrumentale du spectromètre. On déconvolue la fonction instrumentale du spectre obtenu afin d'obtenir une meilleure définition de celui-ci. Cette méthode nécessite des traitements mathématiques par transformée de Fourier¹⁰⁻¹¹ et est en cours d'achèvement au laboratoire.

Les opérations 3°) et 5°) ont donc toujours été réalisées soit sur les spectres bruts résultant directement de l'enregistrement, soit sur des spectres accumulés, moyennés et lissés.

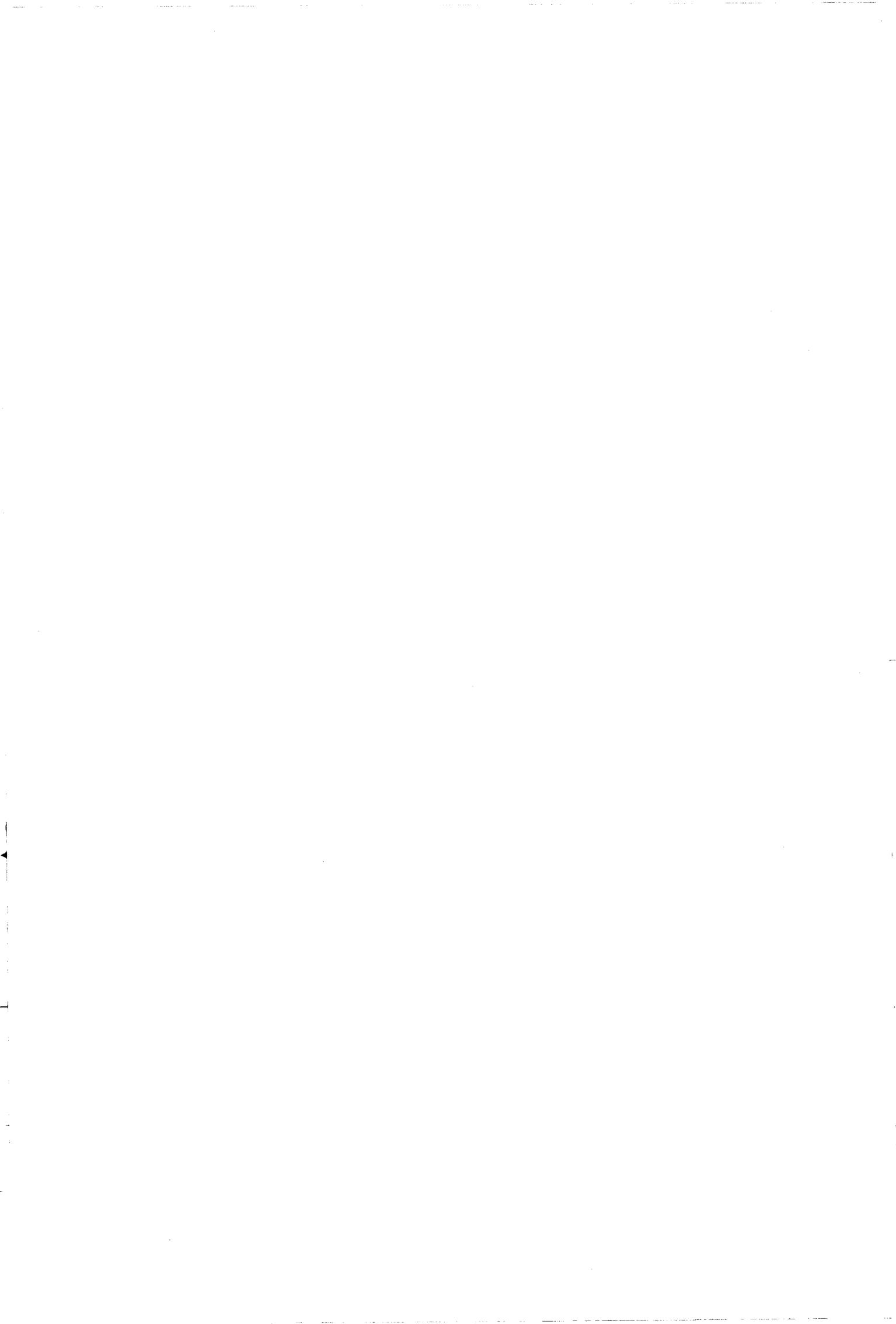
L'opération 3°) peut être assimilée à une correction de dérive de ligne de base, deux méthodes sont possibles : soustraction linéaire, soustraction non linéaire. Dans ce dernier cas, l'amplitude du fond en un point est proportionnelle au nombre d'électrons émis en ce point. Nous utiliserons les deux corrections :

- linéaire, quand l'analyse du spectre peut se faire "manuellement",
- non linéaire, quand l'analyse nécessite des travaux sur ordinateur.

Dans l'opération 5°), la partie "estimation" dépend :

- de la connaissance que l'on a déjà du solide étudié,
- des informations acquises par S.P.X. sur chacune des espèces susceptibles d'être contenues dans un pic complexe.

Lorsque l'on dispose de suffisamment de renseignements sur la nature de ces espèces et sur leurs caractéristiques spectrales, on synthétise un spectre théorique dont les valeurs des composantes sont assujetties à se déplacer dans certaines limites imposées par l'expérience¹². Le spectre ainsi composé est comparé au spectre expérimental auquel il doit parfaitement s'identifier. La précision de la comparaison ne dépend que de l'expérimentateur. On conçoit qu'il puisse y avoir plusieurs possibilités de "composer" un pic mais le nombre de solutions chimiquement acceptables est en réalité très faible et toutes sont très proches l'une de l'autre¹³. Il n'en reste pas moins vrai qu'il faudra toujours essayer de renforcer les conclusions issues de telles décompositions de raies par des résultats expérimentaux acquis à l'aide de techniques d'approche différentes.



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

--0000000--

- 1 G.C. ALLEN, M.T. CURTIS, A.J. HOOPER et P.M. TUCKER
J. Chem. Soc. Dalton 1675 (1973).
- 2 C.S. FADLEY, R.J. BAIRD, W. SIEKHAUS, T. NOVAKOV et S.A.L. BERGSTRÖM
J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 4, 93 (1974).
- 3 W.J. CARTER, G.K. SCHWEITZER et T.A. CARLSON
J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 5, 827 (1974).
- 4 S. LARS, T. ANDERSSON et M.S. SCURRELL
J. Catal. 59, 340 (1979).
- 5 P. BRANT et R.D. FELTHAM
J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 9, 77 (1976).
- 6 A. SAVITSKY et M.J.E. GOLAY
Anal. Chem. 36, 1627 (1964).
- 7 J. STEINER, Y. TERMONIA et J. DELTOUR
Anal. Chem. 44, 1906 (1964).
- 8 A. PROCTOR et P.M.A. SHERWOOD
Anal. Chem. 52, 2315 (1980).
- 9 J.Y. DAUPHIN
Thèse de Docteur-Ingénieur, LILLE (1978).
- 10 R. BRACEWELL
The Fourier Transform and its Applications, McGraw-Hill, New York, 1965.

- 11 J. LIFERMANN
Théorie et Applications de la Transformation de Fourier Rapide, Masson,
Paris, 1977.
- 12 R. FRASER et E. SUZUKI
Spectral Analysis : Methods and Techniques (ed. J. Blackburn) Marcel Dekker,
New York, 1970.
- 13 D. BRIGGS
dans Handbook of X Ray and Ultra-violet Photoelectron Spectroscopy
(ed. D. Briggs), Heyden, London-Philadelphia, Rheine, page 171, 1977.

INTRODUCTION AUX CHAPITRES III ET IV

--0000000--

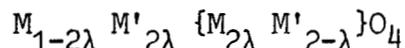
L'ensemble des composés, catalyseurs ou non, que nous allons étudier appartiennent tous à la famille des oxydes de structure spinelle. Nous allons ici, succinctement, en rappeler quelques propriétés et exposer la démarche qui nous a fait passer des catalyseurs "chromites de cuivre" aux solides "ferrites de cuivre".

LA STRUCTURE SPINELLE

La structure spinelle peut être considérée comme un empilement cubique faces centrées d'ions O^{2-} dont la moitié des sites octaédriques et 1/8 des sites tétraédriques sont occupés par des cations métalliques. La formule la plus générale d'un oxyde spinelle contenant deux types de cations M et M' peut s'écrire : $M_x M'_{3-x} O_4$. L'équilibre électrique du composé impose la relation $mx + (3-x)m' = 8$ si m et m' désignent les charges des cations M et M'. Suivant les valeurs de m, m' et x, on définit la "classe" du spinelle. Le tableau suivant, emprunté à A. MICHEL¹, rassemble toutes les possibilités :

x	m	m'	Classe	Exemple
1	2	3	2-3	CuCr ₂ O ₄
2	2	4	2-4	TiFe ₂ O ₄
2	1	6	1-6	MoNa ₂ O ₄
1/2	1	3	1-3	Li _{0,5} Fe _{2,5} O ₄
1/3	0	3	0-3	γFe ₂ O ₃

Si l'on veut mettre en évidence la distribution des ions dans les sites tétraédriques (appelés sites A) ou octaédriques (appelés sites B et symbolisés par des crochets{ }), on écrit la formule d'un spinelle :

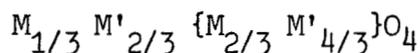


λ est le taux d'inversion.

Pour $\lambda = 0$, le spinelle est direct ou normal, formule $M\{M'\}_2O_4$

Pour $\lambda = 0,5$, le spinelle est inverse, formule $M'\{MM'\}O_4$.

Pour $0 < \lambda < 0,5$, le spinelle est partiellement inverse ; la valeur $\lambda = 1/3$ correspond à une distribution statistique des ions M et M' dans les sites du réseau, la formulation chimique dans ce dernier cas est :



M et M' peuvent être remplacés par toute combinaison de cations de valences autres que celles de M et M' sous réserve de respecter l'électronégativité du cristal et dans la mesure où les ions échangés sont essentiellement de même volume.

Le problème fondamental dans la structure des spinelles est la répartition des cations métalliques dans les sites du réseau. Celle-ci dépend d'un certain nombre de facteurs que nous énumérons ci-dessous sans les détailler (voir par exemple les références^{2,3}:

- les rayons ioniques
- l'énergie électrostatique des réseaux (Energie de Madelung)
- la stabilisation des ions par le champ cristallin
- les effets de polarisation des liaisons
- les traitements thermiques

Ainsi le cuivre, le chrome et le fer qui interviendront dans cette étude présentent les affinités de sites suivantes :

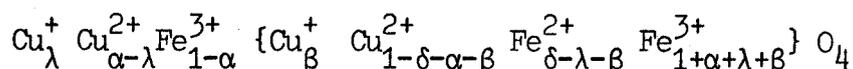
- Cr^{3+} , site octaédrique
- Fe^{++} , site octaédrique
- Cu^{++} et Fe^{+++} sont des ions qui peuvent être indifféremment situés en sites octaédriques et tétraédriques.

DISTRIBUTIONS IONIQUES DE NOS ECHANTILLONS - DEMARCHE SUIVIE -

On verra (Chapitre IV) que les "chromites de cuivre" sont des composés mal cristallisés, de structure spinelle, et comportant un certain nombre de défauts : lacunes, cations de degrés d'oxydation inattendus, inversion. Leurs formulations peuvent s'écrire $Cu_r Cr_s \{Cu_t Cr_u\} O_4$, le cuivre pouvant être sous forme d'ions Cu^+ et Cu^{2+} , et le chrome sous forme d'ions Cr^{3+} et Cr^{6+} . Leurs répartitions ioniques ne sont pas connues et ceci est l'objet de ce travail.

La méthode S.P.X. peut apporter une réponse au problème posé, mais il faut pouvoir remonter aux proportions des différentes espèces dans les sites du réseau et, par conséquent, les évaluer par l'intermédiaire des rapports d'intensités de raies. Celles-ci sont mal résolues et leurs caractéristiques (position, largeur, etc...) délicates à déterminer.

Pour accéder aux données expérimentales nécessaires, nous nous sommes intéressés à un certain nombre de solides références préparés à haute température, stoechiométriques et de structure spinelle : $Cu\{Cr_2\}O_4$, $Fe\{CuFe\}O_4$ et trois composés ferrites de cuivre de formulation $Cu_{1-x}Fe_{2+x}O_4$ avec $0 < x < 0,5$. L'ensemble de ces solides avait déjà été étudié par l'intermédiaire d'un grand nombre de techniques expérimentales : Mössbauer, diffraction de rayons X, diffraction de neutrons, magnétisme, conductivité et leurs distributions ioniques étaient en général approchées avec beaucoup de certitude. Seules celles des ferrites de cuivre n'étaient pas parfaitement déterminées mais pouvaient être englobées dans une formulation générale du type :



Nous disposions alors d'un nombre de paramètres expérimentaux suffisant pour proposer une méthode d'analyse spectrale et en vérifier la validité par comparaison des répartitions ioniques qui en découlaient avec celles déjà formulées par d'autres auteurs. Ces résultats sont exposés dans le chapitre III.

Le modèle ainsi mis au point a ensuite été appliqué à nos catalyseurs et nous a permis d'établir leurs distributions ioniques (chapitre IV).

BIBLIOGRAPHIE

- 1 A. MICHEL
dans Phénomènes Magnétiques et Structure, Masson et Cie, Editeurs, Paris, 1966.
- 2 N.N. GREENWOOD
dans Ionic Crystals - Lattice Defects and Nonstoichiometry, Butterworths et Cie Editeurs, London, 1968.

3 J. SMIT et H.P.J. WIJN

Les Ferrites, Bibliothèque Technique Philips, 1961.

CHAPITRE III

-*-**-*-*-*-*-*-*-*-*-*-*

LA SPECTROSCOPIE DE PHOTOÉLECTRONS INDUITS PAR RAYONS X
ET LA RÉPARTITION DES IONS CUIVRE Cu^+ ET Cu^{2+}
DANS LES FERRITES DE CUIVRE

Le chapitre III reprend intégralement le texte d'une publication parue dans le "Journal of Solid State Chemistry". Seuls la numérotation des paragraphes et quelques symboles ont été modifiés afin de conserver le formalisme des autres chapitres.

La préparation des solides décrits dans cette partie et la caractérisation de leur structure par des techniques expérimentales autres que la méthode S.P.X., ont été réalisées par le laboratoire de Chimie Analytique de la Faculté des Sciences et Techniques de Rouen, sous la direction de Monsieur le Professeur LENGLET.

C H A P I T R E I I I

-*-**-*-*-*-*-*-*-*-*

LA SPECTROSCOPIE DE PHOTOÉLECTRONS INDUITS PAR RAYONS X ET LA RÉPARTITION DES IONS CUIVRE Cu^+ ET Cu^{2+} DANS LES FERRITES DE CUIVRE

	<u>PAGE</u>
III.1. INTRODUCTION.....	56
III.2. PARTIE EXPÉRIMENTALE.....	57
III.2.1 PREPARATION DES ECHANTILLONS.....	57
III.2.2 MESURES S.P.X.....	58
III.3. RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	59
III.3.1. STOECHIOMETRIE.....	59
III.3.2. DECOMPOSITION DES RAIES $\text{Cu}2p_{3/2}$	62
III.3.3. ETUDE DES RAIES SATELLITES.....	67
III.3.4. PROPORTION DE CUIVRE DANS LES SITES TETRAEDRIQUES.....	68
III.3.5. EXISTENCE D'UNE REACTION D'OXYDO-REDUCTION.	70
III.4. CONCLUSION.....	71
BIBLIOGRAPHIE.....	73

CHAPITRE III

--*-*-*-*-*-*-*-*

JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY 39, 246-256 (1981)

LA SPECTROSCOPIE DE PHOTOÉLECTRONS INDUITS PAR RAYONS X ET LA RÉPARTITION DES IONS CUIVRE Cu^+ ET Cu^{2+} DANS LES FERRITES DE CUIVRE

†A. D'HUYSSER,* B. LEREBOURS-HANNOYER,‡ M. LENGLET,‡ et J.P. BONNELLE*

*Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène, E.R.A. C.N.R.S. 458, E.N.S.C.L., Université des Sciences et Techniques de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cédex, France, et ‡ Laboratoire de Chimie Analytique, Faculté des Sciences et Techniques de Rouen, I.N.S.C.I.R., B.P. n°8, 76130 Mont Saint Aignan Cédex, France.

Received December 16, 1980 ; in revised form April 8, 1981.

XPS study of copper ferrite oxide spinels $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ with $0 < x < 0.5$ gives information about valence states and cationic distribution of copper in the spinel matrix. It appears that copper is monovalent and divalent and that Cu^{2+} and Cu^+ cations are found in the tetrahedral and octahedral O^{2-} anion environments. X-Ray irradiation induces reduction of tetrahedral Cu^{2+} to tetrahedral Cu^+ . The different copper types give shifted $\text{Cu}_{2p3/2}$ lines, the intensity ratios of which can be used to evaluate the relative proportions of one type on each site. There is satisfactory agreement between our results, Mössbauer spectroscopy studies, and statistical calculations of cationic distribution. The transformation under X-ray irradiation is attributed to displacement of the redox equilibrium $\text{Cu}_{\text{Tetra}}^{2+} + \text{Fe}_{\text{Octa}}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}_{\text{Octa}}^+ + \text{Fe}_{\text{Octa}}^{3+}$ in the sites.

† To whom correspondence should be addressed.

III.1. INTRODUCTION

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (S.P.X. ou E.S.C.A.) est avant tout une technique d'étude des couches superficielles des solides (5 à 50 Å de profondeur analysée suivant les solides considérés et l'énergie cinétique des photoélectrons émis). Dans ces conditions des résultats précis concernant la structure des solides semblent difficiles à obtenir.

D'autre part, l'énergie de liaison des électrons de coeur émis dépend de la valence formelle de l'élément émetteur¹ mais aussi de la configuration de la première sphère de coordination (nombre de coordination², symétrie³ et distances interatomiques^{4,5}) et du potentiel de Madelung⁶. Tous ces effets, pour la majorité impossibles à chiffrer théoriquement, peuvent être masqués par la relaxation extraatomique⁷ variable suivant les matrices solides considérées. On conçoit donc que la maîtrise de tous les paramètres évoqués précédemment ne peut être effective que dans des cas très particuliers et avec une exploration très systématique de solides références.

Dans ce travail, nous nous proposons d'étudier les ferrites de cuivre $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ ($0 < x < 0,5$) de structure spinelle dont la répartition et le degré d'oxydation des ions cuivre dans les deux types de sites de symétrie tétraédrique ou octaédrique sont encore sujets à discussion^{8,13}.

Si le fer est un élément dont l'énergie des photoélectrons est peu sensible à l'environnement et au degré d'oxydation¹⁴, le cuivre se prête beaucoup plus favorablement à ce type d'étude^{15,16}. Nous discuterons donc les résultats obtenus à partir des spectres photoélectroniques et nous comparerons nos conclusions à celles d'autres auteurs ayant utilisé des techniques d'approche différentes.

III.2. PARTIE EXPÉRIMENTALE

III.2.1. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

La solution solide $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ a été étudiée par JEFFERSON et MEXMAIN^{8,9}. Ce dernier auteur a en particulier précisé, dans une étude thermogravimétrique très complète, les limites de température entre lesquelles les recuits des mélanges d'oxydes $1 \text{ CuO} + m \text{ Fe}_2\text{O}_3$ doivent être effectués pour obtenir des phases spinelles pures. Le tableau I établit la correspondance entre m et le taux de substitution x et présente pour chaque composition le domaine de température dans lequel la perte expérimentale de poids $\Delta P/P$ observée sur la courbe d'analyse thermogravimétrique correspond à la perte théorique.

TABLEAU I : QUELQUES CARACTERISTIQUES DE LA SOLUTION SOLIDE



m (a)	1,25	1,5	2,5
x (a)	0,14	0,25	0,5
Domaine de température (°C) dans lequel le recuit doit être effectué pour obtenir la phase spinelle stoechiométrique	1025 - 1050	1100 - 1150	1280 - 1300
$\frac{\Delta P}{P}$ expérimental (b)	0,45	0,82	1,68
$\frac{\Delta P}{P}$ théorique	0,47	0,83	1,67
Structure	Fd3m	Fd3m	Fd3m

(a) Correspondance $m \leftrightarrow x$ entre les formulations $1\text{CuO} + m\text{Fe}_2\text{O}_3$ et $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$

(b) $\frac{\Delta P}{P}$: perte de poids de l'analyse thermogravimétrique

Sur la base de ces travaux, nous avons préparé $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ et différents termes de la solution solide à partir de mélanges d'oxydes $\text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ préalablement calcinés à l'air pendant 72 heures. Ces mélanges sont ensuite portés à une température correspondant au palier défini par l'analyse thermogravimétrique (Tableau I). A l'issue de ce dernier recuit, les échantillons sont trempés à l'eau ou à l'azote liquide. Dans ce dernier cas, la chute directe de l'échantillon placé dans un creuset de silice ou de platine dans du méthyl-2-butane, refroidi à la température de l'azote liquide, accroît la vitesse de trempe. Par rapport à la trempe classique à l'azote liquide, la formation autour du creuset d'une gaine gazeuse qui nuit aux échanges thermiques, est évitée ; le milieu de trempe étant un liquide pâteux. Broyés immédiatement, les échantillons sont ensuite scellés sous vide en ampoule de Pyrex.

Le ferrite de cuivre $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ a été également préparé par réaction à l'état solide entre les oxydes Fe_2O_3 et Cu_2O introduits sous vide en ampoule de silice¹⁷. Avant d'être portés à 1150°C , les mélanges sont calcinés à 900°C . Les contrôles physicochimiques usuels (détermination du paramètre de la maille cristalline et de la température de Curie) conduisent à des résultats en excellent accord avec ceux des autres auteurs^{8,9}. L'analyse thermomagnétique, effectuée sous vide sur des échantillons d'une même composition mais provenant de séries différentes, montre une bonne reproductibilité de la température de Curie. Nous pouvons en conclure que la trempe n'a pas modifié les états d'oxydation que possèdent le fer et le cuivre à haute température dans ces oxydes.

III.2.2. MESURES S.P.X.

Toutes les énergies de liaison ont été mesurées grâce à un spectromètre E.S.C.A. A.E.I. ES 200 B équipé d'un tube à rayons X à anticathode d'aluminium. La radiation excitatrice est la radiation $\text{AlK}\alpha$ d'énergie 1486,6 eV. Les analyses sont effectuées sous un vide de 10^{-8} Torr. Les énergies sont référencées par rapport au niveau 1s du carbone de contamination dont la valeur est de 285 eV quand celle du niveau 4f7/2 de l'or est de 84 eV par rapport au niveau de Fermi.

Les solides étudiés sont les composés de taux de substitution $x = 0,14$ ($\text{Cu}_{0,86}\text{Fe}_{2,14}\text{O}_4$), $x = 0,25$ ($\text{Cu}_{0,75}\text{Fe}_{2,25}\text{O}_4$) et les deux ferrites de formule $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ ($x = 0,5$) recuits à 1300°C et à 1150°C ($\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4^*$). Ils sont finement dispersés et déposés sur un support d'indium placé sur le porte-échantillons de la sonde d'introduction E.S.C.A. ; cette technique assure un excellent

contact électrique avec le spectromètre et aucun effet de charge n'a été constaté.

