

50376  
1983  
229

N° d'ordre : 592

50376  
1983  
229

# THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES**

par

Cossi Faustin AÏSSI

**ASSISTANT**

**MISE EN EVIDENCE D'UNE ESPECE HYDROGENE H\*  
REACTIVE DANS LES OXYDES MIXTES DE CUIVRE  
ET DE CHROME REDUITS - ETUDE PAR R.M.N.  
LARGE BANDE ET R.P.E.**



Soutenue le 1<sup>er</sup> Juillet 1983 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :	MM.	J.P.	BONNELLE	Président et Rapporteur
		J.J.	FRIPIAT	Rapporteur
		J.C.	VEDRINE	Rapporteur
		J.	B.NAGY	Rapporteur
		P.	PERROT	Examineur
		M.	GUELTON	Examineur
		M.	BETTAHAR	Examineur

DOYENS HONORAIRES DE L'ANCIENNE FACULTE DES SCIENCES

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

PROFESSEURS HONORAIRES DES ANCIENNES FACULTES 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 FERRET, 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, M. MIGEON.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES  
DE LILLE

M. J. CORTOIS.

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
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. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du solide
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BONNOT Ernest	Biologie végétale

M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie végétale
M. CELET Paul	Géologie générale
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
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	Métallurgie
M. FOURET René	Physique du solide
M. GRANELLE Jean Jacques	Sciences économiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie organique
M. LACOSTE Louis	Biologie végétale
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 économiques
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 économiques
M. TILLIEU Jacques	Physique théorique
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème CLASSE

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ALLAMANDO Etienne	Electronique et électrotechnique
M. ANCIAN Bernard	Spectrochimie
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. BERZIN Robert	Analyse
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie végétale
M. BOIVIN Jean Claude	Chimie minérale
M. BONNELLE Jean Pierre	Catalyse
M. BOSCO Denis	Probabilités
M. BOUQUELET Stéphane	Biochimie structurale
M. BRASSELET Jean Paul	Géométrie et topologie
M. BREZINSKI Claude	Analyse numérique
M. BRIDOUX Michel	Chimie physique

.../...

M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie animale
M. CARREZ Christian	Informatique
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. DAUCHET Max	Informatique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie animale
M. DEMUNTER Paul	Sociologie
M. DENEL Jacques	Informatique
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 économiques
M. DOUKHAN Jean Claude	Physique du solide
M. DUBOIS Henri	Spectroscopie hertzienne
M. DUBRULLE Alain	Spectroscopie hertzienne
M. DUBUS Jean Paul	Spectrométrie des solides
M. DYMENT Arthur	Mécanique
Mme EVRARD Micheline	Chimie appliquée
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des cristaux
M. FONTAINE Jacques	Electronique, électrotechnique, automatique
M. FOURNET Bernard	Biochimie structurale
M. FRONTIER Serge	Ecologie numérique
M. GAMBLIN André	Géographie urbaine, industrielle et démographie
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. GREMY Jean Paul	Sociologie
M. GREVET Patrick	Sciences économiques
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. JOURNAL Gérard	Spectroscopie hertzienne
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
Mme LECLERCQ Ginette	Catalyse
M. LEFEVRE Christian	Pétrologie
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	Chimie appliquée
M. LEROY Yves	Electronique, électrotechnique, automatique
M. LESENNE Jacques	Electrotechnique
M. LEVASSEUR Michel	Sciences économiques
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MACKE Bruno	Physique moléculaire et rayonnements atmosphé-
M. MAHIEU Jean Marie	Physique atomique et moléculaire. riques
M. MAIZIERES Christian	Automatique
Mlle MARQUET Simone	Probabilités
M. MESMACQUE Gérard	Génie mécanique
M. MESSELYN Jean	Physique atomique et moléculaire
M. MESSERLIN Patrick	Sciences économiques
M. MIGNOT Fulbert	Analyse numérique
M. MONTEL Marc	Physique du solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et biochimie appliquées
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, électrotechnique, automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
Mlle 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
Mme SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie moléculaire
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIWA Henri	Chimie organique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie alimentaire
M. THERY Pierre	Electronique, électrotechnique, automatique
M. TOULOTTE Jean Marc	Automatique
M. TURREL Georges	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M. VANDORPE Bernard	Chimie minérale
M. VAST Pierre	Chimie inorganique
M. VERBERT André	Biochimie
M. VERNET Philippe	Génétique
M. VILETTE Michel	Résistance des matériaux
M. WALLART Francis	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M. WARTEL Michel	Chimie inorganique