Les spectres de photoélectrons des niveaux $C1s$, $Fe2p$, $Cu2p_{3/2}$ et $O1s$ ont été enregistrés à $-50^{\circ}C$ et $+50^{\circ}C$. Nous avons en effet constaté qu'à $+50^{\circ}C$ (température "ambiante" dans la chambre du spectromètre), les spectres S.P.X. du cuivre et du fer évoluaient pendant 4 à 5 heures en fonction du temps, alors qu'ils restaient stables à $-50^{\circ}C$. Les enregistrements pris à cette dernière température sont donc certainement représentatifs du solide dans l'état initial issu de la préparation. Bien que le rapport signal sur bruit des réponses photoélectroniques du fer et du cuivre soit bon, les données expérimentales (nombre d'électrons collectés et énergies) ont été transcrites sur bande perforée dans le but d'être traitées par ordinateur. Certains de ces spectres ont ainsi été accumulés, puis lissés (atténuation du bruit de fond aléatoire) avant d'être résolus. On génère des pics gaussiens dont les hauteurs, largeurs à mi-hauteur et positions sont ajustées jusqu'à coïncidence entre les enveloppes théorique et expérimentale. Ce programme de déconvolution offre la possibilité de pouvoir faire varier certains paramètres expérimentaux entre des limites imposées alors que d'autres sont laissés flottants. |

III.3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

III.3.1. STOECHIOMETRIE

La modification des raies $Cu2p_{3/2}$ et $Fe2p$ avec la température nous a incités à préciser la stoechiométrie de chacun des ferrites étudiés.

L'intensité des raies d'un spectre permet d'obtenir des informations sur le nombre d'éléments émetteurs dans un état chimique donné. L'analyse quantitative directe d'un composé reste toutefois délicate car elle nécessite la connaissance de données expérimentales et instrumentales en général mal définies ou difficilement accessibles. Par contre, une analyse semi-quantitative, en utilisant des rapports d'intensités de pics, est toujours possible et autorise la comparaison du rapport des concentrations atomiques d'éléments appartenant à des familles chimiquement équivalentes¹⁸.

Pour un échantillon d'épaisseur infinie on a, selon le traitement proposé par LARSON¹⁹ :

$$\frac{I_a}{I_b} = \frac{n_a \cdot \sigma_a \cdot \lambda_a \cdot T_a}{n_b \cdot \sigma_b \cdot \lambda_b \cdot T_b}$$

I_i : est l'intensité d'un signal photoélectronique de l'élément i ,

σ_i : sa section efficace de capture, λ_i la profondeur d'échappement du photoélectron,

n_i : sa concentration atomique et T_i la transmission du spectromètre mesurée pour la valeur de l'énergie cinétique du photoélectron.

Si les effets de matrice²⁰ sont les mêmes d'un échantillon à l'autre, la quantité $\sigma_a \cdot \lambda_a \cdot T_a / \sigma_b \cdot \lambda_b \cdot T_b$ est une constante et le rapport I_a/I_b est une fonction linéaire du rapport atomique n_a/n_b .

Pour chaque composé on a donc mesuré le rapport des intensités des pics Fe2p et Cu2p_{3/2} (figure 1). L'augmentation importante du fond spectral modifie la forme des raies correspondant aux électrons 2p du fer et la mesure de l'intensité a été faite de façon systématique, comme il est indiqué sur la figure 1, en supposant une correction linéaire de la ligne de base. Les résultats sont représentés sur la figure 2 où l'on a également indiqué la valeur du rapport I_{Fe}/I_{Cu} du spinelle inverse Fe(CuFe)O₄. On constate une variation linéaire du rapport des réponses photoélectroniques du fer et du cuivre en fonction du rapport stoechiométrique {Fe}/{Cu}. Seul l'échantillon Cu_{0,5}Fe_{2,5}O₄ préparé à 1300°C présente un

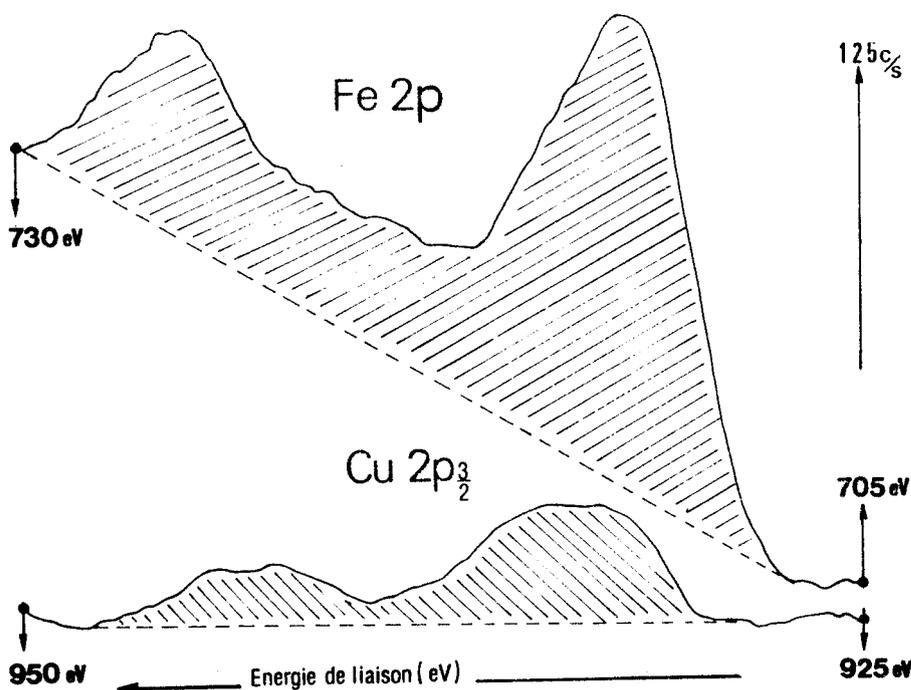


FIGURE 1 : Exemple de détermination d'un rapport I_{Fe}/I_{Cu} à partir des intensités des raies Fe2p et Cu2p_{3/2}.

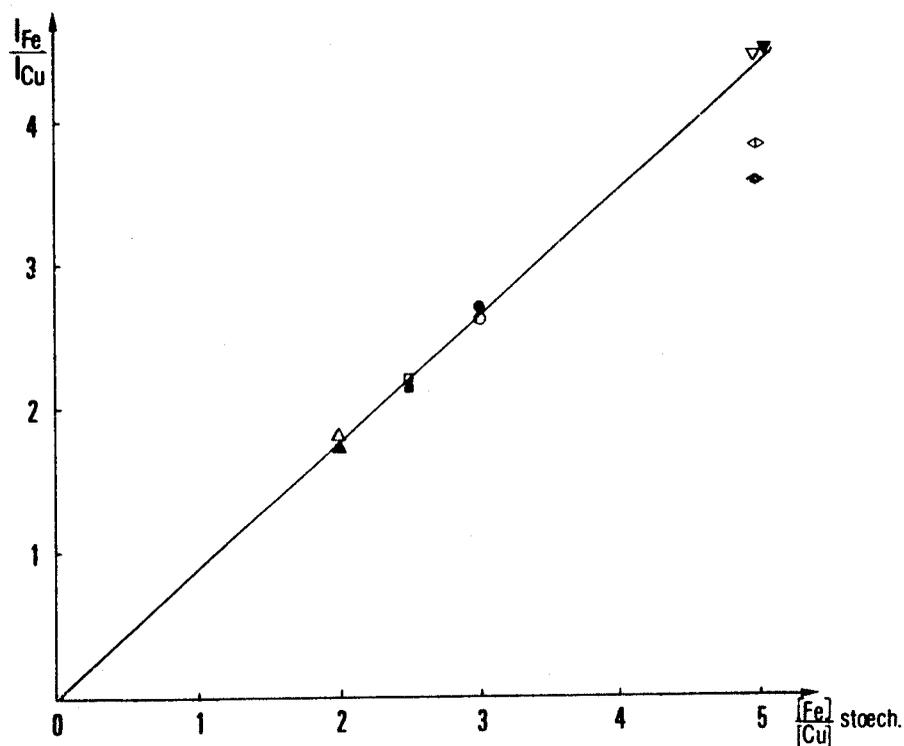


FIGURE 2 : Variations du rapport I_{Fe}/I_{Cu} en fonction du rapport stoechiométrique $\{Fe\}/\{Cu\}$. (Symboles pleins : mesures à $-50^{\circ}C$; symboles creux : mesures à $+50^{\circ}C$). Δ, \blacktriangle : $CuFe_2O_4$; \square, \blacksquare : $Cu_{0,86}Fe_{2,14}O_4$; \circ, \bullet : $Cu_{0,75}Fe_{2,25}O_4$; $\nabla, \blacktriangledown$: $Cu_{0,5}Fe_{2,5}O_4$ recuit à $1150^{\circ}C$; \diamond, \blacklozenge : $Cu_{0,5}Fe_{2,5}O_4$ recuit à $1300^{\circ}C$.

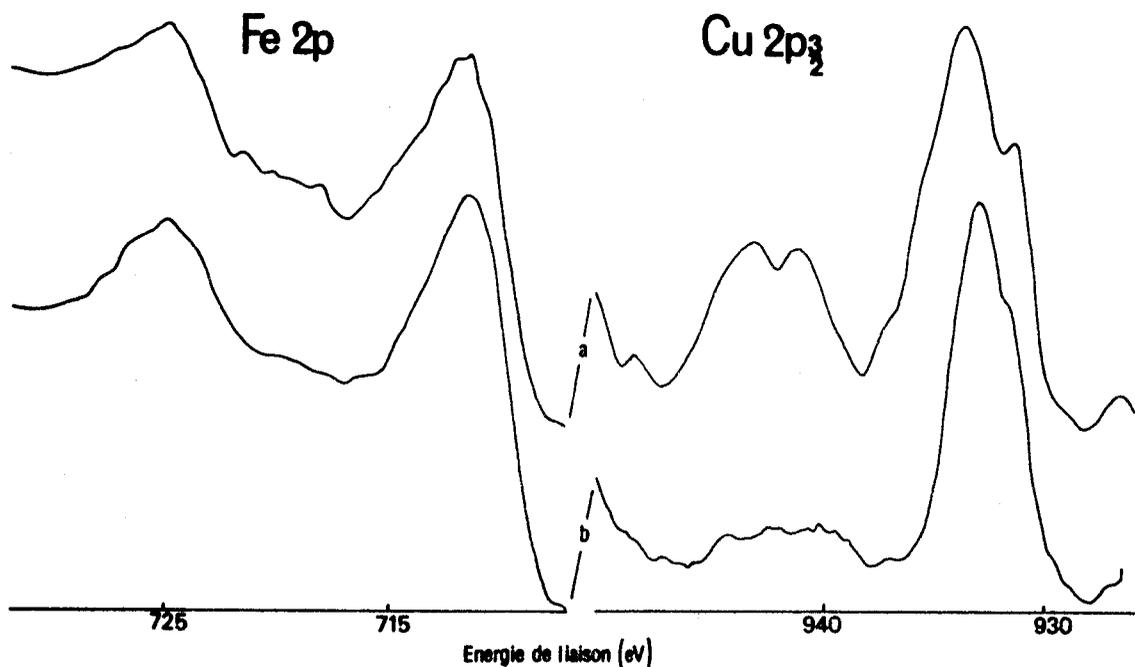


FIGURE 3 : Modifications des raies Fe2p et Cu2p3/2 entre $-50^{\circ}C$ et $+50^{\circ}C$: (a) $-50^{\circ}C$, (b) $+50^{\circ}C$.

rapport d'intensités un peu trop faible. La corrélation est aussi bonne à -50°C qu'à $+50^{\circ}\text{C}$; aucune différence notable des rapports $I_{\text{Fe}}/I_{\text{Cu}}$ n'est constatée entre ces deux températures alors que la raie du cuivre, et dans une moindre mesure celle du fer, subit une forte modification de forme (figure 3). Ceci est un argument important en faveur de la conservation de la matrice spinelle, tout au moins dans les couches superficielles.

D'autre part, l'analyse radiocristallographique des échantillons avant et après l'étude S.P.X. confirme le maintien de la structure spinelle dans la masse et rend donc peu probable l'hypothèse d'une dégradation de l'échantillon sous l'irradiation X.

III.3.2. DECOMPOSITION DES RAIES $\text{Cu}2p_{3/2}$

Les oxydes de type spinelle dans lesquels les cations métalliques peuvent être dans des environnements tétraédriques ou octaédriques d'ions oxygène donnent des spectres S.P.X. ne présentant en général pas de séparation notable entre les différentes raies d'un même cation dans ces deux types de sites²¹. Néanmoins OKU et HIROKAWA²² ont montré qu'il était possible d'obtenir une décomposition en comparant les spectres de ces composés à ceux de matériaux similaires possédant des ions de même nature chimique, de même degré d'oxydation, mais dans un seul type d'environnement.

La raie $\text{Cu}2p_{3/2}$ des solides étudiés est de forme très complexe, elle présente une largeur à mi-hauteur importante (jusqu'à 6 eV) et un épaulement vers les faibles énergies de liaison. Nous nous sommes basés sur les points suivants pour effectuer sa décomposition :

- La raie $2p_{3/2}$ d'un cuivre divalent, espèce paramagnétique, comporte une raie principale (PP) large (~ 3 eV) en raison d'un effet multiplet²³ et des raies satellites (SAT) attribuées à des transitions $3d \rightarrow 4s$ ²⁴ ou à des transferts ligande \rightarrow métal²⁵. Elle possède systématiquement une énergie de liaison supérieure d'au moins 1 eV par rapport à celle du cuivre métal ($932,8 \pm 0,2$ eV)^{26 27}.
- La raie $2p_{3/2}$ d'un cuivre monovalent, espèce diamagnétique, ne présente ni effet multiplet, ni satellites. Elle est étroite ($\sim 1,5$ à $1,8$ eV) et n'est que très peu décalée positivement ($0,1$ à $0,2$ eV) par rapport au cuivre métal. Toutefois, HABER¹⁶ signale l'existence d'une espèce de Cu^+ présentant un écart négatif dans certains molybdates de cuivre de structures mal

définies. Enfin, ROMAND²⁸ donne des valeurs décalées de -0,7 eV pour le Cu⁺ de Cu₂Se et précise que les atomes de cuivre de ce solide occupent des sites tétraédriques et octaédriques.

A ces données d'ordre général viennent s'ajouter nos résultats :

- La structure spinelle est conservée pour tous les échantillons à -50°C et +50°C (paragraphe précédent).
- Les caractéristiques de la raie correspondant à l'émission des électrons 2p_{3/2} de l'ion Cu²⁺ en environnement octaédrique {Cu²⁺}_B sont données par le spinelle inverse Fe{CuFe}O₄. Il s'agit d'une raie bien symétrique, d'allure gaussienne, d'énergie de liaison 934 ± 0,2 eV et largeur à mi-hauteur 2,9 ± 0,1 eV.
- Les caractéristiques de la raie correspondant à l'émission des électrons 2p_{3/2} de l'ion Cu²⁺ en environnement tétraédrique Cu_A²⁺ sont approchées par l'étude du spinelle Cu{Cr₂}O₄. On détermine pour celui-ci une largeur à mi-hauteur identique à celle du composé précédent tandis que l'énergie de liaison vaut 935,2 eV. On peut donc admettre que pour les ions Cu²⁺ en environnements tétraédriques dans les ferrites, la raie correspondante aura également une largeur à mi-hauteur de 2,9 ± 0,1 eV et une énergie de liaison supérieure à celle des ions Cu²⁺ en environnements octaédriques. Ce phénomène avait déjà été observé pour les ions cobalt Co²⁺ ^{2, 21}.
- L'énergie des photoélectrons 2p_{3/2} du cuivre responsable de l'épaulement vers les basses énergies de liaison est facile à déterminer dans les cas étudiés. Cette énergie égale à 931,3 ± 0,2 eV est décalée négativement par rapport au cuivre métal. Nous l'attribuons donc à un cuivre monovalent et donnons une largeur à mi-hauteur de l'ordre de 1,6 eV.
- Deux considérations supplémentaires nous amènent à conclure à la présence d'une quatrième espèce de cuivre. L'énergie des photoélectrons 2p_{3/2} correspondante est comprise entre 934 et 931,3 eV. D'une part l'écart énergétique de 2,7 eV entre {Cu²⁺}_B et le Cu⁺ à 931,3 eV est trop important pour que la séparation entre ces deux espèces ne soit pas marquée par la présence d'une vallée spectrale profonde. D'autre part à +50°C l'épaulement est beaucoup moins net qu'à -50°C (figure 3) et semble indiquer la croissance d'une espèce cuivre entre ces deux

températures. Le fait que la variation de l'allure du spectre se fasse en fonction de la température suggère une réduction d'un Cu^{2+} en Cu^+ (ce point sera précisé par la suite) et il est logique, dans la gamme d'énergie considérée, d'attribuer à ce cation Cu^+ une énergie d'électrons $2p_{3/2}$ voisine de 933 eV et une largeur à mi-hauteur proche de 1,6 eV.

- Enfin, nous considérons que les déplacements de raie qui pourraient être attribués à la couche externe des échantillons²⁹ sont négligeables. Ceci suppose que la première sphère de coordination des ions cuivre est peu perturbée par la surface.

A partir de ces considérations la méthode a consisté en premier lieu à préciser sur l'un des spectres l'énergie de liaison des ions Cu^{2+} en environnements tétraédriques. La superposition entre l'enveloppe théorique ainsi obtenue et l'enveloppe expérimentale a ensuite été améliorée suivant la procédure décrite au paragraphe 2.2., puis on a reporté les meilleurs jeux de réponses dans les décompositions des autres spectres. Chacune des raies principales $\text{Cu}2p_{3/2}$ enregistrés à -50°C et $+50^\circ\text{C}$ pour les quatre échantillons a ainsi été décomposée en quatre composantes distinctes (figures 4 et 5) dont les caractéristiques sont données dans le tableau II.

TABLEAU II : CARACTERISTIQUES DE LA RAIE PRINCIPALE $\text{Cu}2p_{3/2}$ SUIVANT L'ENVIRONNEMENT ET LE DEGRE D'OXYDATION

	ENERGIE DE LIAISON	LARGEUR A MI-HAUTEUR	$\frac{I_{\text{SAT}}}{I_{\text{PP}}}$ (a)
Cu^{2+} Tétraédrique	$936,2 \pm 0,2$	$2,9 \pm 0,1$	$0,85 \pm 0,05$
Cu^{2+} Octaédrique	$934,0 \pm 0,2$	$2,9 \pm 0,1$	$0,55 \pm 0,05$
Cu^+ Tétraédrique	$932,8 \pm 0,2$	$1,6 \pm 0,1$	0
Cu^+ Octaédrique	$931,3 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,1$	0

(a) Rapport Intensité du pic satellite/Intensité du pic principal

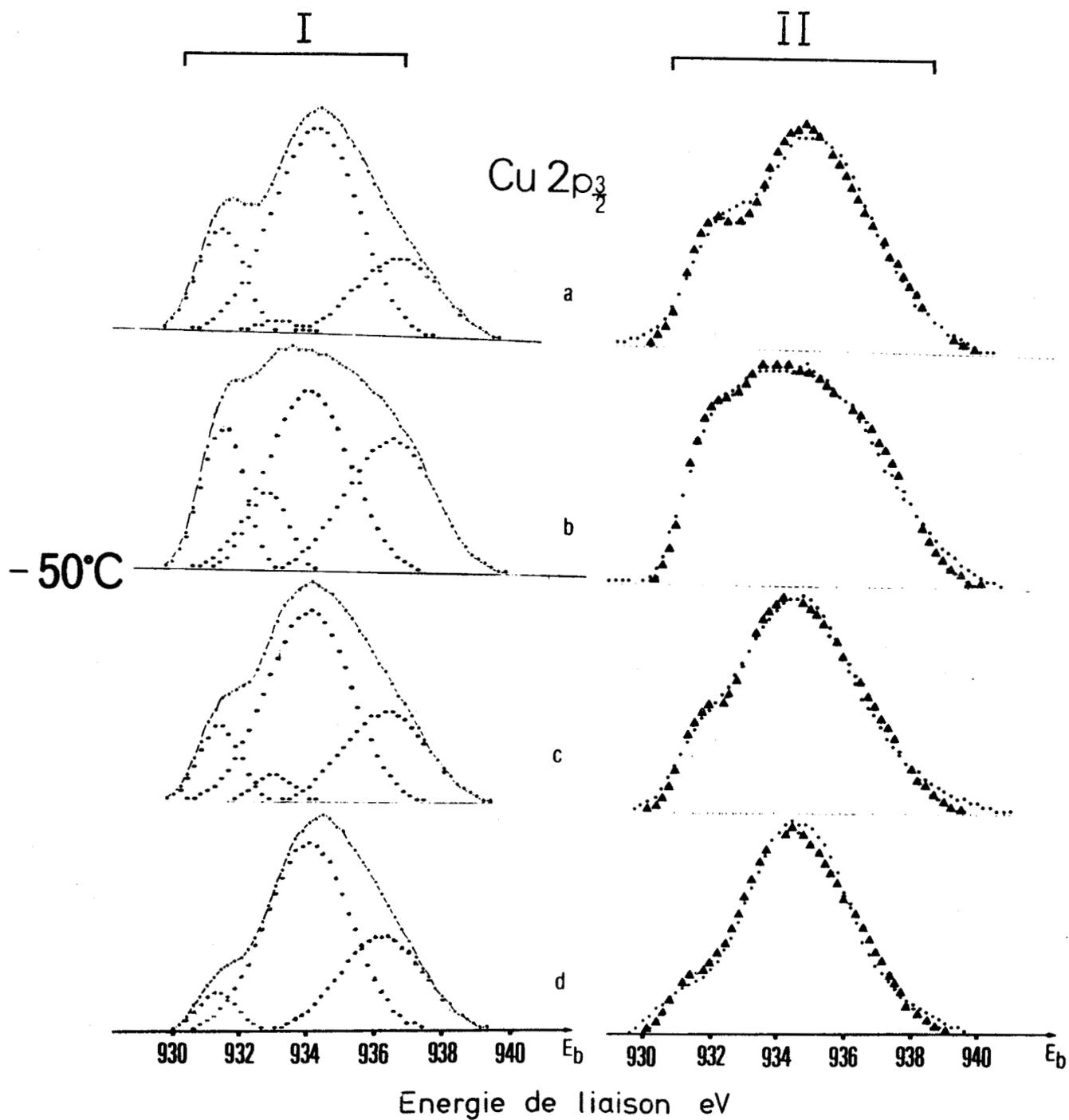


FIGURE 4 : Décomposition de la raie principale $\text{Cu}2p_{3/2}$ enregistrée à -50°C :

(a) $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ recuit à 1300°C ; (b) $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ recuit à 1150°C ;

(c) $\text{Cu}_{0,75}\text{Fe}_{2,25}\text{O}_4$; (d) $\text{Cu}_{0,86}\text{Fe}_{2,14}\text{O}_4$. (I, ●●●●● Pics décomposés et

----- enveloppe résultante ; II, ▲▲▲▲▲ Enveloppe expérimentale et enveloppe théorique).