M. WATERLOT Michel  
M. WERNER Georges  
M. WOSNIAK Michel  
Mme ZINN JUSTIN Nicole

Géologie générale  
Informatique fondamentale appliquée  
Hydrométallurgie  
Algèbre

à mes filles, mon épouse

à mes soeurs, frères, mère et père

à mes amis

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène E.R.A. CNRS n° 458 de l'Université des Sciences et Techniques de LILLE.

J'exprime mes vifs remerciements à Monsieur le Professeur J.P. BONNELLE, Directeur de ce laboratoire, de m'avoir permis, par son soutien sans faille en de nombreuses circonstances, de mener à bien ce travail et je lui suis très reconnaissant de la confiance qu'il m'a toujours témoignée.

J'apprécie beaucoup l'honneur que me fait Monsieur le Professeur J.J. FRIPIAT, Directeur de Recherche au CNRS, membre de l'Académie Royale de Belgique, en acceptant d'étudier de façon approfondie cette thèse afin d'en être le Rapporteur et je lui présente mes remerciements les plus respectueux.

Je remercie vivement Monsieur J.C. VEDRINE, Maître de Recherche au CNRS qui a étudié en détail ce travail afin d'en être le Rapporteur et de participer au jury de cette thèse.

Mes vifs remerciements vont également à Monsieur J. B'NAGY, Professeur à l'Université Notre Dame de la Paix à NAMUR (Belgique), pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail à travers la collaboration et les discussions fructueuses que nous avons eues. Je lui suis reconnaissant d'avoir accepté d'être Rapporteur de ce travail et de participer à ce jury.

Je suis très honoré de la présence dans ce jury de Monsieur M. BETTAHAR, Directeur du Laboratoire de Valorisation du Gaz Naturel, Professeur à l'Université des Sciences et Technologie d'Alger et l'en remercie chaleureusement.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur P. PERROT, Directeur du Laboratoire de Thermochimie Métallurgique et Directeur de l'U.E.R. de Chimie, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Qu'il me soit enfin permis de remercier tout particulièrement



Monsieur M. GUELTON, Responsable du groupe "chromite de cuivre" au laboratoire, dont la collaboration, l'enthousiasme et les conseils prodigués à travers de longues discussions enrichissantes ont été pour moi très précieux et ont permis de faire avancer ce travail de façon décisive.

--0000000--

Plusieurs composantes concourent maintenant à la réalisation d'un travail de recherche. Que tous ceux qui ont contribué à l'aboutissement de cette thèse, du personnel administratif et technique aux collègues chercheurs trouvent ici l'expression de mes chaleureux remerciements.

Je suis reconnaissant à l'équipe "chromite de cuivre" pour les intéressantes discussions que nous avons eues et notamment à Madame G. WROBEL dont l'étude sur la caractérisation des solides utilisés a permis un aboutissement rapide de ce travail, ainsi qu'à M. DAAGE.

Pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apportée, je remercie vivement Madame C. GUELTON pour la préparation des catalyseurs, Madame C. CHOAIN pour son importante contribution aux traitements informatiques, Monsieur P. VANDERHEYDEN pour les travaux photographiques, Monsieur J.C. MARCHAL pour les réalisations électroniques, Messieurs M. CLEMENT et D. CLAEYS pour les réalisations mécaniques, Messieurs R. MOREAU et G. MAILLE pour les réalisations de verrerie.

J'exprime ma gratitude à Madame C. DESBONNET pour son importante contribution dans l'excellente réalisation dactylographique de ce mémoire.

Je tiens à remercier également Madame L. SAINLEGER et Monsieur BOTELLA pour les travaux d'imprimerie réalisés en vue de la mise en page de ce mémoire.

Enfin, il m'est particulièrement agréable d'évoquer l'ambiance chaleureuse et extrêmement sympathique qui existe dans le laboratoire.

# TABLE DES MATIERES

	<u>PAGE</u>
INTRODUCTION GENERALE.....	1
BIBLIOGRAPHIE.....	3
<u>C H A P I T R E I</u> : GENERALITES SUR LA RESONANCE MAGNETIQUE (RMN ET RPE).....	5
INTRODUCTION.....	5
I.1. PRINCIPE DE LA RESONANCE MAGNETIQUE RPE ET RMN.....	5
I.2. PRINCIPAUX PARAMETRES ETUDIES EN RESONANCE MAGNETIQUE.....	7
I.2.1. FACTEUR g - DEFINITION THEORIQUE .....	7
I.2.2. FACTEUR g - DETERMINATION EXPERIMENTALE ...	9
I.2.3. FORME ET LARGEUR DES RAIES - ASPECT DYNAMIQUE	10
I.2.4. LES INTERACTIONS EN RESONANCE MAGNETIQUE...	11
I.2.41. Interactions d'échange.....	11
I.2.42. Interactions dipolaires.....	12
I.3. LARGEUR DE LA RAIE DE RESONANCE ET SECOND MOMENT.....	13
I.3.1. SECOND MOMENT - CALCUL THEORIQUE .....	14
I.3.2. SECOND MOMENT - CALCUL EXPERIMENTAL.....	14
I.3.3. RELATIONS SIMPLIFIEES ENTRE SECOND MOMENT ET LARGEUR DE RAIE.....	15

I.4. SOLIDES DIAMAGNETIQUES.....	16
I.5. SOLIDES PARAMAGNETIQUES.....	18
I.6. SECOND MOMENT ET POSITION DES RAIES DANS LES SOLIDES PARAMAGNETIQUES.....	18
BIBLIOGRAPHIE.....	22

C H A P I T R E II : ANALYSES QUANTITATIVES RMN ET  
RPE..... 23

II.1. DOSAGE DES DIFFERENTS TYPES D'HYDROGENE EN RMN DANS LES "CHROMITES DE CUIVRE"....	23
II.1.1. CHOIX DE LA REFERENCE .....	23
II.1.2. CONDITIONS OPERATOIRES.....	23
II.1.21. Phénomène de saturation.....	25
II.1.22. Largeur de raie et modulation ..	28
II.1.23. Vitesse de balayage et constante de temps.....	28
II.2. DETERMINATION DU NOMBRE D'HYDROGENE PAR CHROME DANS LES DIFFERENTS ECHANTILLONS..	30
II.2.1. SOLIDE DE REFERENCE .....	30
II.2.2. DETERMINATION DES MASSES VOLUMIQUES DES POUDRES.....	30
II.2.3. DETERMINATION DU NOMBRE D'HYDROGENE PAR CHROME.....	31
II.2.31. Dans la référence : $n_{H/Cr}$ .....	31
II.2.32. Dans les chromites de cuivre : $n_{OH/Cr}$ et $n_{H/Cr}$ .....	33

II.3. DOSAGE DES IONS Cr <sup>3+</sup> EN RPE.....	35
II.3.1. MESURES RELATIVES DES NOMBRES DE SPIN ...	35
II.3.2. DETERMINATION DU NOMBRE ABSOLU DE SPINS DES ECHANTILLONS.....	36
CONCLUSION.....	37
BIBLIOGRAPHIE.....	38