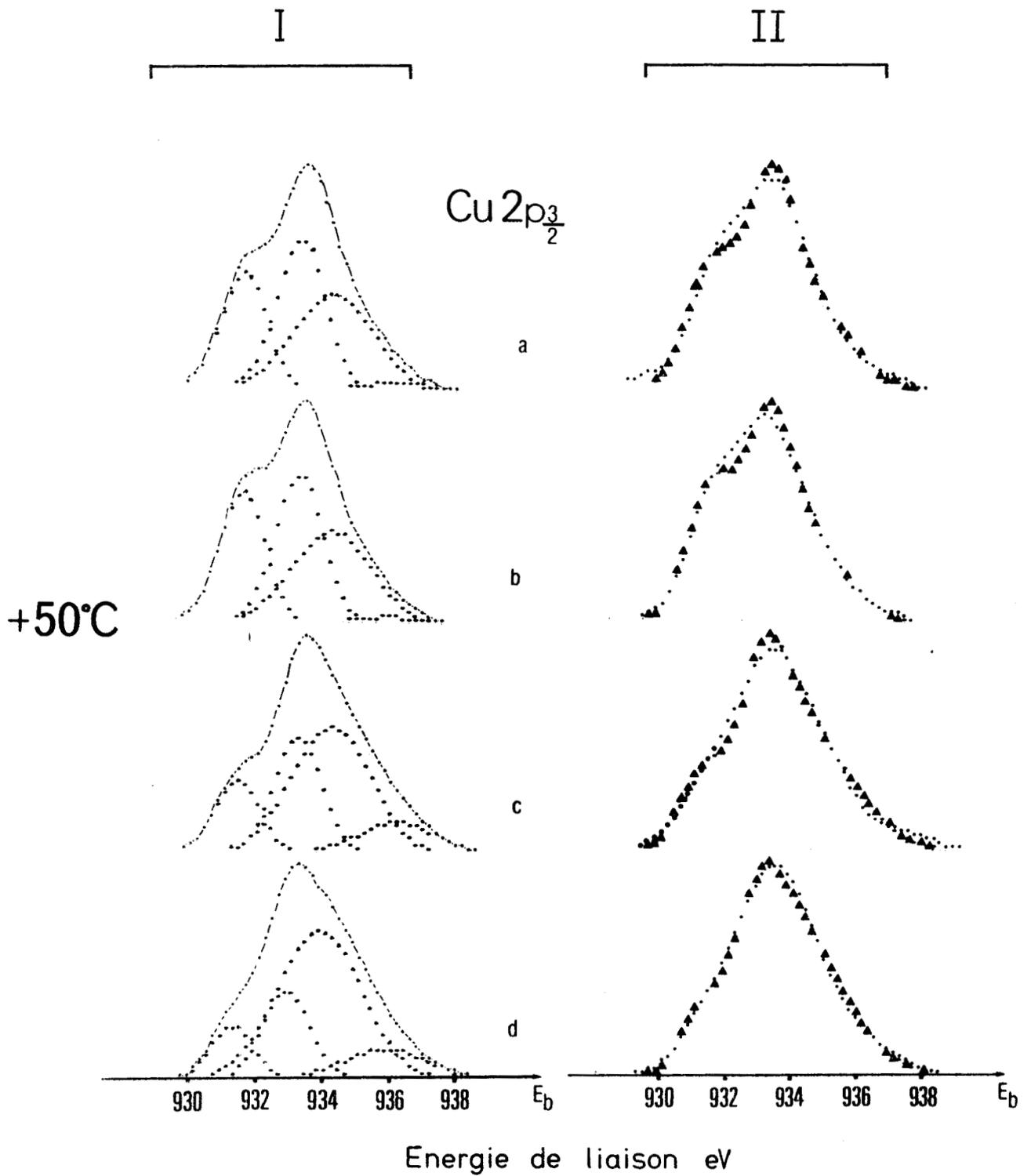


FIGURE 5 : Décomposition de la raie principale Cu2p_{3/2} enregistrée à +50°C. :

(a) Cu_{0,5}Fe_{2,5}O₄ recuit à 1300°C ; (b) Cu_{0,5}Fe_{2,5}O₄ recuit à 1150°C. ;
 (c) Cu_{0,75}Fe_{2,25}O₄ ; (d) Cu_{0,86}Fe_{2,14}O₄. (I, ●●●●● Pics décomposés et - - - - - enveloppe résultante ; II, ▲▲▲▲▲ Enveloppe expérimentale et enveloppe théorique).

BIS
LILLE

Plusieurs remarques peuvent être faites :

- (a) La fiabilité de la décomposition proposée est étayée par le fait que les caractéristiques des raies de chaque espèce susceptible d'être présentée dans les composés sont conservées pour les 8 spectres. Les enveloppes théorique et expérimentale sont pratiquement confondues dans chacun des cas, l'écart n'excédant jamais 3%.
- (b) A +50°C, le signal correspondant aux ions Cu_A^{2+} a pratiquement disparu alors que l'intensité du signal associé aux ions Cu^+ dont la raie est centrée à 932,8 eV, augmente. La structure du solide n'étant pas modifiée, nous pouvons émettre l'hypothèse que ces ions Cu^+ sont en sites tétraédriques et proviennent de la réduction $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$. En conséquence, la dernière espèce de cuivre, d'énergie de liaison 931,3 eV, pourrait être attribuée à des ions Cu^+ en sites octaédriques, l'écart énergétique négatif étant à rapprocher de celui signalé plus haut par ROMAND. La proportion relative de ce cuivre varie peu dans les différents solides.
- (c) Les hypothèses émises dans ce paragraphe sont en accord avec le fait que le composé CuFe_2O_4 qui ne contient pratiquement que des ions Cu_B^{2+} n'évolue pas en fonction du temps à +50°C.
- (d) Il est également intéressant de noter que l'écart énergétique $\text{Cu}_A^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}_A^+$ est du même ordre de grandeur que l'écart $\text{Cu}_B^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}_B^+$.

III.3.3. ETUDE DES RAIES SATELLITES

Seuls les ions Cu^{2+} donnent des raies principales $2p_{3/2}$ accompagnées de raies satellites. Ces dernières sont très larges et n'ont jamais été résolues. Toutefois, le rapport des intensités des raies satellite et principale $I_{\text{SAT}}/I_{\text{PP}}$ est caractéristique d'un type d'environnement³⁰. Dans le cas des ions Cu^{2+} en environnements octaédriques, ce rapport est de $0,55 \pm 0,05$ (composé CuFe_2O_4), pour les ions Cu_A^{2+} ce rapport est de $0,85 \pm 0,05$ (composé CuCr_2O_4). Si on admet ces deux valeurs pour les composés $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$, il est alors possible de calculer théoriquement $I_{\text{SAT}}/I_{\text{PP}}$ pour tous les spectres décomposés et de comparer les

valeurs obtenues aux valeurs expérimentales. C'est l'objet du Tableau III où l'on constate un accord tout à fait satisfaisant qui renforce les hypothèses faites sur la nature des espèces cuivre responsables de telle ou telle raie.

TABLEAU III : VALEURS EXPERIMENTALES DU RAPPORT $\frac{I_{SAT}}{I_{PP}}$ COMPAREES AUX VALEURS THEORIQUES DEDUITES DE LA DECOMPOSITION DES RAIES

COMPOSE	$\frac{I_{SAT}}{I_{PP}}$ à -50°C		$\frac{I_{SAT}}{I_{PP}}$ à +50°C	
	Expérimental	Calculé	Expérimental	Calculé
$Cu_{0,5}Fe_{2,5}O_4$	0,50	0,52	0,26	0,23
$Cu_{0,5}Fe_{2,5}O_4^*$	0,45	0,50	0,21	0,22
$Cu_{0,75}Fe_{2,25}O_4$	0,52	0,54	0,34	0,36
$Cu_{0,86}Fe_{2,14}O_4$	0,62	0,61	0,44	0,42

III.3.4. PROPORTION DE CUIVRE DANS LES SITES TETRAEDRIQUES

A ce stade de la discussion, il est nécessaire de comparer entre eux les résultats de la littérature. Le Tableau IV regroupe quelques formulations chimiques proposées pour un des composés ($Cu_{0,5}Fe_{2,5}O_4$) de la solution solide. Différentes sortes de distributions ont été décrites, certaines d'entre elles sont en accord avec nos propositions, d'autres sont totalement incompatibles avec les spectres S.P.X. qui, en tout état de cause, font apparaître au moins quatre espèces cuivre. Dans ce paragraphe et le paragraphe suivant on s'est essentiellement intéressé aux ions cuivre en sites tétraédriques responsables de l'évolution de la raie $Cu_{2p_{3/2}}$.

TABLEAU IV : QUELQUES FORMULATIONS DU FERRITE $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$

SITE TETRAEDRIQUE		SITE OCTAEDRIQUE		REFERENCES
$\text{Cu}_{0,5}^+$	$\text{Fe}_{0,5}^{3+}$		Fe_2^{3+}	(9)
Cu_x^+	Fe_{1-x}^{3+}	$\text{Cu}_{0,5-x}^+$	$\text{Fe}_{1,5+x}^{3+}$ ($0,15 < x < 0,3$)	(10)
$\text{Cu}_{0,224}^+$	$\text{Fe}_{0,776}^{3+}$	$\text{Cu}_{0,276}^+$	$\text{Fe}_{1,724}^{3+}$	(11)
$\text{Cu}_{0,27}^{2+}$	$\text{Fe}_{0,73}^{3+}$		$\text{Cu}_{0,25}^{2+} \text{Fe}_{0,48}^{2+} \text{Fe}_{1,27}^{3+}$	(31)
$\text{Cu}_{0,24}^+$	$\text{Fe}_{0,76}^{3+}$		$\text{Cu}_{0,28}^{2+} \text{Fe}_{0,21}^{2+} \text{Fe}_{1,51}^{3+}$	(32)
	$\text{Cu}_{0,5}^+ \text{Fe}_{2,5}^{3+} \text{O}_4$			(12,13,33)
	$\text{Cu}_{0,5}^{2+} \text{Fe}_{0,5}^{2+} \text{Fe}_2^{3+} \text{O}_4$			(34)

Le tableau V donne les valeurs des proportions des ions en sites tétraédriques (Cu_A^{2+} et Cu_A^+) comparées à des calculs de répartition statistique du cuivre à haute température³⁵ et à des résultats très récents obtenus en spectroscopie Mössbauer^{13,36} et diffraction X³⁷. Les valeurs S.P.X. affichées dans ce tableau sont les données brutes résultant de calculs de rapports d'intensités de raies. Il est en effet extrêmement difficile de préciser l'erreur commise, on peut simplement dire que dans l'hypothèse des quatre raies telle que nous l'avons proposée et argumentée, l'erreur est inférieure à 20%. On obtient donc une cohérence acceptable entre les valeurs obtenues par les différentes techniques.

Il faut en particulier souligner l'accord entre nos mesures et les calculs de répartition statistique de NANBA³⁵, ceci tendrait à prouver que la trempe laisse les distributions et les degrés d'oxydation des cations inchangés.

TABLEAU V : PROPORTIONS DE Cu^{2+} ET DE Cu^+ EN SITES TETRAEDRIQUES (Cu_A^{2+} , Cu_A^+) DEDUITES D'ETUDES S.P.X., MÖSSBAUER, DIFFRACTION X ET DE CALCULS DE REPARTITION STATISTIQUE

ECHANTILLON	S.P.X. à -50°C		STATISTIQUE		MÖSSBAUER ⁽¹⁾ ET DIFFRACTION X ⁽²⁾	S.P.X. à $+50^\circ\text{C}$	
	Cu_A^{2+}	Cu_A^+	Cu_A^{2+}	Cu_A^+		Cu_A^{2+}	Cu_A^+
$\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$	0,15	0,01	0,166 ^a	0,058 ^a	$0,20 \pm 0,05^{(1,2)}$	0,03	0,14
$\text{Cu}_{0,75}\text{Fe}_{2,25}\text{O}_4$	0,25	0,02	0,248 ^b	0,04 ^b	$0,20 \pm 0,05^{(2)}$	0,12	0,14
$\text{Cu}_{0,86}\text{Fe}_{2,14}\text{O}_4$	0,28	~ 0	0,284 ^b	0,025 ^b	$0,20 \pm 0,05^{(2)}$	0,13	0,12
$\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4^*$	0,20	0,03	0,166 ^a	0,058 ^a	$0,30 \pm 0,05^{(1,2)}$	0,02	0,14

(a) Valeurs calculées par NANBA³⁵

(b) Valeurs déduites des formulations de NANBA

Après l'irradiation X à $+50^\circ\text{C}$ la quantité totale d'ions cuivre en sites tétraédriques est conservée pour tous les échantillons, à l'exception du composé $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4^*$.

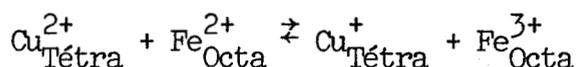
III.3.5. EXISTENCE D'UNE REACTION D'OXYDO-REDUCTION

L'obtention du spectre S.P.X. à $+50^\circ\text{C}$ entraîne donc une réaction du type $\text{Cu}_A^{2+} \rightarrow \text{Cu}_A^+$. Cette réaction a lieu uniquement sous irradiation X (un échantillon laissé sous vide une dizaine d'heures à $+50^\circ\text{C}$, puis refroidi à -50°C , présente un spectre Cu2p3/2 identique à celui d'un échantillon frais, ce qui n'est pas le cas après irradiation à $+50^\circ\text{C}$). La transformation observée est irréversible et s'accompagne d'une modification sensible du spectre du fer sans qu'il soit possible d'en préciser la nature. Toutefois, compte tenu du fait que l'on peut calculer à partir du spectre du cuivre les proportions des différentes espèces cuivre, et en tenant compte de la stoechiométrie et de la neutralité électrique du spinelle, la quantité de fer à l'état d'oxydation deux peut être déterminée (tableau VI). Il est alors remarquable de constater que, lorsque la quantité de fer à l'état d'oxydation 2+ est nulle, la réduction des ions Cu_A^{2+} est stoppée pour les deux échantillons $\text{Cu}_{0,75}\text{Fe}_{2,25}\text{O}_4$ et $\text{Cu}_{0,86}\text{Fe}_{2,14}\text{O}_4$ qui comptent respectivement 0,12 Cu_A^{2+} et 13 Cu_A^{2+} à $+50^\circ\text{C}$. Ce phénomène peut être

TABLEAU VI : PROPORTIONS DE Cu^{2+} ET Cu^+ EN SITES TETRAEDRIQUES (Cu_A^{2+} , Cu_A^+) ET DE Fe^{2+} EN SITES OCTAEDRIQUES (Fe_B^{2+})

ECHANTILLON	S.P.X. à -50°C			S.P.X. à +50°C		
	Cu_A^{2+}	Cu_A^+	Fe_B^{2+}	Cu_A^{2+}	Cu_A^+	Fe_B^{2+}
$\text{Cu}_{0,5} \text{Fe}_{2,5} \text{O}_4$	0,15	0,01	0,44	0,03	0,14	0,25
$\text{Cu}_{0,75} \text{Fe}_{2,25} \text{O}_4$	0,25	0,02	0,16	0,12	0,14	0,02
$\text{Cu}_{0,86} \text{Fe}_{2,14} \text{O}_4$	0,28	~ 0	0,11	0,13	0,12	~ 0
$\text{Cu}_{0,5} \text{Fe}_{2,5} \text{O}_4^*$	0,20	0,03	0,41	0,02	0,14	0,25

rattaché à la réaction d'oxydo-réduction :



déjà proposée par d'autres auteurs³⁸ et qui intervient en principe à température plus élevée mais qui pourrait être induite par le rayonnement en X ou S.P.X..

III.4. CONCLUSION

L'ensemble des résultats de cette étude nous amènent à formuler les conclusions suivantes :

- (a) En accord avec HABER¹⁶ le cuivre apparaît comme un élément dont les différentes coordinations sont séparables par S.P.X.. Le cuivre divalent en site tétraédrique possède une énergie de photoélectrons 2p_{3/2} supérieure à celle de Cu^{2+} en site octaédrique.

- (b) Il semble bien que dans certaines conditions de préparation d'oxydes mixtes à base de cuivre (réactions à l'état solide entre CuO et Cu_2O et un deuxième oxyde), le cuivre monovalent à son tour présente différentes coordinations également séparables par S.P.X.. Les écarts énergétiques entre cuivres de mêmes coordinations mais de valence différentes sont du même ordre de grandeur.
- (c) En ce qui concerne la solution solide $1\text{CuO} + m\text{Fe}_2\text{O}_3$ l'analyse des spectres S.P.X. $\text{Cu}2p_{3/2}$ de différents composés fait apparaître dans tous les solides le cuivre dans ses deux états de valence. La répartition proposée pour cet élément entre les sites tétraédriques et octaédriques du réseau est en bon accord avec les données récentes de la littérature.
- (d) Enfin nous mettons en évidence l'existence d'une réaction d'oxydo-réduction entre cations de différents sites au sein du solide. Le déplacement plus ou moins important de cette réaction dans un sens ou dans l'autre peut expliquer les désaccords constatés dans la littérature sur les formulations chimiques des ferrites à base de cuivre.

REMERCIEMENTS

Nous remercions Madame C. CHOAIN, Ingénieur au C.N.R.S., pour l'aide qu'elle nous a apportée lors de l'étude sur ordinateur de la décomposition des raies $\text{Cu}2p_{3/2}$.

Note additionnelle. Une méthode de déconvolution et de filtrage par transformée de Fourier³⁹⁻⁴² a été récemment mise au point au laboratoire par Messieurs MENDIALDUA et MARCHAL, Ingénieur C.N.R.S.. Dans cette méthode on simule la fonction appareillage du spectromètre à partir de la déconvolution d'une fonction excitatrice et d'une fonction analyseur. La fonction excitatrice est assimilée à une somme de fonctions Lorentziennes et la fonction analyseur à une fonction Gaussienne de largeur à mi-hauteur E/R (E énergie cinétique du photo-électron analysé, R résolution de l'analyseur).

Le programme employé soustrait les perturbations apportées par les raies satellites $K\alpha_3$ et $K\alpha_4$ et offre également la possibilité de soustraire le bruit de fond des électrons inélastiques⁴³. Il en résulte une accentuation des accidents de l'enveloppe expérimentale mettant mieux en évidence la présence de différentes raies. Le procédé appliqué aux raies complexes $\text{Cu}2p_{3/2}$ confirme les tendances observées sur les spectres originaux (existence de trois ou quatre espèces cuivre suivant le spectre examiné).

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

--0000000--

- 1 K. SIEGBAHN et al.
E.S.C.A. : Atomic, Molecular and Solid State Structure by Means of Electron Spectroscopy, Almqvist & Wiksells, Uppsala, 1967.
- 2 J.P. BONNELLE, J. GRIMBLOT et A. D'HUYSSER
J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 7, 151 (1975).
- 3 L.J. MATIENZO, L. YIN, S.O. GRIM et W.E. SWARTZ
Inorg. Chem. 12, 12 (1973).
- 4 D.S. URCH et S. MURPHY
J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 5, 167 (1974).
- 5 V.I. NEFEDOV, N.P. SERGUSHIN et J.V. SALYN
J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 8, 81 (1976).
- 6 J.Q. BROUGHTON et P.S. BAGUS
J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 20, 261 (1980).
- 7 R. HOOGEWIJS, L. FIERMANS et J. VENNIK
J. Microsc. Spectrosc. Electron. 1, 109 (1976).
- 8 C.F. JEFFERSON
J. Appl. Phys. 36, 1165 (1965).
- 9 J. MEXMAIN
Ann. Chim. 6, 297 (1971).
- 10 S. MIYAHARA et Y. KINO
Japan J. Appl. Phys. 4, 310 (1965).

- 11 A. NAGARAJAN et A.H. AGAJANIAN
J. Appl. Phys. 41, 1642 (1970).
- 12 J. THERY et R. COLLONGUES
C.R. Acad. Sci. 254, 685 (1962).
- 13 M. LENGLET
Rev. Chim. Min. 5, 1169 (1968).
- 14 C.R. BRUNDLE, T.J. CHUANG et K. WANDELT
Surface Sci. 68, 459 (1977).
- 15 A. D'HUYSSER, A. LUCHETTI, G. WROBEL et J.P. BONNELLE
J. Microsc. Spectrosc. Electron 2, 609 (1977).
- 16 J. HABER, T. MACHEJ, L. UNGIER et J. ZIOLKOWSKI
J. Solid State Chem. 25, 207 (1978).
- 17 B. LEREBOURS, J. DURR, A. D'HUYSSER, J.P. BONNELLE et M. LENGLET
Phys. Status Solidi A 61, K 175 (1980).
- 18 D. BRION et J. ESCARD
J. Microsc. Spectrosc. Electron. 1, 227 (1976).
- 19 P.E. LARSON
Anal. Chem. 44, 1678 (1972).
- 20 D.M. HERCULES
J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 5, 811 (1974).
- 21 M. OKU et K. HIROKAWA
J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 8, 475 (1976).
- 22 M. OKU et K. HIROKAWA
J. Solid State Chem. 30, 45 (1979).
- 23 I.G. MAIN et J.F. MARSHALL
J. Phys. C9, 1603 (1976).
- 24 T. ROBERT et G. OFFERGELD
Phys. Status Solidi 14, 277 (1972).
- 25 K.S. KIM
J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 3, 49 (1974).
- 26 N.S. McINTYRE et M.G. COOK
Anal. Chem. 47, 13 (1975).

- 27 I. NAKAI, Y. SUGITANI, K. NAGASHIMA et Y. NIWA
J. Inorg. Nucl. Chem. 40, 789 (1978).
- 28 M. ROMAND, M. ROUBIN et J.P. DELOUME
J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 13, 229 (1978).
- 29 TRAN MINH DUC, C. GUILLOT, Y. LASSAILLY, J. LECANTE, Y. JUGNET et J. VEDRINE
Phys. Rev. Lett. 43, 789 (1979).
- 30 D.C. FROST, A. ISHITANI et C.A. McDOWELL
Mol. Phys. 24, 861 (1972).
- 31 E. KITZINGER et Z. SIMSA
Czech. J. Phys. B 18, 955 (1968).
- 32 L. CERVINKA et Z. SIMSA
Czech. J. Phys. B 20, 470 (1970).
- 33 E. KORDES et E. ROTTIG
Z. Anorg. Allg. Chem. 264, 34 (1951).
- 34 K. OHBAYASHI et S. IIDA
J. Phys. Soc. Japan 23, 776 (1967).
- 35 N. NANBA
J. Appl. Phys. 49, 2950 (1978).
- 36 B. LEREBOURS et M. LENGLET
Communication à l'Assemblée Générale de la Société Chimique de France,
Bordeaux, septembre 1980, *Bull. Soc. Chim. à paraître*.
- 37 J. DURR
Thèse de Doctorat d'Etat, Lille 1980.
- 38 Z. SIMSA
I.E.E.E. Trans. Magnet. 3, 502 (1969).
- 39 G.K. WERTHEIM
J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 6, 181 (1975).
- 40 R. BEATHAM et A.F. ORCHARD
J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 9, 85 (1976).
- 41 R. BRACEWELL
The Fourier Transform and its Applications, McGraw-Hill, New York, 1965 .
- 42 E. ORAM-BRIGHAM
The Fast Fourier Transform, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1974.
- 43 E. ANTONIDES et al.
Phys. Rev. B 15, 1669 (1977).

C H A P I T R E I V

-*-**-*-*-*-*-*-*-*-*-*

DISTRIBUTIONS IONIQUES DES "CHROMITES DE CUIVRE"
CATALYSEURS D'HYDROGÉNATION

	<u>PAGE</u>
IV.1. INTRODUCTION.....	79
IV.2. LES "CHROMITES DE CUIVRE".....	80
IV.3. ÉTAT ACTUEL DES CONNAISSANCES SUR LA STRUCTURE DE CES SOLIDES.....	81
IV.4. RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	82
IV.4.1. STOECHIOMETRIE DE SURFACE DES DIFFERENTS COMPOSES	85
IV.4.2. DECOMPOSITION DES RAIES Cr _{2p}	86
IV.4.3. DECOMPOSITION DES RAIES Cu _{2p^{3/2}}	87
IV.4.4. DETERMINATION DES RAPPORTS $\frac{I_{SAT}}{I_{PP}}$ DU CUIVRE DIVALENT EN ENVIRONNEMENT TETRAEDRIQUE D'IONS OXYGENE.....	90
IV.5. DISTRIBUTIONS IONIQUES.....	93
IV.6. CONCLUSION.....	95
BIBLIOGRAPHIE.....	97

C H A P I T R E I V

-*-*-*-*-*-*-*-*-*-*-*

DISTRIBUTIONS IONIQUES DES "CHROMITES DE CUIVRE" CATALYSEURS D'HYDROGÉNATION

IV.1. INTRODUCTION

L'application de la spectroscopie de photoélectrons aux phénomènes catalytiques et plus particulièrement à la catalyse hétérogène, est toute naturelle par suite des facilités qu'offre la méthode S.P.X. d'analyser spécifiquement les premières couches atomiques de la surface d'un solide.

Un certain nombre de mises au point et d'articles de synthèse ont été publiés^{1,2,3,4,5,6,7} et présentent, par l'intermédiaire d'un grand nombre d'exemples, les possibilités offertes par la technique S.P.X. dans le domaine de la catalyse. Nous nous sommes particulièrement intéressés aux trois aspects suivants :

- A. Détermination des états chimiques des éléments présents à la surface d'un catalyseur. Cette surface est-elle représentative du solide (mêmes compositions de surface et de volume) ?
- B. Quels sont les sites actifs de la surface, c'est-à-dire ceux sur lesquels s'adsorbent les molécules réagissantes ?
- C. Comment se comportent les molécules adsorbées sur le catalyseur et quelle est la nature des interactions électroniques avec les atomes du solide ?

Le point A concerne la définition du solide avant l'acte catalytique et fait l'objet de ce chapitre. Les points B et C seront approfondis dans le chapitre suivant.

IV.2. LES "CHROMITES DE CUIVRE"

Les oxydes mixtes de cuivre et de chrome, supportés ou non, sont des catalyseurs d'hydrogénation et de déshydrogénation. A l'état oxydé ils sont utilisés dans l'hydrogénation spécifique de fonctions organiques (principalement des fonctions carbonyles) sans provoquer d'hydrogénolyse en hydrocarbures. A ce titre, ils sont employés dans l'hydrogénation sélective de polyènes en monoènes et ils interviennent particulièrement dans le traitement des huiles végétales alimentaires^{8,9} (hydrogénation de ces huiles sans altération du pourcentage d'hydrocarbures saturés).

Après réduction "in situ", le catalyseur est utilisé dans des réactions de déshydrogénation : transformation de la fonction alcool en fonction cétone.

Il est connu, depuis les travaux d'ADKINS¹⁰, que les propriétés catalytiques hydrogénantes de ces solides sont dues à l'espèce cuivre, mais un certain nombre de discussions portent encore sur la valence de l'élément actif : cuivre métal ou cuivre oxydé^{11,12,13,14}. Une opinion généralement admise est, qu'à haute pression d'hydrogène, l'élément actif est le cuivre formé pendant l'hydrogénation alors qu'à pression réduite, il pourrait y avoir participation d'une forme oxydée¹⁵.

ADKINS¹⁶ a montré que la sélectivité dépendait du rapport molaire $\frac{\{Cu\}}{\{Cr\}}$, les meilleurs résultats étant obtenus avec des rapports compris entre 0,5 et 1,5.

D'autre part, si la définition du solide après réduction complète est claire : il s'agit de cuivre métal divisé sur $\alpha\text{Cr}_2\text{O}_3$ ¹⁷, par contre les avis sont partagés sur la nature du catalyseur brut. Selon STROUPE¹⁸ on aurait deux phases bien distinctes, CuO et CuCr_2O_4 , alors que d'autres auteurs¹⁶ précisent qu'il ne s'agit ni d'un chromite cuivrique, ni d'un mélange mécanique d'oxyde de cuivre et de chromite cuivrique. C'est pour répondre à cette question qu'un certain nombre de composés de rapports molaires compris entre 0,5 et 2,5 ont été préparés et étudiés au laboratoire. Notre apport à ce travail par l'intermédiaire de la spectroscopie de photoélectrons doit être considéré sous un double aspect :

- en tant qu'application des procédés d'étude mis au point dans le chapitre précédent,

- en tant que complément à d'autres techniques expérimentales dont les résultats sont détaillés ci-dessous.

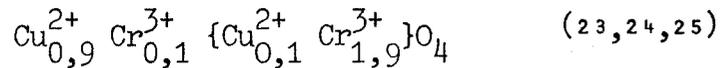
IV.3. ETAT ACTUEL DES CONNAISSANCES SUR LA STRUCTURE DE CES SOLIDES

Cinq oxydes de rapport molaire $\frac{\{Cu\}}{\{Cr\}} = 0,5 ; 1 ; 1,5 ; 2 ; 2,5$ ont été préparés¹⁹ par coprécipitation de solutions de nitrates de chrome et de cuivre, suivie d'une décomposition sous azote à 370°C. Leur étude structurale, réalisée par G. WROBEL²⁰, a donné les résultats suivants²¹ :

- L'analyse par diffraction X révèle que le composé de rapport $\frac{\{Cu\}}{\{Cr\}} = 0,5$ possède un diagramme identifiable à celui de $Cu\{Cr_2\}O_4$, chromite cuivrique cristallisant dans un réseau de type spinelle et de symétrie quadratique.
- Les composés de rapport 1 et 1,5 présentent un diagramme proche de celui de γCr_2O_3 , cristallisant également dans un réseau de type spinelle mais de symétrie cubique.
- Les clichés de diffraction électronique sont conformes aux clichés de rayons X et indiquent l'absence d'oxyde de cuivre CuO dans ces trois échantillons.
- Les diagrammes de rayons X des oxydes de rapport $\frac{\{Cu\}}{\{Cr\}} = 2$ et 2,5 montrent, à côté de la phase spinelle cubique, les phases CuO et $CuCrO_4$.
- Les spectres de réflectance diffuse indiquent dans tous les cas la présence de Cr^{3+} dans les sites tétraédriques du réseau (on sait que la coordination de l'ion Cr^{3+} est essentiellement octaédrique dans les réseaux de type spinelle).
- Les spectres infra-rouge de ces composés indiquent sans ambiguïté la présence d'ions Cr^{6+} . Il a, de plus, été vérifié que l'élaboration et la stabilité de la phase spinelle de symétrie cubique nécessitait la présence de cet ion et que sa disparition entraînait une démixtion progressive du solide en chromite cuivrique. ADKINS¹⁰ avait déjà constaté que l'addition de $BaCrO_4$ stabilisait les "chromites de cuivre".

Ces éléments constituent autant d'arguments prouvant, qu'à l'exception des solides de rapports $\frac{\{Cu\}}{\{Cr\}} = 2$ et $2,5$, les autres oxydes cristallisent dans une phase spinelle homogène avec incorporation d'ions Cr^{6+} dans le réseau et inversion d'ions Cr^{3+} entre les sites octaédriques et tétraédriques.

Une étude S.P.X. a donc été réalisée sur les composés de rapport $\frac{\{Cu\}}{\{Cr\}} = 0,5, 1$ et $1,5$, auxquels a été ajouté, à titre de modèle, un chromite cuivrique préparé à haute température par J. ARSENE²² et de formulation chimique maintenant bien établie :



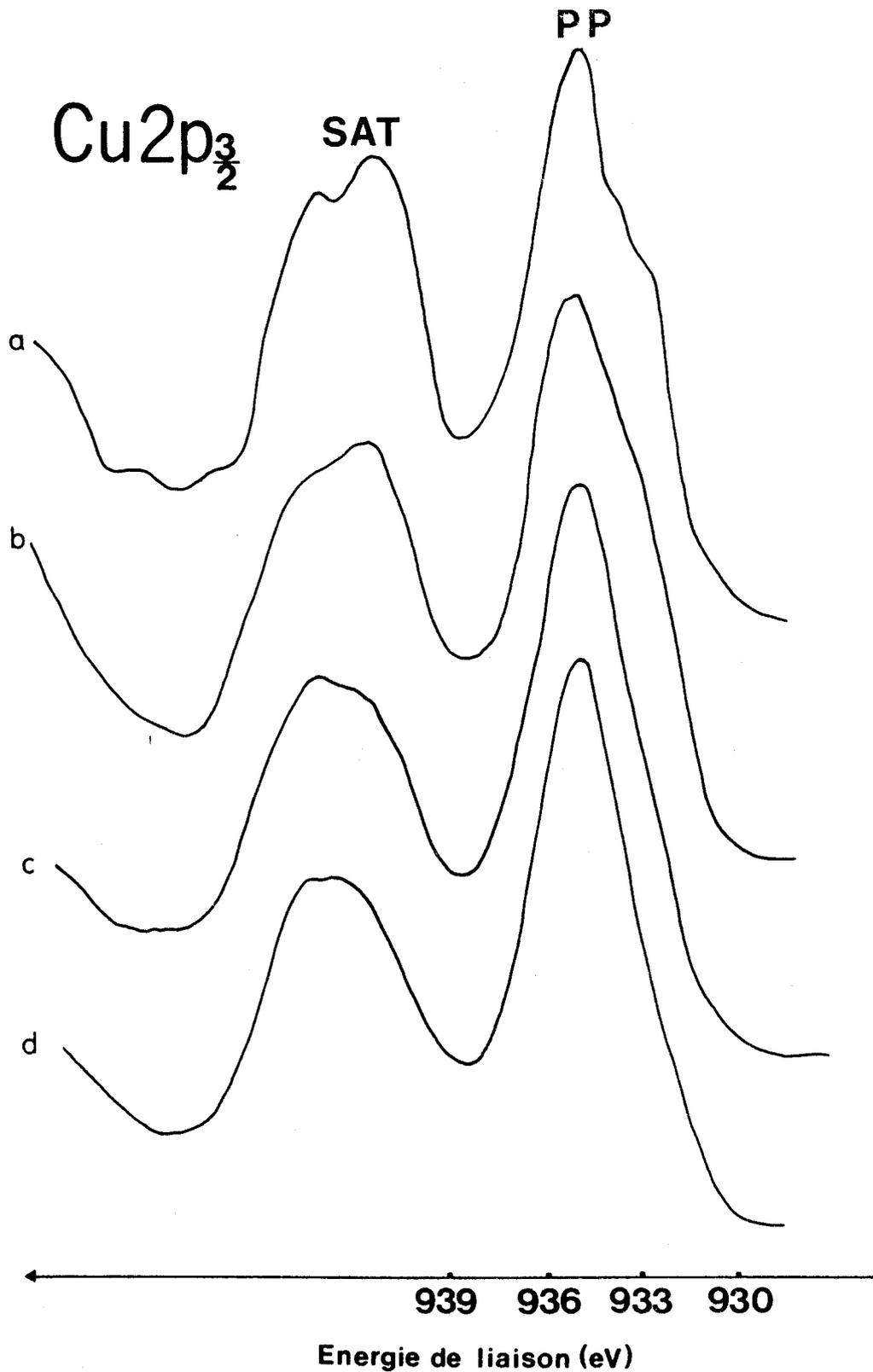
Les buts poursuivis sont les suivants :

- Mettre en évidence les cations de surface dans leurs différents environnements, évaluer leurs proportions relatives dans les sites du réseau spinelle.
- Retrouver la distribution ionique du chromite cuivrique modèle (qui sera appelé $CuCr_2O_4^A$ dans la suite de ce travail) et établir celles de nos catalyseurs.

IV.4. RÉSULTATS ET DISCUSSION

La procédure expérimentale est la même que celle qui a été décrite pour les ferrites de cuivre (III.2). Les spectres des raies $Cu2p_{3/2}$, $Cr2p$, $O1s$ et $C1s$ ont été enregistrées à basse température ($-50^\circ C$), les données expérimentales de la raie $Cu2p_{3/2}$ ont été systématiquement transcrites sur bande perforée.

Les raies principales $Cu2p_{3/2}$ des quatre oxydes (Figure 1) sont peu larges (largeurs à mi-hauteur inférieures à 4 eV), dissymétriques, et présentent une partie légèrement traînante vers les faibles énergies de liaison. On constate l'existence d'espèces réduites d'énergie de liaison proche de 933 eV (Cu_A^+) dans les spectres des chromites cuivriques. Ceux-ci présentent, de plus, des structures satellites très intenses, les rapports $\frac{\text{Intensité du pic satellite}}{\text{Intensité du pic principal}} = \frac{I_{SAT}}{I_{PP}}$ valant respectivement 0,86 et 0,82 pour $CuCr_2O_4^A$ (spectre a) et le composé de rapport $\frac{\{Cu\}}{\{Cr\}} = 0,5$ (spectre b). Les spectres des oxydes de rapport $\frac{\{Cu\}}{\{Cr\}} = 1$ et $1,5$ ont des rapports $\frac{I_{SAT}}{I_{PP}}$ égaux à 0,69 (rapport 1, spectre c) et 0,65 (rapport 1,5, spectre d), compris entre ceux de $CuCr_2O_4^A$ (comportant sensiblement 100% de cuivre en sites A) et du spinelle $Fe\{CuFe\}O_4$ comportant 100% de cuivre en sites B. Nous concluons que le cuivre de ces catalyseurs doit être dans les deux types d'environnements.



BUS
LILLE

FIGURE 1 : Spectres de photoélectrons Cu2p_{3/2} du composé CuCr₂O₄^A et des oxydes de rapports $\frac{\{Cu\}}{\{Cr\}} = 0,5, 1, 1,5$. (a) CuCr₂O₄^A ; (b)(c)(d) oxydes de rapports $\frac{\{Cu\}}{\{Cr\}} = 0,5, 1, 1,5$.

Sur la figure 2, on a représenté les raies Cr2p des quatre composés. Le chromite cuivrique $\text{CuCr}_2\text{O}_4^A$ (spectre a) donne des pics de photoélectrons Cr2p1/2 et Cr2p3/2 déformés par un effet multiplet vers les énergies de liaison élevées ; le spectre est représentatif du chrome dans un degré d'oxydation. Les réponses photoélectroniques des trois autres échantillons sont caractéristiques du chrome dans deux états chimiques différents.

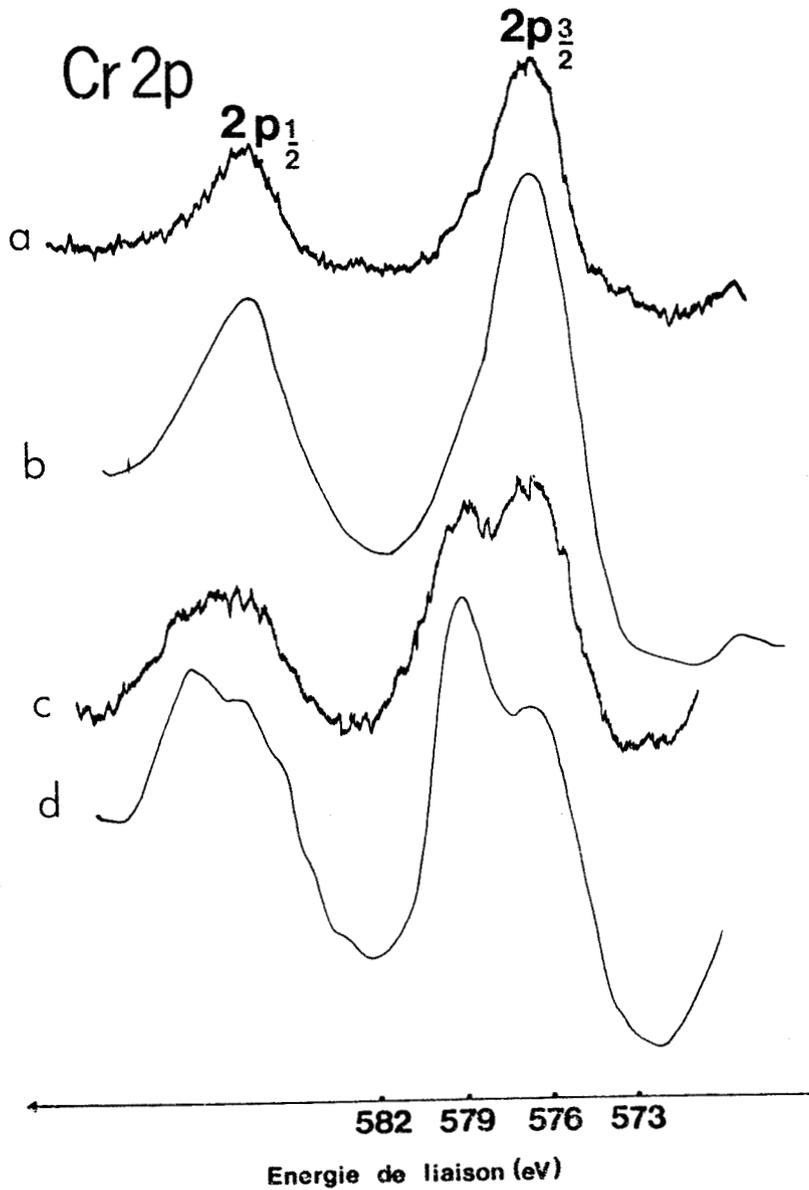


FIGURE 2 : Spectres de photoélectrons Cr2p du composé $\text{CuCr}_2\text{O}_4^A$ et des oxydes de rapports $\frac{\text{[Cu]}}{\text{[Cr]}} = 0,5, 1, 1,5$. (a) $\text{CuCr}_2\text{O}_4^A$; (b)(c)(d) oxydes de rapports $\frac{\text{[Cu]}}{\text{[Cr]}} = 0,5, 1, 1,5$.



L'écart de près de 3 eV entre les deux composantes de la raie Cr2p_{3/2} et les valeurs des énergies de liaison (mesurées sur les spectres c et d de la figure 2) nous font attribuer la composante de plus haute énergie de liaison à l'ion Cr⁶⁺ et celle de plus basse énergie à l'ion Cr³⁺, conformément aux résultats obtenus par d'autres auteurs^{26,27}.

Par ailleurs l'inversion constatée en réflectance diffuse par l'intermédiaire d'une bande d'absorption caractéristique de l'ion Cr³⁺ en sites A n'est pas retrouvée sur les spectres de photoélectrons Cr2p. Enfin, il ne nous est pas possible d'obtenir d'informations par une évaluation de l'effet multiplet du niveau Cr3s en raison de son recouvrement avec le niveau Cu3p.

IV.4.1. STOECHIOMETRIE DE SURFACE DES DIFFERENTS COMPOSES

Afin de comparer la composition de la surface des solides à celle de la masse, on a suivi la variation du rapport d'intensités de deux pics photoélectroniques, ici Cu2p_{3/2} et Cr2p, en fonction du rapport molaire des deux espèces émettrices. La méthode est la même que celle qui a été employée pour les ferrites (cf. III.3.1.) et on note (figure 3) une bonne linéarité des rapports $\frac{I_{Cu}}{I_{Cr}}$ avec le rapport stoechiométrique $\frac{\{Cu\}}{\{Cr\}}$ pour $\frac{\{Cu\}}{\{Cr\}} \leq 1,5$.

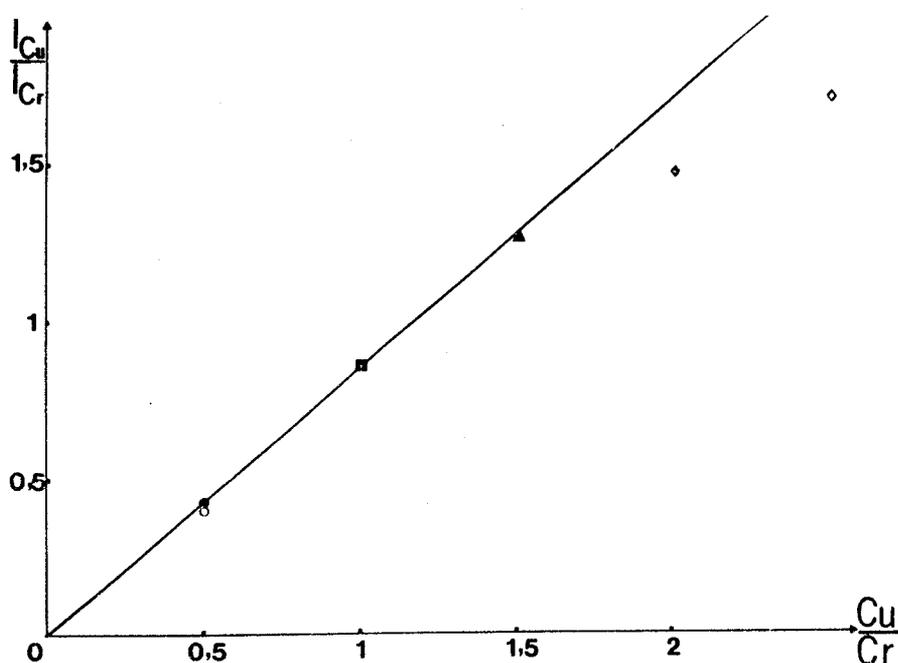


FIGURE 3 : Variations du rapport d'intensités I_{Cu}/I_{Cr} des raies Cu2p_{3/2} et Cr2p avec le rapport molaire $\frac{\{Cu\}}{\{Cr\}}$. \circ , CuCr₂O₄^A ; \bullet , \blacksquare , \blacktriangle , \blacklozenge , \diamond Oxydes de rapports $\frac{\{Cu\}}{\{Cr\}} = 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5$.

A titre indicatif, on a également indiqué les points représentatifs des échantillons avec $\frac{\{Cu\}}{\{Cr\}} = 2$ et 2,5 ; ceux-ci s'écartent notablement de la droite précédente confirmant à la fois l'homogénéité de structure des premiers échantillons et leurs différences avec les deux derniers solides.

IV.4.2. DECOMPOSITION DES RAIES Cr2p

La présence de structures "multiplet" dans les pics de photoélectrons 2p de l'ion Cr^{3+} rend impossible toute décomposition sur ordinateur des raies complexes Cr2p. Toutefois, compte tenu du fait que l'ion Cr^{6+} ($3d^0$) présente un signal S.P.X. bien symétrique et de largeur à mi-hauteur égale à $1,9 \pm 0,1$ eV (caractéristiques spectrales relevées dans $CuCrO_4$ mais que l'on retrouve dans la littérature), la décomposition manuelle des raies $Cr2p_{3/2}$ de nos échantillons a pu être entreprise. La figure 4 donne par exemple la décomposition réalisée sur l'oxyde de rapport $\frac{\{Cu\}}{\{Cr\}} = 1,5$ et le tableau I regroupe les valeurs les plus probables des quantités $\frac{\{Cr^{6+}\}}{\{Cr^{3+}\}}$ dans les différents oxydes mixtes.

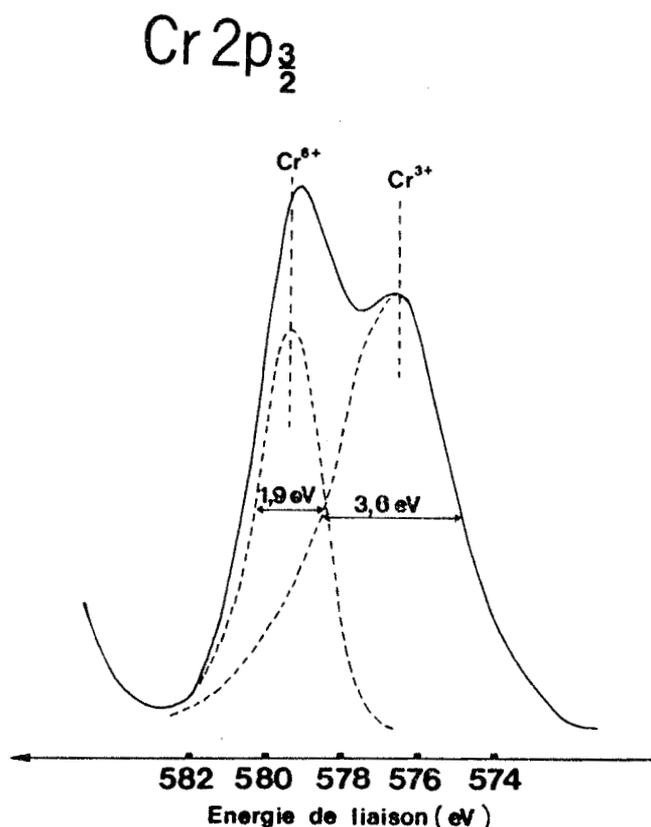


FIGURE 4 : Décomposition de la raie $Cr2p_{3/2}$ de l'oxyde de rapport $\frac{\{Cu\}}{\{Cr\}} = 1,5$.