C H A P I T R E III : ETUDE RMN DES ESPECES HYDROGENES  
CONTENUES DANS LES "CHROMITES DE  
CUIVRE" REDUITS..... 39

III.1. LARGEURS ET POSITIONS DES RAIES DU CHROMITE DE CUIVRE.....	39
III.2. LES TYPES DE RAIES ETROITES OBSERVABLES EN RMN SUR NOS SOLIDES.....	40
III.3. DOSAGE RMN DES 2 TYPES D'HYDROGENE DANS LES DIFFERENTS SOLIDES.....	45
III.4. ETUDE RMN DES RAIES OBSERVEES SUR LES "CHROMITES DE CUIVRE" REDUITS A 370°C....	48
III.5. ETUDE RMN PAR TRANSFORMEE DE FOURIER DES "CHROMITES DE CUIVRE".....	52
III.6. DISCUSSIONS SUR L'ASPECT PHYSIQUE DES PHENOMENES OBSERVES EN RMN SUR LES "CHROMITES DE CUIVRE".....	54
III.7. COMPORTEMENT PARTICULIER DU SOLIDE Cu/Cr = 0,5* RECUIT A 500°C.....	60

III.8. ECHANGE ISOTOPIQUE.....	64
CONCLUSION.....	66
BIBLIOGRAPHIE.....	67

C H A P I T R E IV : DOSAGE DE L'HYDROGENE REACTIF H\*  
PAR L'ISOPRENE..... 69

INTRODUCTION.....	69
-------------------	----

IV.1. DOSAGE DE L'HYDROGENE REACTIF H* PAR L'ISOPRENE.....	69
---	----

IV.1.1. MODE OPERATOIRE.....	69
------------------------------	----

IV.1.2. ANALYSE DES PRODUITS.....	71
-----------------------------------	----

IV.2. RESULTATS ET DISCUSSION.....	71
------------------------------------	----

IV.2.1. REMARQUES SUR LA DISTRIBUTION DES MONOENES OBTENUS.....	75
--	----

IV.2.11. Catalyseurs dont la réoxydation conduit en RMN à une raie étroite	75
---	----

IV.2.12. Catalyseurs dont la réoxydation ne donne pas en RMN une raie étroite.....	78
--	----

IV.2.2. REGENERATION DES ESPECES H* DANS LES CATALYSEURS.....	79
--	----

IV.2.3. EFFET DE D <sub>2</sub> O.....	80
--	----

CONCLUSION.....	82
-----------------	----

BIBLIOGRAPHIE.....	83
--------------------	----

<b><u>C H A P I T R E V</u> : ETUDE RPE DES "CHROMITES DE CUIVRE</b>	<b>85</b>
INTRODUCTION.....	85
V.1. RESUME DE L'ETUDE STRUCTURALE DES CHROMITES DE CUIVRE.....	85
V.2. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES.....	88
V.2.1. RPE DU CUIVRE.....	88
V.2.2. RPE DU CHROME.....	89
V.3. RPE DES SOLIDES PREPARES AU LABORATOIRE...	91
V.3.1. $\text{CuO/Al}_2\text{O}_3$ ET $\text{Cu(OH)}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .....	91
V.3.2. $\text{Cr(OH)}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ET LE PRECURSEUR $\text{Cu/Cr} = 1$ .....	94
V.3.3. RPE DES "CHROMITES DE CUIVRE".....	96
V.3.4. EFFET DE LA DESHYDRATATION SUR LE CHROMITE DE CUIVRE $\text{Cu/Cr} = 1$ .....	98
V.3.5. RESULTATS DES MESURES DE SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE.....	101
V.4. DISCUSSION.....	103
V.4.1. CHROMITES DE CUIVRE A L'ETAT NON REDUIT...	103
V.4.2. CHROMITES DE CUIVRE A L'ETAT REDUIT.....	104
V.4.3. CHROMITES DE CUIVRE A L'ETAT REOXYDE.....	105
V.4.4. REACTION DES "CHROMITES DE CUIVRE" REDUITS AVEC L'ISOPRENE.....	108
CONCLUSION.....	109
BIBLIOGRAPHIE.....	110
 C O N C L U S I O N G E N E R A L E.....	 113
BIBLIOGRAPHIE.....	115