TABLEAU I : PROPORTIONS DE L'ION Cr^{6+} DANS LES DIFFERENTS OXYDES MIXTES

COMPOSE	$r = \frac{\{Cr^{6+}\}}{\{Cr^{3+}\}}$	VALEUR LA PLUS PROBABLE
$CuCr_2O_4^A$	0	0
$\frac{\{Cu\}}{\{Cr\}} = 0,5$	$0 < r < 0,10$	0,05
$\frac{\{Cu\}}{\{Cr\}} = 1$	$0,25 < r < 0,35$	0,30
$\frac{\{Cu\}}{\{Cr\}} = 1,5$	$0,40 < r < 0,50$	0,45

L'augmentation de la proportion des ions Cr^{6+} avec le rapport $\frac{\{Cu\}}{\{Cr\}}$ confirme les mesures de spectroscopie infra-rouge²¹. Les valeurs les plus probables de r seront utilisées dans les calculs des distributions ioniques (IV.5).

IV.4.3. DECOMPOSITION DES RAIES $Cu_{2p3/2}$

Compte tenu des observations précédentes sur les valeurs des rapports $\frac{I_{SAT}}{I_{PP}}$ et des résultats acquis dans l'analyse des raies $Cu_{2p3/2}$ des ferrites de cuivre, toutes les raies principales $Cu_{2p3/2}$ ont été décomposées sur la base de trois pics correspondant :

- Aux espèces Cu^{++} en sites tétraédriques Cu^{++}_A et d'énergie de liaison voisine de 935,2 eV, valeur déterminée au maximum d'intensité du pic principal du chromite cuivrique. Largeur à mi-hauteur correspondante : $\approx 2,9$ eV.
- Aux espèces Cu^{++} en sites octaédriques $\{Cu^{++}\}_B$ et d'énergie de liaison proche de 934 eV, valeur déterminée sur le spinelle $Fe\{CuFe\}O_4$ (voir Chapitre III). Largeur à mi-hauteur : $\approx 2,9$ eV.
- Aux espèces Cu^+ en sites tétraédriques Cu^+_A d'énergie de liaison proche de 933 eV et de largeur à mi-hauteur 1,6 eV (voir Chapitre III).

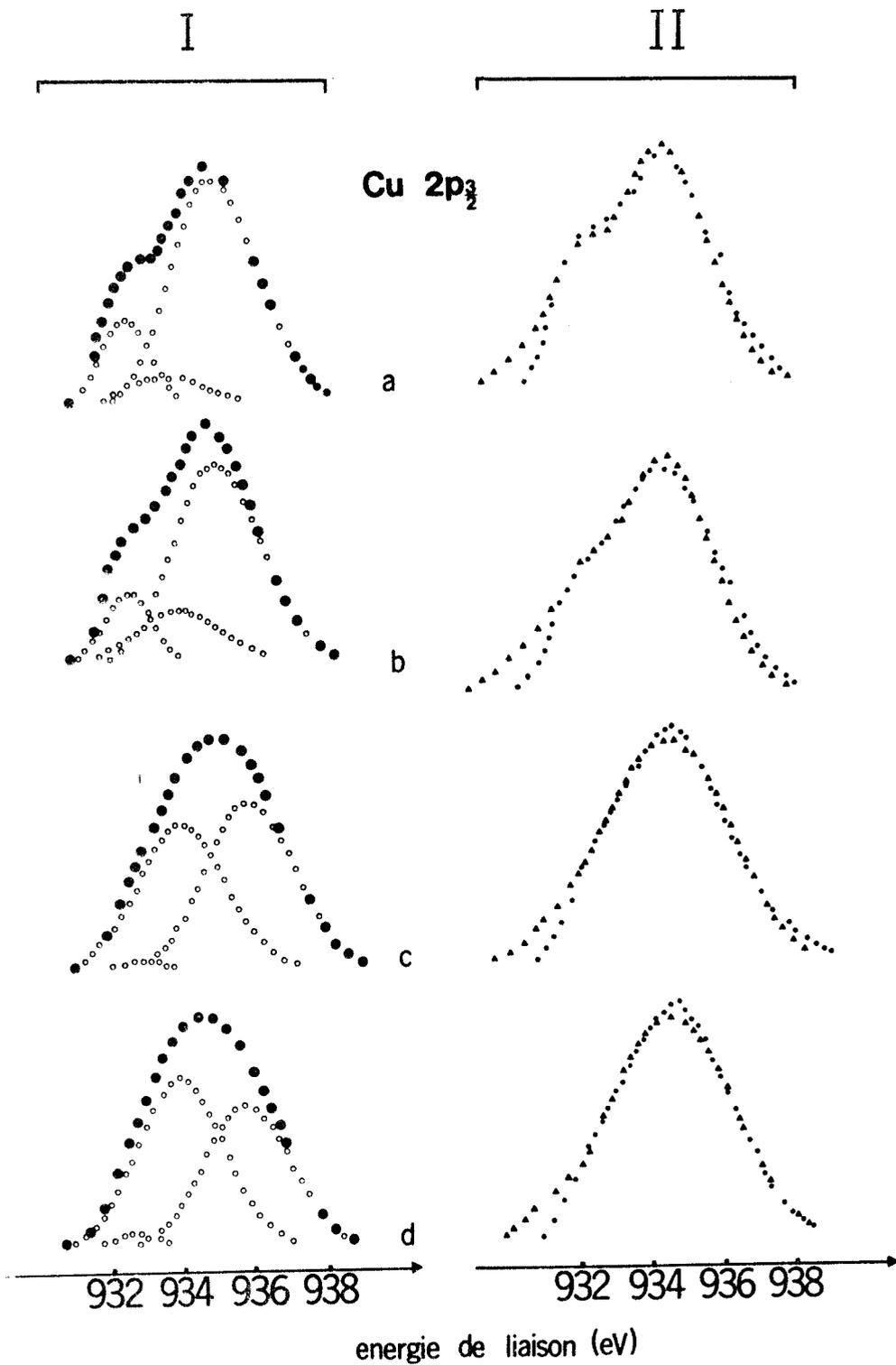


FIGURE 5 : Décomposition des raies principales Cu2p_{3/2} du composé CuCr₂O₄^A et des oxydes de rapports $\frac{\{Cu\}}{\{Cr\}} = 0,5, 1, \text{ et } 1,5$. (a) CuCr₂O₄^A ; (b)(c)(d) Oxydes de rapports $\frac{\{Cu\}}{\{Cr\}} = 0,5, 1 \text{ et } 1,5$. (I, 0 0 0 0 Pics décomposés et ●●●●● enveloppe résultante ; II, ▲▲▲▲ Enveloppe expérimentale et ●●●●● enveloppe théorique.



Le programme de décomposition des raies est le même que celui qui a été utilisé pour les ferrites. Dans le cas de la décomposition de la raie principale $\text{Cu}2p_{3/2}$ des chromites cuivriques, on a laissé flotter la position du Cu^{2+} en site octaédrique. Dans le cas de la décomposition de la raie $\text{Cu}2p_{3/2}$ des oxydes de structure cubique, on a successivement laissé flotter chacune des positions des espèces Cu^{2+}_A et $\{\text{Cu}^{2+}\}_B$; ceci nous a permis d'obtenir des décompositions communes aux deux procédés, décompositions que nous avons ensuite améliorées.

Les spectres décomposés et les comparaisons enveloppe expérimentale-enveloppe théorique sont représentés sur la figure 5. On remarque que la partie traînante des spectres expérimentaux ne coïncide pas avec l'enveloppe théorique. La différence entre les deux courbes est attribuée à l'excitation du pic satellite par la transition $K\alpha_{3,4}^*$ de la radiation incidente. Ce phénomène n'a pas été perceptible sur les spectres $\text{Cu}2p_{3/2}$ des ferrites de cuivre en raison de la présence d'une raie $\{\text{Cu}^+\}_B$ intense venant se superposer à la composante $K\alpha_{3,4}$ du satellite. En aucun cas cette raie, très marquée, ne peut être confondue avec une "queue" spectrale de même forme que celle que nous obtenons sur les spectres des chromites de cuivre. Il suffit, pour s'en convaincre, de noter le maintien de la raie $\{\text{Cu}^+\}_B$ dans les pics principaux $\text{Cu}2p_{3/2}$ enregistrés à $+50^\circ\text{C}$, alors que les satellites sont devenus d'intensités très faibles.

Les valeurs des énergies des différentes espèces cuivre obtenues dans les décompositions sont reportées dans le tableau II.

TABLEAU II : ENERGIES DE LIAISON DES IONS Cu^{2+} ET Cu^+ DANS LEURS ENVIRONNEMENTS TETRAEDRIQUES ($\text{Cu}^{2+}_A, \text{Cu}^+_A$) ET OCTAEDRIQUES $\{\text{Cu}^{2+}\}_B$

COMPOSE	ENERGIES DE LIAISON (eV)		
	Cu^+_A	Cu^{++}_A	$\{\text{Cu}^{++}\}_B$
$\text{CuCr}_2\text{O}_4^A$	$932,7 \pm 0,2$	$935,3 \pm 0,2$	$934,0 \pm 0,2$
$\frac{\{\text{Cu}\}}{\{\text{Cr}\}} = 0,5$	$932,7 \pm 0,2$	$935,2 \pm 0,2$	$934,0 \pm 0,2$
$\frac{\{\text{Cu}\}}{\{\text{Cr}\}} = 1$	$932,7 \pm 0,2$	$935,8 \pm 0,2$	$933,9 \pm 0,2$
$\frac{\{\text{Cu}\}}{\{\text{Cr}\}} = 1,5$	$932,7 \pm 0,2$	$935,8 \pm 0,2$	$933,9 \pm 0,2$

* La transition $K\alpha_{3,4}$ est décalée de 10 eV par rapport à l'énergie de la transition $K\alpha_{1,2}$ et d'intensité 0,1 fois celle de cette transition.

Ces résultats amènent les réflexions suivantes :

- L'énergie de liaison des ions $\{Cu^{++}\}_B$ est pratiquement constante quel que soit le solide envisagé. Sa valeur dans les "chromites" est la même que celle déterminée dans les ferrites : $934,0 \pm 0,2$ eV.
- L'énergie de liaison des ions Cu^{++}_A est différente suivant le composé étudié. On trouve une valeur proche de 935,3 eV dans les chromites cuivriques de symétrie quadratique tandis que les oxydes de symétrie cubique donnent des énergies proches de 935,8 eV. L'écart est important et ne peut être imputé aux erreurs expérimentales et à la méthode de décomposition spectrale. Cette dernière valeur, qu'il faut rapprocher de celle trouvée pour l'ion Cu^{++}_A dans les ferrites de cuivre (936,2 eV) également de symétrie cubique, suggère un effet structural que nous détaillons ci-dessous.

IV.4.4. DETERMINATION DES RAPPORTS I_{SAT}/I_{PP} DU CUIVRE DIVALENT EN ENVIRONNEMENTS TETRAEDRIQUES D'IONS OXYGENE

Les pics satellites du type shake up sont attribués à des transferts de charge $L \rightarrow M$ ou $M \rightarrow L^{28,29,30}$ ($L =$ Ligande, $M =$ Métal) du type $L \pi t_{2g} \rightarrow M d t_{2g}$ et $L \sigma_g \rightarrow M d e_g$ en symétrie O_h ou $L \pi e \rightarrow M d e$ et $L t_2 \rightarrow M t_2$ en symétrie T_d . Les structures satellites d'un même cation entouré d'un type d'anions donnés seront donc différentes suivant l'environnement du cation. On trouve, par exemple, que les rapports $\frac{I_{SAT}}{I_{PP}}$, qui caractérisent l'intensité des échanges électroniques, sont égaux à 0,55 et 0,22 pour l'ion Cu^{++} respectivement dans $CuCl_2$ (plan carré)³¹ et $CuCl_4^{--}$ (tétraèdre)³². La levée de dégénérescence de certaines orbitales d du cation métallique doit donc amener la formation de nouvelles transitions et avoir une influence sur les intensités des pics satellites. Ceci a été observé dans l'ion $Cu^{++33,34}$ qui, dans son état fondamental, est 2D tandis que les états fondamentaux dans les coordinations octaédrique et tétraédrique sont 2E_g et 2T_2 , sujets tous les deux à levée de dégénérescence par effet Jahn-Teller^{35,36}.

Dans l'ensemble des composés étudiés, ferrites et chromites de cuivre de symétrie cubique, spinelles $Fe\{CuFe\}O_4$ et $Cu\{Cr_2\}O_4$ de symétrie quadratique, les ions Cu^{++} sont en environnements octaédriques et tétraédriques d'ions O^{--} .

Toutefois, il faut remarquer que dans cet ensemble de solides l'environnement octaédrique n'est jamais O_h pur, non seulement en raison de l'effet Jahn-Teller, particulièrement accentué sur l'état 2E_g , mais aussi à cause de la déformation du réseau cubique faces centrées des ions O^{--} . Cette déformation, due à la présence de cations métalliques trop volumineux dans les sites tétraédriques du réseau, altère la géométrie des sites octaédriques, mais maintient les environnements tétraédriques parfaits (symétrie T_d). En conséquence :

- les spinelles de symétrie cubique possèdent des sites tétraédriques parfaits et des sites octaédriques déformés,
- les spinelles de symétrie quadratique possèdent des sites tétraédriques et octaédriques déformés.

La distorsion des sites octaédriques contenus dans les réseaux spinelle de symétries cubique et quadratique entraîne une diminution de la symétrie des sites B ; il en résulte une levée de dégénérescence des orbitales d des cations qui induit des transitions entre ligandes et métal. Les structures satellites correspondantes sont très probablement assez proches les unes des autres, indépendamment du réseau cristallin du solide. Le rapport $\frac{I_{SAT}}{I_{PP}}$ d'un ion Cu^{++} en site B doit rester sensiblement constant dans tous nos composés, sa valeur, $0,55 \pm 0,05$, a été déterminée dans le spectre de photoélectrons $Cu2p_{3/2}$ de $Fe\{CuFe\}O_4$. Remarquons qu'on retrouve ce résultat dans les spectres S.P.X. d'un composé tel que CuO qui contient lui-aussi des sites octaédriques distordus.

La diminution de la symétrie des sites tétraédriques entre composés de symétries cubique (environnement T_d) et quadratique (environnement D_{2d}) donne lieu à une levée de dégénérescence d'orbitales d, donc induit des transferts entre ligandes et métal en plus grand nombre dans l'arrangement D_{2d} . Les rapports $\frac{I_{SAT}}{I_{PP}}$ d'un ion Cu^{++} en site A seront donc différents selon que le site tétraédrique est parfait (T_d) ou déformé (D_{2d}).

A partir des décompositions précédentes et connaissant les rapports $\frac{I_{SAT}}{I_{PP}}$ des niveaux $Cu2p_{3/2}$ des quatre oxydes et $\left\{\frac{I_{SAT}}{I_{PP}}\right\}_B$ d'un ion Cu^{++} en site B, on peut calculer les rapports $\left\{\frac{I_{SAT}}{I_{PP}}\right\}_A$ d'un ion Cu^{++} en site A pur ou déformé.

Les résultats sont indiqués dans le tableau III.

TABLEAU III : VALEURS DES RAPPORTS $\left\{ \frac{I_{SAT}}{I_{PP}} \right\}_A$ D'UN ION Cu^{++} EN ENVIRONNEMENTS TETRAEDRIQUES D'IONS OXYGENE

COMPOSE	SYMETRIE	$\left\{ \frac{I_{SAT}}{I_{PP}} \right\}_A$
$CuCr_2O_4^A$	quadratique	$1,20 \pm 0,10$
$\frac{\{Cu\}}{\{Cr\}} = 0,5$	quadratique	$1,20 \pm 0,10$
$\frac{\{Cu\}}{\{Cr\}} = 1$	cubique	$0,85 \pm 0,05$
$\frac{\{Cu\}}{\{Cr\}} = 1,5$	cubique	$0,85 \pm 0,05$

Les écarts sont significatifs et vont dans le sens prévu : davantage de transitions en symétrie quadratique d'où un rapport $\left\{ \frac{I_{SAT}}{I_{PP}} \right\}_A$ plus élevé qu'en symétrie cubique. Signalons que LARSSON³⁷, sur la base de calculs théoriques menés avec un modèle de clusters tétraédriques CuO_4^{6-} , prévoit une valeur de 0,85 pour le rapport $\left\{ \frac{I_{SAT}}{I_{PP}} \right\}_A$ d'un ion Cu^{++} en environnement tétraédrique d'ions O^{--} . Ce résultat, en complet accord avec nos travaux, peut constituer une confirmation "à postériori" du choix de la valeur 0,55 pour le rapport $\left\{ \frac{I_{SAT}}{I_{PP}} \right\}_B$ d'un ion Cu^{++} en site B déformé .

Rappelons que c'est avec $\left\{ \frac{I_{SAT}}{I_{PP}} \right\}_A = 0,85$ et $\left\{ \frac{I_{SAT}}{I_{PP}} \right\}_B = 0,55$ que nous avons justifié toutes les formulations chimiques des ferrites de cuivre (cf. Chapitre III.3.4.).

IV.5. DISTRIBUTIONS IONIQUES

Sur la base des décompositions précédentes, des différentes valeurs des rapports $\left\{\frac{I_{SAT}}{I_{PP}}\right\}$ du cuivre divalent dans les environnements d'ions O^{--} et en prenant les valeurs moyennes des quantités $\frac{\{Cr^{6+}\}}{\{Cr^{3+}\}}$ on peut alors établir les formules chimiques de tous les spinelles à base de cuivre et de chrome. Le calcul tient compte, comme pour les ferrites, (i) de la stoechiométrie du spinelle et (ii) de sa neutralité électrique.

- (i) La stoechiométrie du spinelle doit être telle que les nombres totaux d'espèces chimiques situées en sites A et B sont égaux respectivement à 1 et 2 (par mole de spinelle).
- (ii) La neutralité électrique doit être telle que le nombre total de charges positives est égal à 8. Une valeur supérieure à 8 revient à admettre un écart à la stoechiométrie et, par conséquent, implique la formation d'un certain nombre de lacunes (symbolisées \square).

Les décompositions spectrales des raies $Cu2p_{3/2}$ donnent les proportions des espèces cuivre en sites tétraédriques et octaédriques, ces nombres sont complétés :

- à 1 en sites tétraédriques par des ions Cr^{3+} , afin de tenir compte des mesures de réflectance diffuse (bande due à Cr^{3+}_A),
- à 2 en sites octaédriques par des ions Cr^{3+} et Cr^{6+} .

Le nombre de charges positives est ensuite calculé et ramené à 8 en cas d'écart à la stoechiométrie. Les lacunes ainsi créées et les ions Cr^{6+} sont localisés en sites octaédriques conformément aux résultats obtenus par d'autres auteurs^{38, 39} sur des composés de même nature. Citons en particulier SINHA³⁸ qui propose une formulation du type $Cr^{3+}\{Cr^{3+}_{5/3} \square_{1/3}\}_4O_4$ pour le spinelle γCr_2O_3 très apparenté à nos composés et BRACCONI⁴⁰, qui associe Cr^{6+} et lacunes en sites B dans des oxydes spinelle à base de cobalt et de chrome.

Les distributions ioniques issues de nos calculs sont présentées dans le tableau suivant.

TABLEAU IV : DISTRIBUTIONS IONIQUES DES "CHROMITES DE CUIVRE"

COMPOSE	SITE TETRAEDRIQUE	SITE OCTAEDRIQUE	
$\text{CuCr}_2\text{O}_4^A$	$\text{Cu}_{0,08}^+ \text{Cu}_{0,8}^{++} \text{Cr}_{0,12}^{3+}$	$\text{Cu}_{0,07}^{++} \text{Cr}_{1,93}^{3+}$	0_4
$\frac{\{\text{Cu}\}}{\{\text{Cr}\}} = 0,5$	$\text{Cu}_{0,06}^+ \text{Cu}_{0,74}^{++} \text{Cr}_{0,20}^{3+}$	$\text{Cu}_{0,15}^{++} \text{Cr}_{1,65}^{3+} \text{Cr}_{0,1}^{6+} \square_{0,1}$	0_4
$\frac{\{\text{Cu}\}}{\{\text{Cr}\}} = 1$	$\text{Cu}_{0,01}^+ \text{Cu}_{0,75}^{++} \text{Cr}_{0,24}^{3+}$	$\text{Cu}_{0,63}^{++} \text{Cr}_{0,86}^{3+} \text{Cr}_{0,33}^{6+} \square_{0,18}$	0_4
$\frac{\{\text{Cu}\}}{\{\text{Cr}\}} = 1,5$	$\text{Cu}_{0,83}^{++} \text{Cr}_{0,17}^{3+}$	$\text{Cu}_{0,87}^{++} \text{Cr}_{0,64}^{3+} \text{Cr}_{0,36}^{6+} \square_{0,13}$	0_4

On constate alors :

- que la distribution ionique du chromite cuivrique $\text{CuCr}_2\text{O}_4^A$ est pratiquement semblable à celle proposée par d'autres auteurs suivant d'autres techniques^{22,23,24}. Ceci est un résultat essentiel garantissant la validité du modèle que nous proposons,
- que le cuivre, conformément à nos hypothèses, est bien présent dans les sites A et B des oxydes de rapports $\frac{\{\text{Cu}\}}{\{\text{Cr}\}} = 1$ et $1,5$.
- que les distributions ioniques proposées laissent effectivement apparaître la présence de l'ion Cr^{3+} dans les sites A de tous les oxydes. On note en particulier que le taux d'inversion du chromite cuivrique "catalyseur" (rapport $\frac{\{\text{Cu}\}}{\{\text{Cr}\}} = 0,5$) est supérieur à celui du composé préparé à haute température. Une analyse qualitative des spectres de réflectance diffuse avait abouti à la même conclusion²¹. Remarquons ici que la coordination "inhabituelle" de l'ion Cr^{3+} en site tétraédrique a déjà été évoquée par différents auteurs^{38,41,42,43}. TRAYNARD, MASSON et DELMON⁴⁴ précisent notamment que dans des catalyseurs Cr_2O_3 - Al_2O_3 les ions Cr_A^{3+} sont des sites actifs en déshydrogénation.

Enfin, tous nos composés sont lacunaires et c'est l'oxyde de rapport $\frac{\{\text{Cu}\}}{\{\text{Cr}\}} = 1$ qui présente le plus grand écart à la stoechiométrie. Ce résultat est peut être à mettre en parallèle avec l'activité et la stabilité remarquables de ce catalyseur¹⁶. GERMAIN⁴⁵ notait : "cette stabilisation correspond peut être à

une phase non stoechiométrique Cu-CuO au contact de Cr_2O_3 ou d'un chromite-chromate de cuivre".

Signalons que la localisation des lacunes (ou) et des ions Cr^{6+} en sites A nous obligerait à déplacer la majeure partie des ions Cr^{3+} contenues dans ces sites, ce qui n'expliquerait plus les tendances observées en réflectance diffuse.

IV.6. CONCLUSION

Après avoir vérifié la distribution ionique d'un solide connu, nous avons établi les formulations chimiques d'un certain nombre d'oxydes mixtes à base de cuivre et de chrome en proportions variables. Les répartitions proposées tiennent compte d'un grand nombre de résultats acquis par la méthode S.P.X. et par d'autres méthodes expérimentales ; elles mettent en évidence l'homogénéité d'une phase spinelle de symétrie cubique dans laquelle cristallisent les catalyseurs d'hydrogénation "chromite de cuivre".

D'un point de vue purement S.P.X., nous montrons l'influence des transferts entre ligandes et métal sur les structures satellites des cuivres en sites tétraédriques purs et déformés.

Du point de vue de la catalyse, il apparaît que les "chromites de cuivre" sont des composés lacunaires avec incorporations de lacunes en sites octaédriques et de cuivre en sites tétraédriques et octaédriques.

L'aspect catalytique de ce dernier résultat est important et est examiné en détail dans le chapitre suivant.



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

--0000000--

- 1 W.N. DELGASS, T.R. HUGHES et C.S. FADLEY
Catalysis Rev. 4, 179 (1971).
- 2 J.S. BRINEN
J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 5, 377 (1974).
- 3 J.C. VEDRINE
J. Microsc. Spectrosc. Electron. 1, 285 (1976).
- 4 P. CANESSON et C. DEFOSSE
J. Microsc. Spectrosc. Electron. 1, 429 (1976).
- 5 W.N. DELGASS, G.L. HALLER, R. KELLERMAN et J.H. LUNSFORD
"Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis", Academic Press, New York, San-Fran-
cisco-London, chapitre VIII, p. 267, 1979.
- 6 M.W. ROBERTS
dans "Advances in Catalysis", Academic Press, vol. 29, 55, 1980.
- 7 C.R. BRUNDLE
Surface Sci. 48, 99 (1975).
- 8 S. KORITALA et H.J. DUTTON
J.A.O.C.S. 43, 86 (1966)
Ibid 46, 245 (1969).
- 9 C. OKKERSE, A. De JONGE, J.W.E. COENEN et A. ROZENDAAL
J.A.O.C.S. 44, 152 (1967).
- 10 H. ADKINS et R. CONNOR
J. Am. Chem. Soc. 53, 1091 (1931).

- 11 R. CONNOR, K. FOLKERS et H. ADKINS
J. Am. Chem. Soc. 53, 2012 (1931).
- 12 R. CONNOR, K. FOLKERS et H. ADKINS
J. Am. Chem. Soc. 54, 1138 (1932).
- 13 L.E. JOHANSSON et S.T. LUNDIN
J.A.O.C.S. 56, 12, 974 (1979).
Ibid 56, 12, 981 (1979).
- 14 L.E. JOHANSSON
J.A.O.C.S. 56, 12, 987 (1979).
- 15 I. RABES et R. SCHENCK
Z. Elektrochem. 51, 37 (1948).
- 16 H. ADKINS, E.E. BURGOYNE et H.J. SCHNEIDER
J. Am. Chem. Soc. 72, 2626 (1950).
- 17 B. MIYA, F. HOSHINO et I. IWASA
J. Catal. 5, 401 (1966).
- 18 J.D. STROUPE
J. Am. Chem. Soc. 71, 569 (1949).
- 19 G. WROBEL, P. WALTER et J.P. BEAUFILS
C.R. Acad. Sc. Paris 283, 335 (1976).
- 20 G. WROBEL
Thèse d'Etat, LILLE, en préparation.
- 21 G. WROBEL, J. ARSENE, M. LENGLET, A. D'HUYSSER et J.P. BONNELLE
Materials Chemistry 6, 319 (1981).
- 22 J. ARSENE
Thèse d'Etat, ROUEN (1979).
- 23 H. OHNISHI et T. TERANISHI
J. Phys. Soc. Jap. 16, 35 (1962).
- 24 R. KOHLMULLER et J. OMALY
Bull. Soc. Chim. 4383 (1968).
- 25 B. FRICOU
Thèse, PARIS (1972).
- 26 J.C. HELMER
J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 1, 259 (1972/1973).

- 27 G.C. ALLEN, M.T. CURTIS, A.J. HOOPER, P.M. TÜCKER
J. Chem. Soc. Dalton 16, 1675 (1973).
- 28 T.A. CARLSON, J.C. CARVER, L.J. SAETHRE, F.G. SANTIBANEZ et G.A. VERNON
J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 5, 247 (1974).
- 29 B. WALLBANK, I.G. MAIN et C.E. JOHNSON
J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 5, 259 (1974).
- 30 M. BRISK et A.D. BAKER
J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 7, 81 (1975).
- 31 D.C. FROST, A. ISHITANI et C.A. McDOWELL
Mol. Phys. 24, 861 (1972).
- 32 J. ESCARD, G. MAVEL, J.E. GUERCHAIS et R. KERGOAT
Inorg. Chem. 13, 695 (1974).
- 33 K.S. KIM
J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 3, 217 (1974).
- 34 M.A. BRISK et A.D. BAKER
J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 7, 197 (1975).
- 35 H.A. JAHN et E. TELLER
Proc. Roy. Soc. A 161, 220 (1937).
- 36 H.A. JAHN
Proc. Roy. Soc. A 164, 117 (1938).
- 37 S. LARSSON
Chem. Phys. Letters 32, 401 (1975)
Ibid. 40, 362 (1976).
- 38 K.P. SINHA et A.P.B. SINHA
J. Phys. Chem. 61, 758 (1957).
- 39 J.C. JOUBERT, G. BERTHET et E.F. BERTAUT
"Problems of nonstoichiometry", Ed. North Holland Publishing Co, Amsterdam,
page 179, 1970.
- 40 P. BRACCONI et L.C. DUFOR
J. Phys. Chem. 79, 2400 (1975).
- 41 M. DRIFFORD
Thèse Paris 1967.



42. J. ARSENE, J. LOPITAUX, M. DRIFFORD et M. LENGLET
Phys. Status Solidi 52, K 111 (1979).
43. J. ARSENE
Thèse Rouen 1979.
44. P. TRAYNARD, J. MASSON et B. DELMON
Bull. Soc. Chim. 2892 (1973).
45. J.E. GERMAIN
La Catalyse Hétérogène, Dunod Editeur, Paris, p. 159, 1959.

C H A P I T R E V

-*-**--*-**--*-**--*-**--*-

CARACTÉRISATION DES SITES D'ADSORPTION D'UN "CHROMITE DE CUIVRE" EN ATMOSPHERE RÉDUCTRICE MISE EN ÉVIDENCE DES ÉTATS D'ADSORPTION D'UNE MOLÉCULE

Le dernier chapitre de cette thèse est consacré à la mise en évidence, par spectroscopie de photoélectrons, de molécules adsorbées à la surface de catalyseurs. Il comporte deux parties distinctes :

- 1° - Détermination des degrés d'oxydation des cations de surface en fonction de traitements réducteurs destinés à placer les solides dans des conditions de travail proches de celles de la catalyse (150° à 160°C sous H₂).
- 2° - Mise en évidence des états d'adsorption d'une molécule sur la surface ainsi caractérisée.

CHAPITRE V

-*-**--*--*--*--*--*--*--*--*--*--

CARACTÉRISATION DES SITES D'ADSORPTION D'UN "CHROMITE DE CUIVRE" EN ATMOSPHÈRE RÉDUCTRICE MISE EN ÉVIDENCE DES ÉTATS D'ADSORPTION D'UNE MOLÉCULE

PAGE

PREMIÈRE PARTIE : CARACTÉRISATION PAR L'ÉTUDE DE RAIES S.P.X. ET AUGER D'UN CATALYSEUR "CHROMITE DE CUIVRE" EN ATMOSPHÈRE RÉDUCTRICE

V.1. CONDITIONS OPÉRATOIRES.....	105
V.2. RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	105
V.2.1. CUIVRE.....	105
V.2.2. CHROME ET OXYGENE.....	112
V.3. CONCLUSION.....	114

DEUXIÈME PARTIE : MISE EN ÉVIDENCE DES ÉTATS D'ADSORPTION D'UNE MOLÉCULE SUR UN "CHROMITE DE CUIVRE"

V.4. INTRODUCTION.....	115
V.5. L'ÉNERGIE DE LIAISON DES ÉLECTRONS 1S DU FLUOR ET LES DIFFÉ- RENTS ÉTATS D'ADSORPTION DU FLUOROBENZÈNE SUR DES CATALYSEURS OXYDES À BASE DE CUIVRE ET DE CHROME.....	116
BIBLIOGRAPHIE.....	127

PREMIERE PARTIE : CARACTÉRISATION PAR L'ÉTUDE DE RAIES S.P.X. ET AUGER D'UN CATALYSEUR "CHROMITE DE CUIVRE" EN ATMOSPHÈRE RÉDUCTRICE

V.1. CONDITIONS OPÉRATOIRES

Dans cette étude nous avons comparé l'oxyde mixte de rapport molaire $\frac{\{Cu\}}{\{Cr\}} = 1$ à l'oxyde de cuivre CuO et au chromite cuivrique $CuCr_2O_4$ préparé par coprécipitation. Ce choix tient compte du fait que chacun de ces deux derniers oxydes contient le cuivre dans un seul type de site alors que l'oxyde mixte le contient dans les deux types (cf. paragraphe IV.4.5.). Le composé de rapport $\frac{\{Cu\}}{\{Cr\}} = 1$ sera appelé X dans toute la suite de ce travail. Rappelons que ce catalyseur présente une activité et une sélectivité remarquables dans l'hydrogénation de certains composés organiques (transformation diènes-monoènes).

Les solides sont soumis à des traitements réducteurs (sous H_2) ou oxydants (sous O_2) à diverses températures. Ces traitements sont réalisés dans un four placé à l'extérieur du spectromètre. Le passage de l'échantillon du four de traitement à la chambre d'ionisation S.P.X. s'effectue par l'intermédiaire d'une boîte à gants parcourue par un courant d'azote sec.

Les raies $C1s$, $O1s$, $Cr2p$, $Cu2p_{3/2}$ et $CuL_{3,5}M_{4,5}$ ont été enregistrées à $-50^\circ C$.

V.2. RÉSULTATS ET DISCUSSION

V.2.1. CUIVRE

La figure 1 (spectres a et c) montre l'influence de traitements réducteurs sous hydrogène à des températures proches de celles nécessaires à l'obtention d'une activité catalytique. On constate que les deux composés $CuCr_2O_4$ et X se réduisent fortement avec apparition soit d'ions Cu^+ , soit de cuivre métallique, car ces deux entités émettent des électrons $2p_{3/2}$ de même énergie de liaison et sans raies satellites¹. D'autre part, et ceci est un élément important qui sera repris plus loin dans la discussion, les mesures de diffraction X et de microdiffraction électronique effectuées sur X après sa réduction montrent que la symétrie cubique initiale du réseau cristallin n'est pas modifiée².

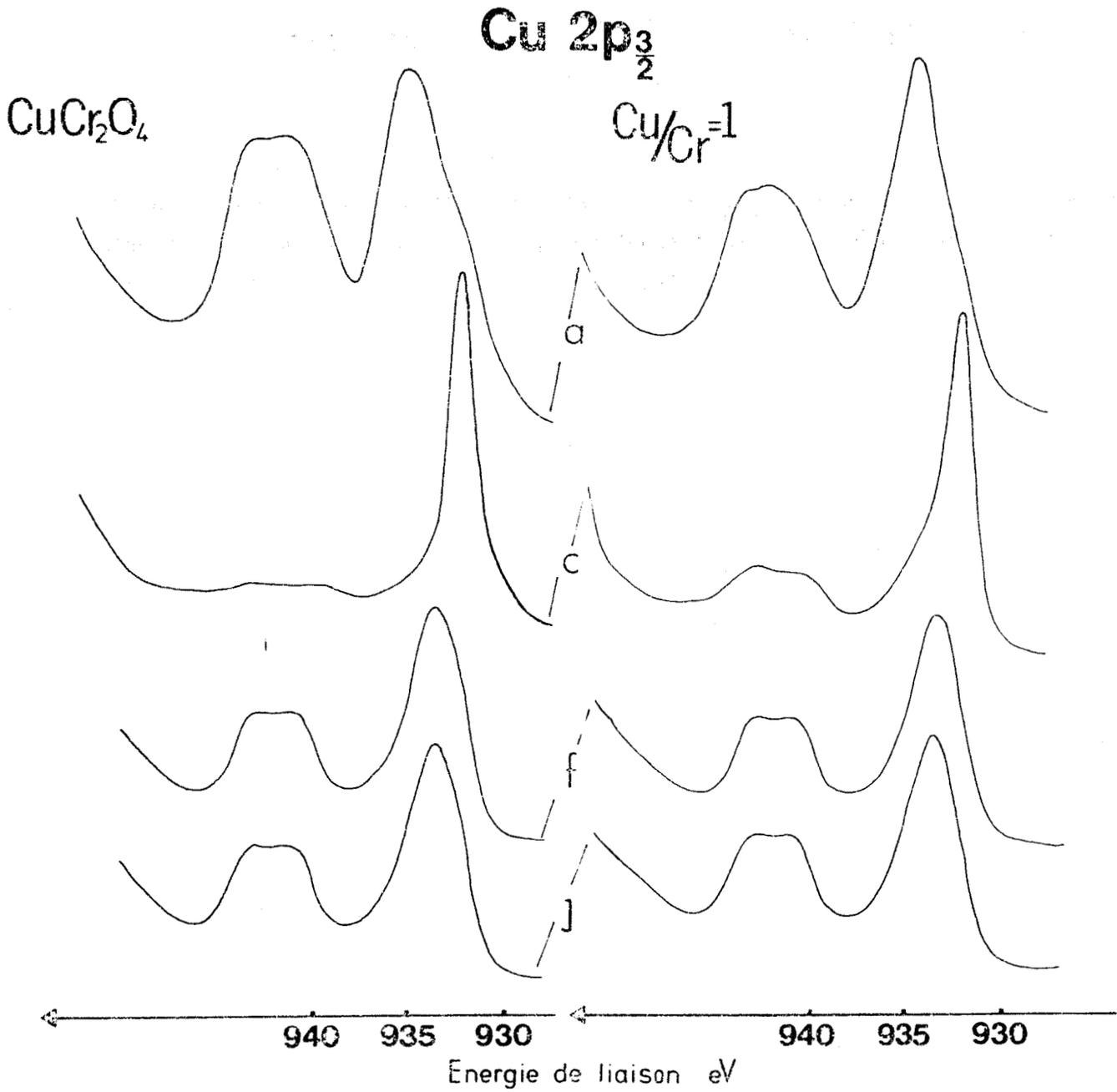


FIGURE 1 : Variations du niveau Cu2p_{3/2} des composés X et CuCr₂O₄ en fonction des traitements thermiques. (a) Composés non traités ; (c) Après traitement réducteur à 150°C ; (f) Après réoxydation à 200°C ; (j) CuO non traité.



Du point de vue catalytique, il est très important de préciser davantage le degré d'oxydation du cuivre, c'est pourquoi la raie Auger $\text{CuL}_{3,4,5}\text{M}_{4,5}$ a été utilisée ; elle permet de séparer très nettement Cu^0 de Cu^{+3} ainsi qu'en témoignent les spectres des trois oxydes CuO , CuCr_2O_4 et X (figure 2) après leur traitement réducteur à 150°C .

Enfin la réduction complète en cuivre métallique des espèces cuivre contenues dans CuCr_2O_4 et X, suivie de leur réoxydation à 200°C , se traduit dans les deux cas par apparition d'une raie $\text{Cu}2p_{3/2}$ en tous points semblable à celle de CuO (spectres f et j, figure 1). Ce résultat est confirmé par diffraction X où la phase CuO a été mise en évidence. L'ensemble des résultats est résu-

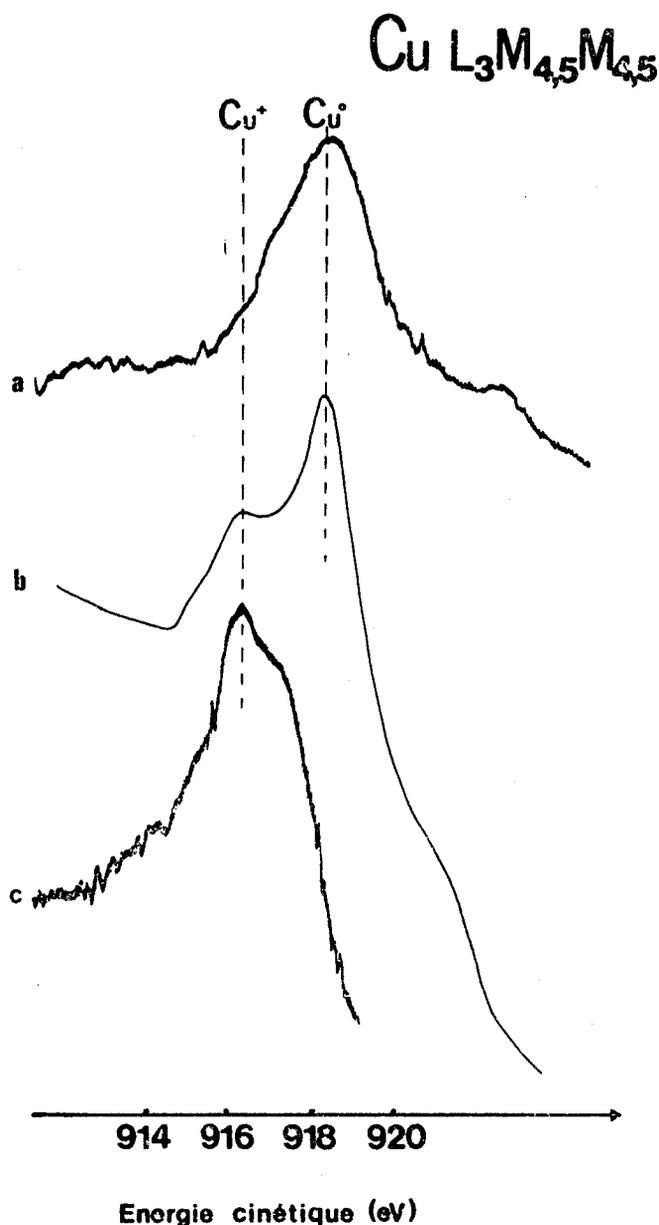


FIGURE 2 : Spectres Auger $\text{CuL}_{3,4,5}\text{M}_{4,5}$ des composés CuCr_2O_4 , CuO , et X après traitement réducteur à 150°C .
(a) CuCr_2O_4 ; (b) X ; (c) CuO .

mé dans le tableau I où l'on constate que la réduction de CuCr_2O_4 se fait sans apparition de l'ion Cu^+ , contrairement aux deux autres échantillons. Ceci confirme une nouvelle fois la grande réductibilité de l'ion Cu^{2+} en site tétraédrique. De plus, vers 150°C , le catalyseur X renferme le cuivre essentiellement sous les deux formes Cu^+ et Cu^0 alors que dans les mêmes conditions l'oxyde de cuivre et CuCr_2O_4 contiennent chacun le cuivre sous une seule forme réduite (Cu^+ pour CuO , Cu^0 pour CuCr_2O_4). Nous pensons que la présence simultanée de ces deux types de cuivre doit être reliée à celle des deux sites tétraédrique et octaédrique de la structure spinelle. Afin de nous en assurer, nous avons soumis le catalyseur X à un traitement oxydant modéré (oxydation par l'oxygène de l'air à température ambiante) consécutivement à sa réduction à 150°C . La figure 3 donne l'allure de la raie $\text{Cu}2p_{3/2}$ après chacun des traitements.

TABLEAU I : NATURE DES ESPECES CUIVRE DETERMINEES PAR S.P.X. ET EFFET AUGER SUR LES COMPOSES CuCr_2O_4 , X et CuO EN FONCTION DES TRAITEMENTS THERMIQUES

Traitement	a	b	c	d	e	f	g	h	i
Composé									
CuCr_2O_4	Cu^{++}	Cu^{++}	Cu^0 ϵCu^{++}	Cu^0	Cu^0	Cu^{++}	Cu^{++}	Cu^+	Cu^0
X	Cu^{++}	Cu^{++}	Cu^0 Cu^+ ϵCu^{++}	Cu^0 ϵCu^+	Cu^0 ϵCu^+	Cu^{++}	Cu^{++}	Cu^+	Cu^0
CuO	Cu^{++}	Cu^{++}	Cu^+ ϵCu^{++}	Cu^0 ϵCu^+	Cu^0	Cu^{++}	Cu^{++}	Cu^+	Cu^0

a : composés non traités

b,c,d,e : traitements réducteurs à 125°C , 150°C , 180°C et 200°C

f : traitement oxydant à 200°C

g,h,i : second traitement réducteur à 125°C , 150°C et 180°C

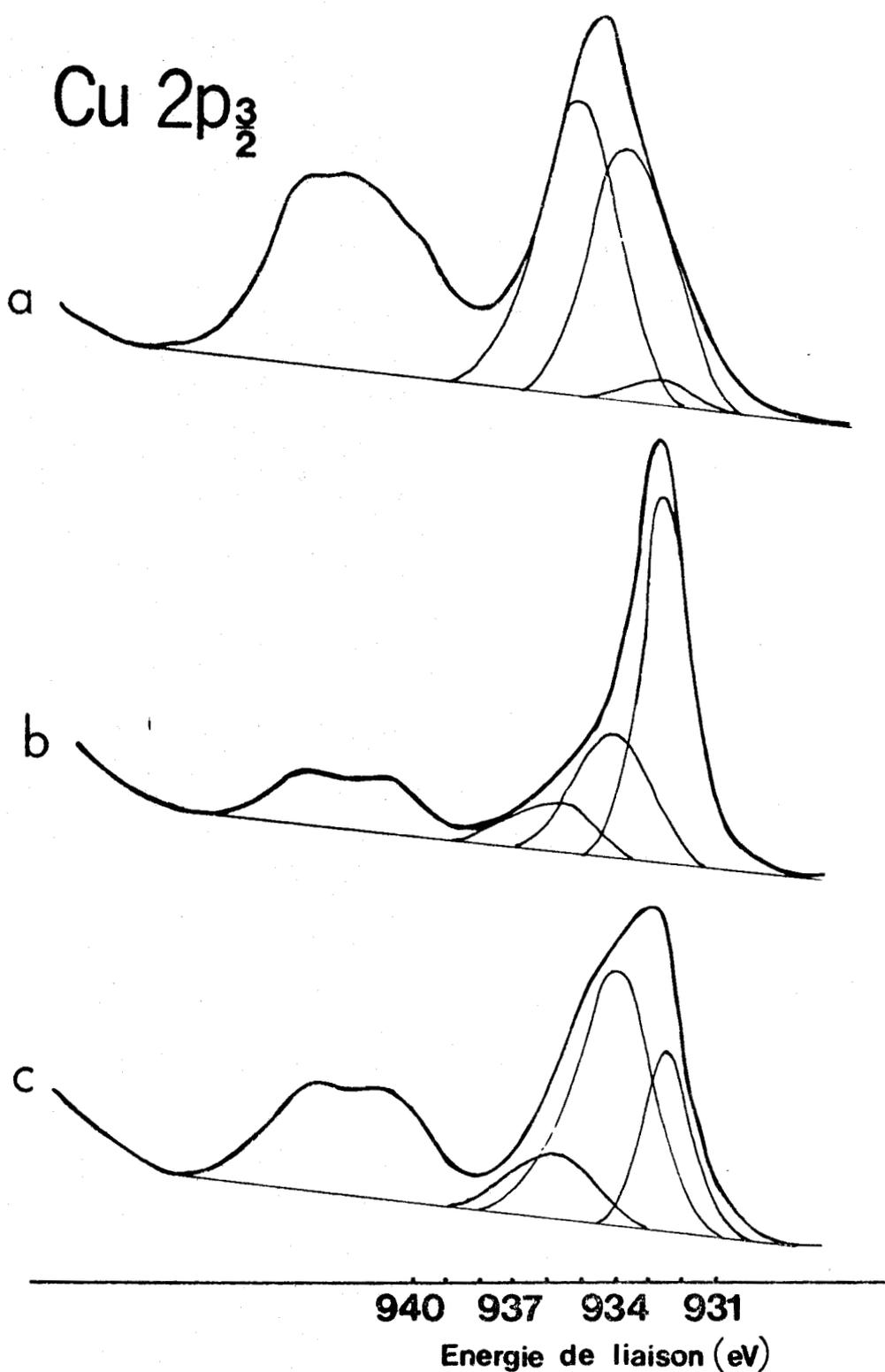


FIGURE 3 : Variations du niveau Cu2p_{3/2} du composé X en fonction des traitements thermiques. (a) Composé non traité ; (b) Après traitement réducteur à 150°C ; (c) Après réoxydation à l'air à 20°C.

Sur la base des travaux exposés dans le chapitre précédent, nous avons pu décomposer (figure 3) la raie principale en trois composantes : $\{Cu^{++}\}_B$, Cu^{++}_A et $Cu^+ + Cu^0$. Les programmes de décomposition des raies sont ceux utilisés aux chapitres III et IV. Les variations relatives des quantités $\{Cu^{++}\}_B$, Cu^{++}_A et $Cu^+ + Cu^0$ par rapport au chrome, mesurées par l'intermédiaire des rapports d'intensités des raies, sont regroupées dans le tableau II.

TABLEAU II : PROPORTIONS DES DIFFERENTES ESPECES CUIVRE DANS LEURS ENVIRONNEMENTS EN FONCTION DES TRAITEMENTS THERMIQUES

TRAITEMENT DU CATALYSEUR	RAPPORTS D'INTENSITES DES RAIES			
	$\frac{I_{Cu2p3/2}}{I_{Cr2p}}$	$\frac{I_{\{Cu^{++}\}_B}}{I_{Cr2p}}$	$\frac{I_{Cu^{++}_A}}{I_{Cr2p}}$	$\frac{I_{(Cu^+ + Cu^0)}}{I_{Cr2p}}$
Non traité	0,87	0,36	0,51	0
Réduit sous H ₂ à 150°C	0,61	0,20	0,11	0,30
Réoxydé à l'air à 20°C	0,61	0,36	0,14	0,11

On note en particulier une diminution importante du rapport global $\frac{I_{Cu2p3/2}}{I_{Cr2p}}$ entre catalyseur réduit et catalyseur non traité. Ce genre de variation, consécutif à un traitement réducteur, est classique^{4,5,6} et attribué à la formation d'agrégats cristallins, dans notre cas du cuivre métal qui migre hors du réseau. Ceci est à la fois en accord avec nos résultats Auger et avec des mesures effectuées par ailleurs² en diffraction X et microdiffraction électronique confirmant la présence de cuivre à l'état métallique. Les cuivres réduits ($Cu^+ + Cu^0$) (de proportion 0,30) contenus dans le solide après son traitement sous H₂ proviennent nécessairement des deux sites tétraédrique et octaédrique de la structure pour les raisons suivantes :

- La réduction des ions Cu^{++}_A donne directement Cu^0 ; celle des ions $\{\text{Cu}^{++}\}_B$ donne Cu^+ ; la réduction du composé X, qui contient Cu^{++}_A et $\{\text{Cu}^{++}\}_B$, donne Cu^+ et Cu^0 .
- La réoxydation du catalyseur restitue la même proportion de $\{\text{Cu}^{++}\}_B$ (0,36) que dans le composé non traité et ne touche que très peu la proportion de Cu^{++}_A (écart 0,03 avec l'état réduit). Compte tenu du fait que la structure cubique du solide est conservée, ceci s'explique si l'on admet une réoxydation $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{++}$ dans les sites octaédriques tandis que le cuivre métal reste en amas (qui localement peut superficiellement s'oxyder en Cu_2O sans que sa texture soit modifiée). Le fait que le rapport global $\frac{I_{\text{Cu}2p3/2}}{I_{\text{Cr}2p}}$ ne varie plus entre réduction et réoxydation, renforce ces deux propositions.

En conséquence, le cuivre métallique provient de la réduction des ions Cu^{++}_A tandis que l'ion Cu^+ , responsable du pic Auger de plus basse énergie cinétique, reste à l'intérieur du réseau dans lequel il peut s'oxyder "in situ". Notons toutefois qu'il subsiste une certaine ambiguïté à ce niveau de la discussion, les spectres S.P.X. ne révélant pas la présence d'une raie $\{\text{Cu}^+\}_B$ de caractéristiques semblables à celles analysées pour les ferrites de cuivre. Une explication peut être proposée :

Les ferrites de cuivre ont été préparés à haute température et sont tous stoechiométriques, l'espèce $\{\text{Cu}^+\}_B$ existant dans les solides issus de la préparation. Les chromites de cuivre sont lacunaires et c'est seulement après traitement réducteur sous hydrogène que nous sommes amenés à postuler l'existence d'ions Cu^+ résultant de la transformation $\text{Cu}^{++} \rightarrow \text{Cu}^+$ dans le site octaédrique. La réduction à 150°C conservant la structure spinelle, la présence d'ions OH^- devient indispensable pour assurer la neutralité électrique et la stabilité du site. Il semble alors possible d'admettre que l'environnement d'ions OH^- d'un cation $\{\text{Cu}^+\}_B$ décale la valeur de l'énergie des photoélectrons 2p3/2 correspondant. Le glissement chimique constaté (de l'ordre de 1,3 à 1,5 eV) déplace la raie $\{\text{Cu}^+\}_B$ vers les énergies de liaison plus élevées et il y a coïncidence entre les énergies de toutes les espèces cuivre réduites. Notons ici que le sens du décalage est bien celui qui est généralement observé entre les énergies des raies d'un même cation environné d'ions O^{2-} ou OH^- ^{7,8}. D'après McINTYRE⁸, on aurait une plus grande différence d'électronégativité entre métal et oxygène dans les composés hydroxylés.

Cet effet de la réduction "dans le site" ne concerne que les cations $\{Cu^{++}\}_B$ touchés par la réduction. Il affecte peu les ions Cu^{++}_A qui se transforment hors du réseau en Cu^0 et dont l'eau de réduction est piégée par les ions Cr^{3+} , ainsi que nous le montrons dans le paragraphe suivant.

V.2.2. CHROME ET OXYGENE

Sur la figure 4 on peut observer la forme de la raie correspondant au niveau 01s de l'oxygène par le solide X dans trois conditions de traitement diffé-

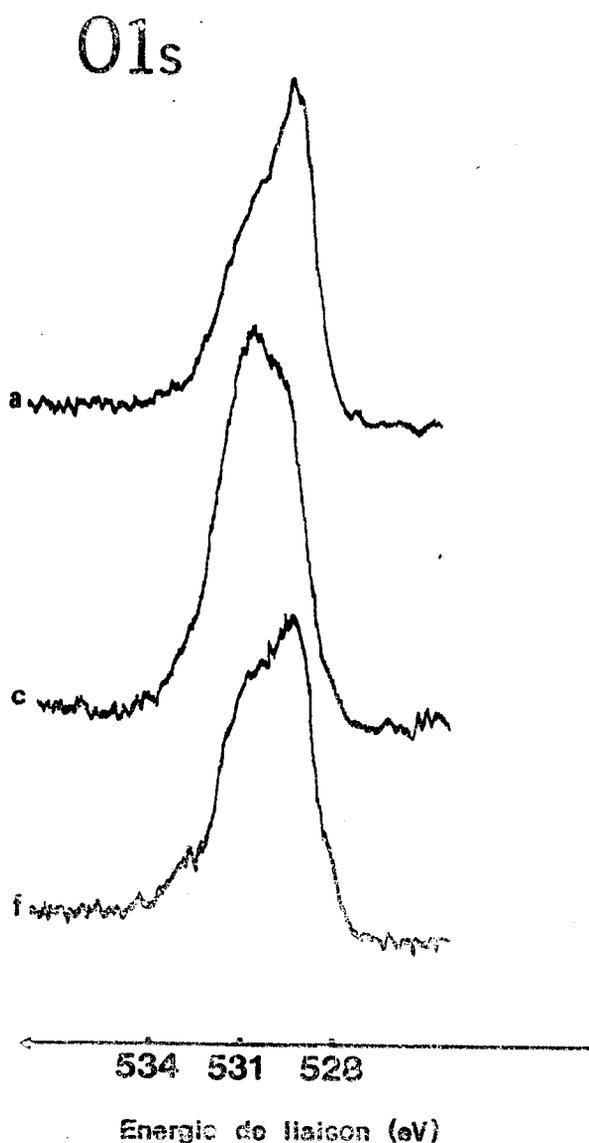


FIGURE 4 : Niveau 01s du composé X. (a) Composé non traité ; (c) Après traitement réducteur à 150°C ; (f) Après traitement oxydant à 200°C.

rentes. Cette raie résulte de la superposition de deux pics dont celui de plus grande énergie de liaison est généralement attribué à l'oxygène de l'ion moléculaire OH^- et l'autre à l'oxygène du réseau. Après traitement sous hydrogène à 150°C , le nombre d'ions OH^- croît, ce qui se traduit par une augmentation du pic de plus haute énergie de liaison (figure 4, spectre c). Le traitement oxydant à 200°C restaure pratiquement la même forme de raie qu'avant le traitement réducteur. Ces variations de la raie $\text{O}1s$ sont similaires pour le composé CuCr_2O_4 et s'accompagnent dans les deux cas d'un déplacement de la raie $\text{Cr}2p_{3/2}$, comme le montre la figure 5, pour des traitements réducteurs à différentes températures. A titre de

comparaison, on a noté sur cette figure la position de la raie $\text{Cr}2p_{3/2}$ dans le cas du composé $\text{Cr}(\text{OH})_3$. On voit donc que, lorsque la quantité d'ions OH^- croît, on se rapproche du composé $\text{Cr}(\text{OH})_3$, phénomène qui n'intervient pas lorsque $\alpha\text{Cr}_2\text{O}_3$ est traité sous hydrogène dans les mêmes conditions.

Il est donc vraisemblable que c'est l'eau, provenant de la réduction du cuivre divalent en sites tétraédriques, qui permet la formation d'oxydes de chrome possédant plus ou moins d'ions OH^- .

Des valences libres apparaissent ainsi sur le cuivre métal et lui permettent d'adsorber plus aisément les oléfines. Cet effet est probablement similaire dans le cas de l'oxyde de cuivre déposé sur alumine qui est également un catalyseur d'hydrogénation des diènes. Notons que l'adsorption de l'eau sur le catalyseur a déjà été signalée par B. MIYA¹⁰ sans que celui-ci précise toutefois la nature des sites d'adsorption.

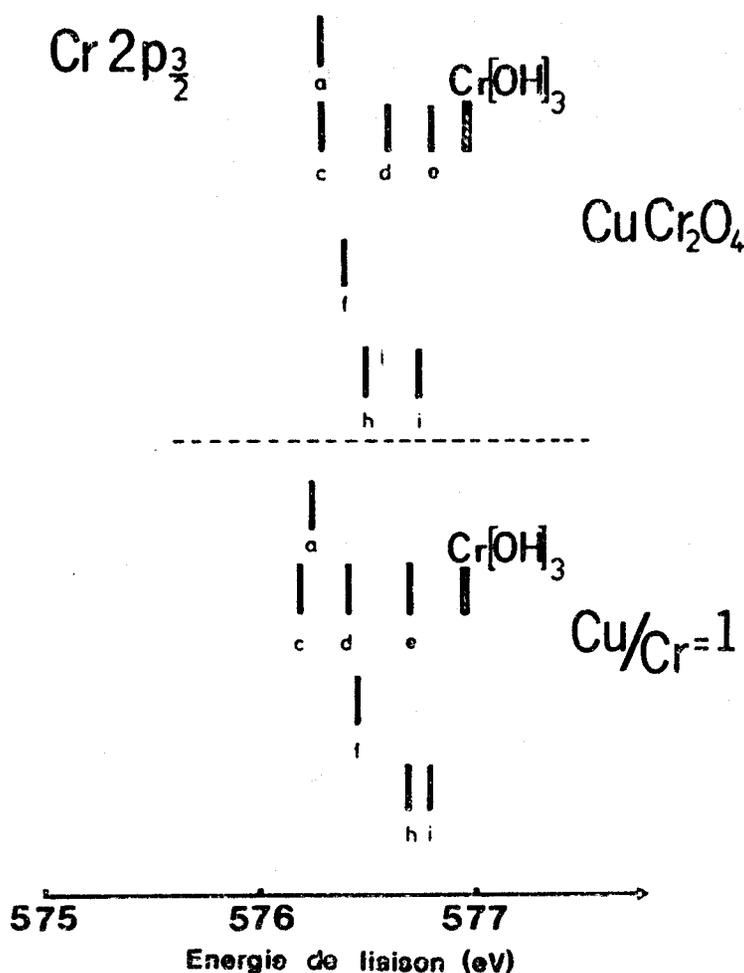


FIGURE 5 : Variations de la position du pic $\text{Cr}2p_{3/2}$ des composés CuCr_2O_4 et X. (a) Composés non traités ; (c)(d)(e) Après traitement réducteur à 150°C , 180°C , 200°C ; (f)(h)(i) Après traitement oxydant à 200°C , puis second traitement réducteur à 150°C et 180°C .

V.3. CONCLUSION

Cette étude des spectres S.P.X. et Auger a permis de mettre en évidence trois propriétés du catalyseur X :

- Avant réduction le catalyseur X possède des ions cuivre divalent dans les deux environnements tétraédrique et octaédrique d'un réseau spinelle (Chapitre IV).
- Dans des conditions proches de celles de la catalyse, 150°C sous hydrogène, le cuivre se trouve sous forme de cuivre métal et d'ions Cu^+ . Les ions Cu^+ résultent de la réduction "in situ" des ions Cu^{++} en environnements octaédriques. Ils restent intégrés au réseau cristallin dans un environnement octaédrique d'ions O^{--} et OH^- .
- Le cuivre métal résulte de la réduction des ions Cu^{++} hors des sites tétraédriques de la structure. L'eau de réduction est captée par des ions Cr^{3+} .

DEUXIÈME PARTIE : MISE EN ÉVIDENCE DES ÉTATS D'ADSORPTION D'UNE MOLECULE SUR UN "CHROMITE DE CUIVRE"

V.4. INTRODUCTION

La surface du catalyseur X est donc parfaitement caractérisée pour le solide issu de la préparation, puis placé dans des conditions proches de celles de la catalyse. La mise en évidence et l'étude de l'adsorption d'une molécule organique sont décrites dans la partie suivante présentée ici sous forme d'une publication.

Il nous faut cependant, au préalable, discuter du choix de la molécule. Celui-ci tient compte d'un certain nombre d'impératifs :

- 1° - Il faut s'approcher le plus possible des molécules utilisées dans la catalyse (polyènes).
- 2° - La réponse photoélectronique de la molécule doit pouvoir être détectée sans ambiguïté. Ceci implique que l'analyse S.P.X. se fasse par l'intermédiaire d'un atome émetteur propre à l'adsorbat.
- 3° - Enfin, d'un point de vue purement S.P.X., il est souhaitable, compte tenu des quantités analysées, que l'élément étudié possède une grande section de capture.

Des molécules diéniques conjuguées simples, telles que le butadiène 1,3 ou l'isoprène, et non conjuguées, telle que le pentadiène 1,4, auxquelles nous avons d'abord pensé, n'ont pu être retenues en raison de l'impossibilité de séparer par S.P.X. leurs atomes de carbone constitutifs de ceux résultants de la contamination. Les molécules diéniques fluorées dérivées des molécules précédentes pouvaient également s'avérer un bon choix, l'analyse S.P.X. et l'étude des déplacements chimiques s'effectuant par le biais de l'atome de fluor. Il n'a malheureusement pas été possible de préparer et d'isoler ces composés.

Nous nous sommes alors tournés vers la molécule de fluorobenzène qui présentait un bon compromis :

- Présence de l'élément fluor, aisément détectable en S.P.X. et donnant lieu à des déplacements chimiques importants.
- Présence des trois doublets π conjugués du noyau aromatique autorisant les transferts électroniques substrat-adsorbat du type direct (cycle \rightarrow métal) et rétro-donneurs (liaisons π en retour métal \rightarrow cycle).

V.5. L'ÉNERGIE DE LIAISON DES ÉLECTRONS 1s DU FLUOR ET LES DIFFÉRENTS ÉTATS D'ADSORPTION DU FLUOROBENZÈNE SUR DES CATALYSEURS OXYDES À BASE DE CUIVRE ET DE CHROME

Applications of Surface Science 3 (1979) 38-47
North-Holland Publishing Company

A. D'HUYSSER et J.P. BONNELLE

Laboratoire de Catalyse et Physicochimie des Surfaces,
Université des Sciences et Techniques de Lille, 59650 Villeneuve d'Ascq, France

Reçu le 26 Juin 1978

Manuscrit révisé reçu le 2 Octobre 1978

"Copper chromites" oxides are known to be catalysts in the selective hydrogenation of polyalkenes in monoalkenes or in the reduction of fatty esters into higher alcohols. X-ray photoelectron spectroscopy has been used to characterize the nature of adsorption sites on such oxides pretreated under reducing conditions. We have studied the adsorption of fluorobenzene and we have shown that the measured chemical shift of the F 1s binding energy level is a good criterion by which to distinguish between physisorption and different forms of chemisorption on the solide. The F 1s binding energy of physically adsorbed fluorobenzene does not depend on the substrate, whereas F 1s values of chemisorbed fluorobenzene depend on the site and its environment. Explanation of these results is discussed in terms of relaxation and electron transfer.

1. Introduction

Les catalyseurs "chromite de cuivre" sont des composés utilisés dans l'hydrogénation sélective de polyènes en monoènes ou dans la préparation d'alcools lourds à partir d'esters acides gras [1-5]. L'obtention de ces catalyseurs de rapport cuivre/chrome variable a déjà été décrite [6] et dans la suite de ce travail nous ne retiendrons essentiellement que celui de rapport molaire cuivre/chrome égal à 1, que nous appellerons X et qui présente une activité et une sélectivité excellentes vis-à-vis de l'hydrogénation de polyènes en monoènes.

L'un des problèmes majeurs pour comprendre le mécanisme catalytique est de définir le ou les sites d'adsorption des réactifs. Sur des catalyseurs aussi complexes le problème n'est pas simple et nous allons montrer que la spectroscopie de photoélectrons induite par un rayonnement X (ESCA) est une des techniques qui peut permettre cette approche dans des conditions particulières. Pour ce faire, nous avons suivi l'adsorption de fluorobenzène, déjà étudiée à l'état physisorbé sur l'or par Clark [7], sur un oxyde X. Dans cette molécule, le fluor joue le rôle d'atome test vis-à-vis de l'adsorption par l'intermédiaire de l'énergie de liaison de ses électrons 1s. Cette étude nous a permis de distinguer quatre types de liaison entre l'adsorbat

A. D'Huysser, J.P. Bonnelle / L'énergie de liaison des électrons 1s du fluor

et le solide suivant divers traitements thermiques en présence d'une atmosphère réductrice.

2. Partie expérimentale

Le solide X et le composé de rapport cuivre/chrome = 0,5 (CuCr_2O_4) qui interviendra également dans cette étude ont été obtenus par coprécipitation de solutions de chrome et de cuivre, suivie d'une décomposition sous azote [6]. Les autres solides utilisés ont été soit préparés au laboratoire, soit directement achetés. La réaction catalytique s'effectuant à une température comprise entre 150 et 180°C en atmosphère réductrice, nous avons fait subir divers prétraitements sous hydrogène au catalyseur X avant chimisorption du fluorobenzène.

Le prétraitement et la chimisorption sont effectués dans un réacteur placé à l'extérieur du spectromètre et dans lequel est introduit le solide à étudier, finement dispersé sur le porte-échantillons de la sonde ESCA. Après chaque opération, prétraitement puis chimisorption, une analyse complète de la surface est réalisée suivant le processus déjà décrit dans une précédente publication* [8]. On observe une diminution de l'intensité des raies correspondant aux différents cations du solide après recouvrement par le fluorobenzène, mais en règle générale il n'y a pas de modification de la position de ces raies en énergie de liaison. Seuls les catalyseurs fraîchement préparés évoluent lors de l'adsorption du fluorobenzène comme nous le verrons plus loin.

L'adsorption est réalisée à température ambiante par circulation d'un courant d'azote saturé de fluorobenzène pendant une heure, temps largement suffisant à l'obtention d'un équilibre entre la phase adsorbée et la phase gazeuse. Quelques expériences réalisées après seulement cinq minutes de contact entre le fluorobenzène et le solide ont donné des spectres ESCA identiques aux précédents. Après adsorption, la sonde d'introduction est refroidie à 0°C puis transférée dans la chambre ESCA par l'intermédiaire d'une boîte à gants dans laquelle circule un courant d'azote sec. Ce refroidissement est en quelque sorte destiné à "geler" la surface de l'échantillon mais surtout à éviter son altération thermique par l'impact des rayons X. L'échantillon reste donc maintenu à 0°C pendant toute la durée de l'enregistrement des spectres, soit de 3 à 12 h suivant la nature du composé de départ. Si pendant cet enregistrement on observe une légère contamination de la surface, celle-ci ne modifie pas l'énergie de liaison des électrons 1s du fluor.

Tous les spectres de photoélectrons ont été obtenus sur un spectromètre ESCA A.E.I. ES 200 B équipé d'une anticathode au magnésium produisant une radiation $K\alpha$ de 1253,6 eV. Les raies du cuivre ou du chrome avant chimisorption ont été référencées par rapport au carbone de contamination. L'énergie de liaison des électrons 1s de ce carbone est prise égale à 285 eV lorsque le niveau $4f_{7/2}$ de l'or est référencé à 84 eV par rapport au niveau de Fermi. Après adsorption, nous n'avons pas noté d'effet de charge supplémentaire et la raie des électrons 1s du fluor a pu être facilement référencée par rapport à celles du cuivre ou du chrome.

* Cf. première partie

A. D'Huysser, J.P. Bonnelle / L'énergie de liaison des électrons 1s du fluor

La réponse photoélectronique des molécules adsorbées étant toujours faible, dans la plupart des cas il a été nécessaire d'améliorer le rapport signal/bruit par accumulations successives. Chaque spectre caractéristique de l'adsorbat est ainsi enregistré plusieurs fois de suite pendant que les données correspondantes, nombre d'électrons collectés et énergie, sont transcrites directement sur bande perforée. La bande est traitée une première fois sur ordinateur afin d'obtenir un spectre moyen qui est la moyenne des enregistrements. Le spectre moyen est traité une deuxième fois dans le but d'être "lissé", opération qui adoucit les irrégularités dues au bruit de fond aléatoire. Ensuite, le spectre moyen lissé est déconvolué grâce à un programme basé sur la méthode des moindres carrés avec ajustage automatique de certains paramètres.

3. Résultats expérimentaux

Les premiers spectres obtenus sur le catalyseur X (fig. 1) consistent en une superposition de raies difficiles à déconvoluer et à attribuer à un type d'adsorption particulier sans informations supplémentaires. C'est pourquoi nous avons effectué des expériences sur des composés plus simples afin d'obtenir si possible des références.

3.1. Références

Le tableau 1 résume les caractéristiques des raies F 1s présentées sur la fig. 2. Un certain nombre de constatations simples en découle:

(i) Niveau F 1s de la molécule physisorbée, toujours présente à la surface en faible quantité, indépendant de la matrice support : 689,6 eV, valeur tout à fait semblable à celle obtenu par Clark [7] sur l'or.

(ii) Adsorption spécifique sur le chrome : 687,2 eV, ceci est compatible avec le

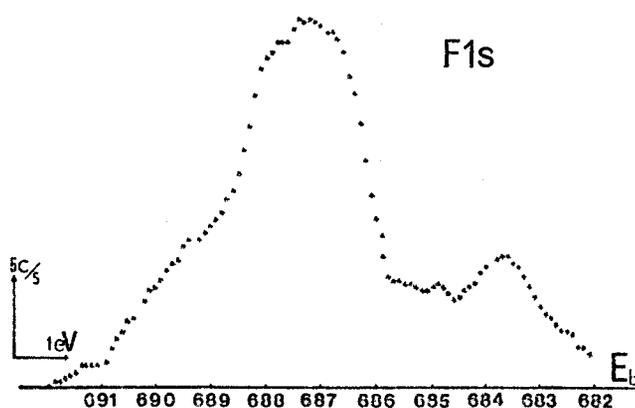


Fig. 1. Spectre de photoélectrons F 1s obtenu sur un catalyseur X non traité.

A. D'Huysser, J.P. Bonnelle / L'énergie de liaison des électrons 1s du fluor

Tableau 1
Energie des électrons F1s dans le fluorobenzène adsorbé sur différents solides (E_b énergie de liaison en électron-volt, δ largeur à mi-hauteur de la raie en électron-volt)

Solide	C ₆ H ₅ F physisorbé		C ₆ H ₅ F chimisorbé		C ₆ H ₅ F dissocié	
	E_b	δ	E_b	δ	E_b	δ
Au (ref. [7])	689,6	1,6				
CuO	689,6	1,6				
Cr ₂ O ₃	traces		687,2	2,2		
CuCr ₂ O ₄	traces		687,2	2,2		
Cr(OH) ₃	—		—			
Cu	689,6	1,6	688,5	2,0	684,5	2,1

fait que Cr₂O₃ et CuCr₂O₄ donnent le même spectre et que CuO ne présente qu'une raie correspondant à une adsorption physique.

(iii) Pas d'adsorption sur le composé Cr(OH)₃.

(iv) Adsorption spécifique sur le cuivre métal : 688,5 eV.

(v) Adsorption dissociative avec fluoration de la surface : 684,5 eV, valeur proche de celle obtenu pour le composé CuF₂, ce qui laisse bien entrevoir une rupture de la liaison C-F.

Pour déconvoluer les spectres complexes obtenus sur le catalyseur X nous avons

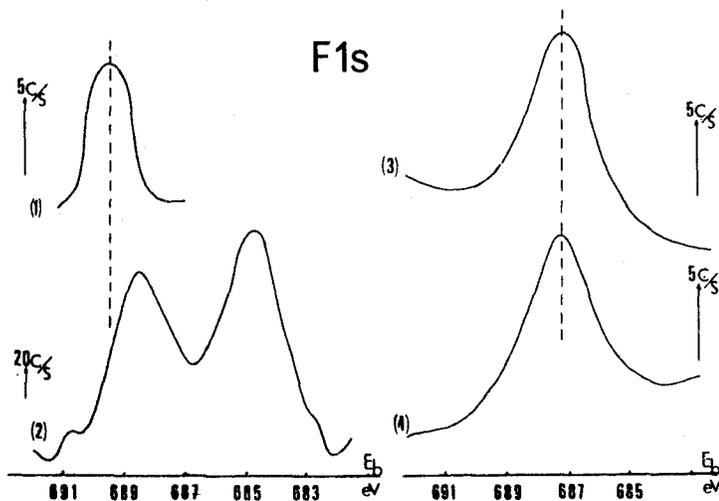


Fig. 2. Spectres de photoélectrons F 1s obtenus sur différents solides références (1) CuO (2) Cu métal (3) Cr₂O₃ (4) CuCr₂O₄.

A. D'Huysser, J.P. Bonnelle / L'énergie de liaison des électrons 1s du fluor

donc admis que les raies précédentes étaient des raies pures ne correspondant qu'à une seule espèce adsorbée et qu'en première approximation elles ne dépendaient pas de la matrice, mais simplement des ions de transition présents à la surface (formation de ligandes).

3.2. Catalyseur X

Dans le tableau 2 on a complété les résultats de notre précédent travail [8]* qui précise la nature des cations de surface du catalyseur X après différents prétraitements sous hydrogène. On constate que le composé X totalement réduit contient du cuivre métal et du chrome entouré d'ions moléculaires OH^- . Le spectre du niveau F 1s correspondant (fig. 3) fait logiquement apparaître, à côté d'un fluor caractéristique de la physisorption, un second fluor représentatif de la chimisorption sur le cuivre métal. On vérifie bien qu'il n'y a pas d'adsorption sur le chrome dans un environnement proche de $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

La fig. 4 concerne le catalyseur X partiellement réduit. Celui-ci contient des cations Cr^{3+} , Cu^+ et Cu^0 . Le spectre global se déconvolue en trois composantes dues à la molécule physisorbée, à la molécule chimisorbée sur Cu métal et à la molécule chimisorbée sur Cr^{3+} . Il n'y a donc probablement pas de fluorobenzène lié au Cu^+ , des essais effectués sur le composé $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ vont dans le même sens.

Enfin, sur le catalyseur non prétraité (fig. 5), nous mettons en évidence, en accord avec les résultats du tableau 2, le fluorobenzène physisorbé et chimisorbé sur Cr^{3+} . La raie à 684 eV résulte quant à elle de l'action du Cr^{6+} sur la molécule adsorbée avec destruction de celle-ci, coupure de la liaison C-F et formation de liaison métal-fluor (soit $\text{Cu}-\text{F}$, soit $\text{Cr}-\text{F}$, soit les deux) d'énergie de liaison proche de celle du fluor dans CuF_2 . Il y a réaction chimique à la surface de l'oxyde et celle-ci peut être, par exemple, visualisée par la disparition de la composante Cr^{6+} du doublet

Tableau 2
Cations à la surface du catalyseur X après différents prétraitements

Traitement	Cations		
Catalyseur X non prétraité	Cr^{6+}	Cr^{3+}	Cu^{2+} dans 2 environnements différents
Catalyseur X partiellement réduit vers 120–150°C sous H_2	Cr^{3+}	Cu^+ Cu^0	
Catalyseur X réduit à 200°C sous H_2	$\text{Cr}^{3+}[\text{Cr}(\text{OH})_3]$		Cu^0

* Cf première partie

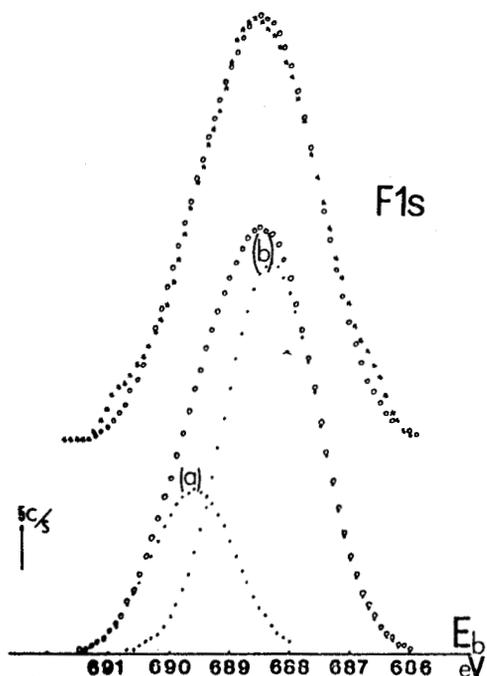


Fig. 3. Déconvolution du spectre de photoélectrons F 1s obtenu sur un catalyseur X totalement réduit : * spectre expérimental, --- spectres déconvolués (a) C_6H_5F physisorbé, (b) C_6H_5F chimisorbé sur Cu, o somme des spectres déconvolués.

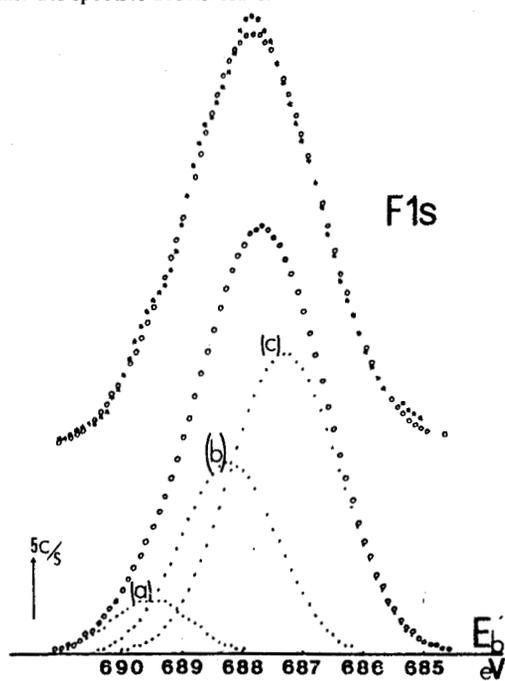


Fig. 4. Déconvolution du spectre de photoélectrons F 1s obtenu sur un catalyseur X partiellement réduit : * spectre expérimental, --- spectres déconvolués (a) C_6H_5F physisorbé, (b) C_6H_5F chimisorbé sur Cu, (c) C_6H_5F chimisorbé sur Cr^{3+} , o somme des spectres déconvolués.



A. D'Huysser, J.P. Bonnelle / L'énergie de liaison des électrons 1s du fluor

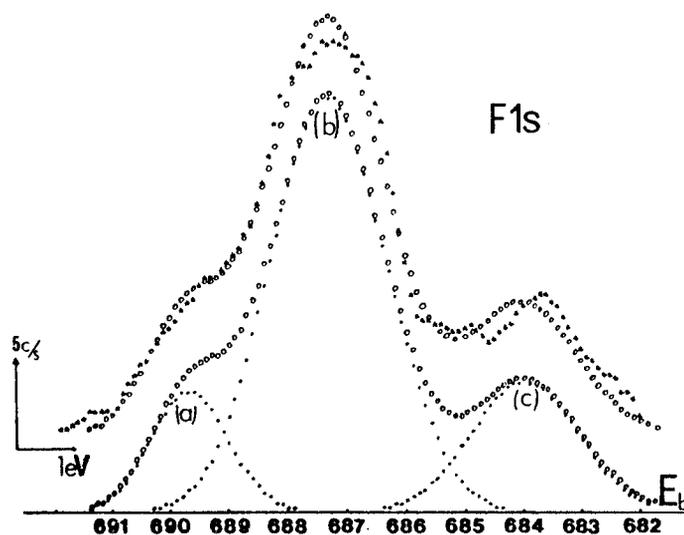


Fig. 5. Déconvolution du spectre de photoélectrons F 1s obtenu sur un catalyseur X non traité : * spectre expérimental, ... spectres déconvolués (a) C_6H_5F physisorbé, (b) C_6H_5F chimisorbé sur Cr^{3+} , (c) CuF_2 .

Cr 2p après adsorption du fluorobenzène (fig. 6); mais nous aurions également pu illustrer ce phénomène par l'alteration de la raie Cu $2p_{3/2}$ ou celle de la raie O 1s.

Dans les trois cas de déconvolution exposés, il faut souligner la concordance

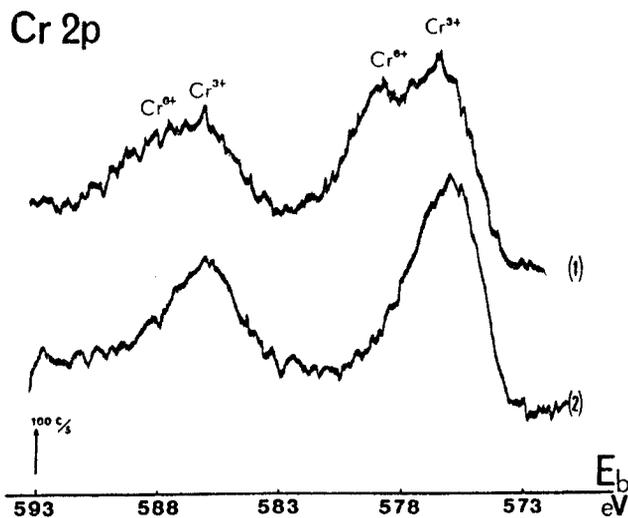


Fig. 6. Modification du doublet Cr 2p en fonction de l'adsorption de fluorobenzène (1) avant adsorption, (2) après désorption.



A. D'Huysser, J.P. Bonnelle / L'énergie de liaison des électrons 1s du fluor

Tableau 3
Caractéristiques du niveau F 1s du fluor dans le fluorobenzène chimisorbé sur les sites Cu et Cr³⁺ de différents solides (E_b -énergie de liaison en eV, δ -largeur à mi-hauteur en eV)

Solide	Site Cu		Site Cr ³⁺	
	E_b	δ	E_b	δ
Cu métal	688,4	2,0		
Catalyseur X réduit	688,4	1,9	—	—
Catalyseur X peu réduit	688,3	1,9	687,3	2,1
Catalyseur X non traité	—	—	687,3	2,2
Cr ₂ O ₃ , CuCr ₂ O ₄	—	—	687,2	2,2

quasi-parfaite (à moins de 2% près) entre la somme des spectres déconvolués et le spectre expérimental, ainsi qu'entre les caractéristiques des pics déconvolués et celles obtenues sur les références (à 0,1 eV près). Le tableau 3 résume les résultats obtenus en chimisorption.

4. Discussion

Jusqu'à présent assez peu de travaux utilisant la technique SPX ont été consacrés à l'étude de l'adsorption de molécules organiques sur des poudres [9].

Une des difficultés majeures de ce genre d'étude concerne l'interprétation des déplacements de raie observés. Quel est le phénomène prépondérant entraînant ces déplacements : relaxation extraatomique, variation de la densité électronique au niveau de l'élément émetteur? On va prendre les deux hypothèses et les discuter séparément.

4.1. Relaxation extraatomique

Dès qu'il y a adsorption d'une molécule sur un solide, il y a variation du proche environnement de l'élément émetteur. Si cette adsorption résulte uniquement de forces physiques de type Van der Waals, on peut s'attendre à l'apparition d'un terme supplémentaire dû à la relaxation extraatomique et à une densité électronique au niveau de l'élément émetteur très peu perturbée par rapport au cas de la molécule isolée. En première approximation, les résultats expérimentaux obtenus sur un grand nombre de métaux [10,11], ainsi que sur quelques composés minéraux [12,13], montrent que ce terme de relaxation reste pratiquement constant quel que soit le

A. D'Huysser, J.P. Bonnelle / L'énergie de liaison des électrons 1s du fluor

solide. C'est également ce que nous vérifions puisque dans le cas d'une adsorption avec liaison faible substrat—adsorbat on trouve une énergie du niveau F 1s du fluorobenzène condensé de $689,6 \pm 0,1$ eV pour différents solides.

Dans le cas de la chimisorption, la liaison adsorbat—substrat est fortement renforcée et le terme de relaxation extraatomique peut être modifié. Là encore les résultats expérimentaux permettent d'attribuer l'adsorption à un atome ou à un ion précis d'une manière quasi indépendante de la matrice support concernée, ce qui peut signifier soit que la relaxation extraatomique prend une valeur qui dépend surtout de la liaison M-cycle (M désignant dans ce cas un métal ou un ion métallique), soit qu'elle est pratiquement constante dans tous les cas. Dans cette dernière hypothèse, il est possible de discuter le déplacement de la raie observé d'un élément à un autre en termes de transfert électronique, c'est-à-dire de variation de densité électronique au niveau de l'élément émetteur fluor.

4.2. Transfert électronique

La chimisorption étant spécifique soit de l'atome de cuivre, soit de l'ion Cr^{3+} , on considèrera la molécule de fluorobenzène adsorbée comme un ligande dans la sphère de coordination de l'un de ces deux éléments. La liaison existant entre une molécule de benzène et un atome ou ion métallique n'est pas sans ambiguïté. Généralement, on prévoit que l'effet global produit par le noyau aromatique est un transfert de charges négatives vers l'atome métallique dans le cas des complexes du chrome, la donation en retour $d-\pi^*$, M-cycle, étant faible [14]. Il semble pourtant, dans le cas présent, que ce soit cette rétrodonation qui est plus importante dans le cas de l'ion Cr^{3+} que dans le cas de l'atome Cu. Deux arguments sont en faveur de cette hypothèse:

(1) $E_b \text{ F } 1s (\text{Cr}^{3+}) < E_b \text{ F } 1s (\text{Cu}^0)$, ce qui implique une charge négative sur l'atome de fluor et donc sur le cycle plus grande dans le cas de Cr^{3+} que dans le cas de Cu^0 .

(2) Liaison M-cycle plus forte dans le cas de Cr^{3+} que dans le cas de Cu^0 , en effet la désorption se fait à plus basse température pour Cu^0 (augmentation du rapport intensité du pic F adsorbé sur Cr^{3+} /intensité du pic F adsorbé sur Cu avec le temps d'enregistrement et avec la température).

On ne peut toutefois pas éliminer la possibilité d'une interaction directe entre l'atome de fluor et les cations de surface, qui ne passerait pas par l'intermédiaire du cycle aromatique.

5. Conclusion

Grâce à la présence de l'hétéroatome fluor dans la molécule de fluorobenzène on a mis en évidence ainsi quatre formes d'adsorption sur des catalyseurs oxydes à base de cuivre et de chrome: (1) Une adsorption avec une liaison faible adsorbat—solide,

A. D'Huysser, J.P. Bonnelle / L'énergie de liaison des électrons 1s du fluor

(2) une chimisorption sur les atomes de cuivre, (3) une chimisorption sur les ions Cr^{3+} , (4) une dissociation de la molécule.

Sachant que dans le cas de l'hydrogénation des diènes en monoènes le catalyseur se trouve à l'état réduit, il est donc sûr que c'est le deuxième type d'adsorption qui intervient puisque le chrome entouré d'ions OH^- n'est pas un site d'adsorption et que les molécules "physisorbées" disparaissent très vite lorsque la température s'élève.

La discussion précédente montre bien les limites de la technique XPS pour aborder l'étude théorique de la liaison adsorbat-substrat. Ce qui est important dans le travail réalisé, c'est la possibilité de cerner toutes les formes d'adsorption d'une molécule sur un solide très complexe et de faciliter ainsi l'étude des mécanismes catalytiques.

Références

- [1] H. Adkins et R. Connor, *J. Am. Chem. Soc.* 53 (1931) 1091.
- [2] A. Willemart, M. Loury et P. Everaerts, *Oléagineux* 3 (1948) 68.
- [3] J.D. Stroupe, *J. Am. Chem. Soc.* 72 (1949) 2621.
- [4] J.M. Church et M.A. Abdell-Gelil, *Ind. Eng. Chem.* 49 (1957) 813.
- [5] T.M. Yur'eva, G.K. Borekov, V.I. Zharkov, L.G. Karachi, V.V. Popovski et V.A. Chigrina, *Kin. Kat.* 10 (1969) 294.
- [6] G. Wrobel, R. Walter et J.P. Beaufils, *Compt. Rend. Acad. Sci. (Paris)* 283 (1976) 335.
- [7] D.T. Clark, D. Kilcast, D.B. Adams et I. Scanlan, *J. Electron Spectry.* 1 (1972/73) 153.
- [8] A. d'Huysser, A. Luchetti, G. Wrobel et J.P. Bonnelle, *J. Microsc. Spectrosc. Electron.* 2 (1977) 609.
- [9] J. Haber, W. Marczewski, J. Stoch et L. Ungier, *The Sixth Internat. Congr. Catalysis (London, 12-16 July, 1976)* paper B22.
- [10] C.R. Brundle et A.F. Carley, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 60 (1975) 51.
- [11] G.W. Rubloff, W.D. Grobman et H. Luth, *Phys. Rev. B* 14 (1976) 1450. Ces auteurs ont dressé un catalogue des principaux travaux consacrés à l'étude de l'adsorption de molécules simples sur des métaux.
- [12] R.Y. Yu, J.C. McMenamin et W.E. Spicer, *J. Vacuum Sci. Technol.* 12 (1975) 286.
- [13] G.W. Rubloff, H. Luth et W.D. Grobman, *Chem. Phys. Letters* 39 (1976) 493.
- [14] G. Jaquen et R. Dabard, *J. Organometal. Chem.* 72 (1974) 377.

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

--0000000--

- 1 P.E. LARSON
J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 4, 213 (1974).
 - 2 G. WROBEL, J. ARSENE, M. LENGLET, A. D'HUYSSER et J.P. BONNELLE
Materials Chemistry 6, 19 (1981).
 - 3 G. SCHÖN
Surface Sci. 35, 96 (1973).
 - 4 J. GRIMBLOT et J.P. BONNELLE
J. Microsc. Spectrosc. Electron. 1, 311 (1976).
 - 5 J.C. VEDRINE, G. HOLLINGER, TRAN MINH DUC
J. Phys. Chem. 82, 1515 (1978).
 - 6 S.C. FUNG
J. Catal. 58, 454 (1979).
 - 7 J.R. LINDSAY, M.J. ROSE, Jr., W.E. SWARTZ, Jr., P.H. WATTS, Jr., K.A. RAYBURN
Applied Spectrosc. 27, 1 (1973).
 - 8 N.S. McINTYRE et M.G. COOK
Anal. Chem. 47, 2208 (1975).
 - 9 J. HABER, J. STOCH et L. UNGIER
J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 9, 459 (1976).
 - 10 B. MIYA, F. HOSHINO et I. AWASA
J. Catal. 5, 401 (1966).
-

C O N C L U S I O N

-*-**--*--*--*--*--*--*--*--*--*--

La caractérisation de la surface de catalyseurs "chromites de cuivre", composés souvent mal cristallisés et non stoechiométriques, par la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X, s'est faite en plusieurs étapes.

Dans un premier temps il a fallu développer les procédures d'interprétation des spectres photoélectroniques en faisant appel à des solides cristallisés et stoechiométriques. Le choix des ferrites de cuivre s'est avéré particulièrement fructueux et a abouti aux conclusions suivantes :

- L'analyse spectrale détaillée des raies Cu2p a permis la différenciation des coordinations tétraédriques et octaédriques d'ions O^{2-} du cuivre divalent. Les distributions ioniques des ions fer et cuivre dans différents ferrites ont été établies et comparées à celles obtenues par un calcul de distribution statistique de haute température. Ces résultats constituent les bases expérimentales d'étude de nos catalyseurs.
- Un certain nombre de points particuliers propres aux ferrites de cuivre ont été également dégagés, par exemple l'existence d'une réaction d'oxydo-réduction au sein du solide et la présence d'ions cuivre monovalent dans deux types de coordination d'ions O^{2-} .

En second lieu, après avoir défini avec précision la nature et l'environnement des cations de surface de trois catalyseurs de rapport $\frac{\{Cu\}}{\{Cr\}}$ variable, on a proposé leurs répartitions ioniques et constaté la présence de lacunes dans leur réseau. Cette étude nous a permis de préciser l'influence des transferts électroniques entre ligandes et métal sur les structures satellites de l'ion Cu^{++} .

Enfin, en suivant le comportement de la surface d'un "chromite de cuivre" particulier en fonction de traitements chimiques proches de ceux nécessités par la catalyse, nous avons comparé qualitativement et quantitativement la réductibilité des cations Cu^{++} dans leurs différents environnements et mis en évidence la formation d'agrégats métalliques.

En complétant cette étude par l'examen des états d'adsorption d'une molécule organique sur la surface, nous avons montré que l'on pouvait distinguer différents types de liaison entre la molécule et des ions particuliers de surface.

Ce travail prouve l'efficacité de la technique S.P.X. dans la résolution des problèmes de surface, mais il en fait ressortir également les limites. Ainsi, du point de vue de la catalyse d'hydrogénation des polyènes en monoènes, s'il apparaît que les sites d'adsorption sont certainement parmi les espèces chimiques que nous avons mises en évidence, il n'en reste pas moins vrai que nous ne les avons pas formellement définis. Il semble en effet assez difficile de transposer aux hydrocarbures polyéniques les résultats acquis dans les expériences d'adsorption du fluorobenzène. Toutefois l'un des buts que nous nous étions fixé, qui était de montrer que la méthode S.P.X. pouvait "voir" une molécule adsorbée, a été atteint et seule une impossibilité expérimentale nous a détourné du système catalytique dans son ensemble.

Il est important de souligner l'aspect méthodologique de notre recherche. Plutôt que d'essayer de caractériser directement les catalyseurs en fonction de traitements physico-chimiques particuliers, nous avons choisi de les comparer à des matériaux très voisins, mieux définis, et de structures semblables. Le même type d'approche a été réalisé quand nous nous sommes intéressés aux états de surface du catalyseur réduit ou lors des effets de chimisorption d'une molécule donnée. Dans chacun des cas la confrontation des différentes analyses nous a apporté un certain nombre d'informations, aboutissant ainsi à une bonne connaissance de la phase solide dans laquelle cristallisent nos composés, et en fin de compte à une meilleure définition des sites catalytiques.