A N N E X E I : PARTIE EXPERIMENTALE.....	117
A.I.1. PREPARATION DES SOLIDES.....	117
A.I.1.1. CHROMITES DE CUIVRE (Cu/Cr = 0.5, 1, 1.5 et 0.5*) .....	117
A.I.1.2. HYDROXYDE DE CUIVRE .....	118
A.I.1.3. HYDROXYDE DE CHROME .....	118
A.I.1.4. MELANGE MECANIQUE D'OXYDES DE CUIVRE ET DE CHROME .....	118
A.I.1.5. CUIVRE SUR ALUMINE IMPREGNE.....	118
A.I.2. TRAITEMENT DES SOLIDES.....	119
A.I.3. DOSAGES CATALYTIQUES.....	119
A.I.4. TEST DE DURETE DE L'ISOPRENE.....	122
A.I.5. SPECTROMETRE UTILISE	
A.I.5.1. ELEMENTS DU SPECTROMETRE RPE	123
A.I.5.11. Le Klystron.....	123
A.I.5.12. Guide d'onde, cavité résonante, Té hybride.....	123
A.I.5.2. MESURES RMN LARGE BANDE .....	125
BIBLIOGRAPHIE.....	126

A N N E X E II : DETERMINATION DE L'AIRES DES RAIES RMN ET RPE - METHODE DE DECONVOLUTION..	127
A.II.1. METHODE DE DETERMINATION DE L'AIRES DE LA RAIE RMN OU RPE.....	127
A.II.2. FORME DES RAIES RMN OU RPE.....	128
A.II.3. METHODE DE DECONVOLUTION D'UN SPECTRE DE 2 RAIES SUPERPOSEES.....	131

INTRODUCTION GENERALE

--0000000--



Depuis une cinquantaine d'années, les oxydes de cuivre et de chrome sont utilisés industriellement aussi bien en catalyse d'oxydation qu'en catalyse d'hydrogénation. De ce fait, ils ont été l'objet de nombreuses études approfondies de la part des chercheurs.

Quand l'oxyde mixte de cuivre et de chrome est utilisé comme catalyseur d'oxydation pour la combustion de CO et d'hydrocarbures légers (1 à 5) ou la conversion de CO (6 à 12) et la synthèse du méthanol (13, 14) sa formule et sa structure sont bien celles du composé minéral  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  appelé chromite de cuivre, auquel peuvent être associés d'autres cations métalliques.

En catalyse d'hydrogénation, optique dans laquelle se situe notre travail, l'appellation "chromite de cuivre" devient impropre car le catalyseur, généralement utilisé dans son état d'activité maximum, contient un net excès de cuivre.

Des premiers travaux d'ADKINS et CONNOR (15) portant sur l'activité du catalyseur dans la réduction par l'hydrogène d'esters d'acides gras en alcools lourds, à certaines études plus récentes tentant de préciser les mécanismes de réaction (16, 17, 18) ou la nature du solide (19, 20), le "chromite de cuivre" présente encore beaucoup d'aspects flous ou inconnus.

Une étude complète en catalyse nécessitant une bonne connaissance du solide, de l'interface solide fluide et des produits de réactions, l'étude du "chromite de cuivre" a été bordée sous différents aspects au laboratoire.

M. PECQUE et ses collaborateurs (21, 22, 23) ont étudié le mécanisme et les intermédiaires réactionnels en phase liquide lors de l'hydrogénation de certains diènes (isoprène, pentadiène 1,3 et 1,4 terpènes acycliques etc...) en présence de catalyseurs industriels de type "chromites de cuivre".

G. WROBEL (24) a préparé et montré l'existence d'une phase particulière de précurseurs oxyde "chromite de cuivre" que nous dénommons phase X. En utilisant les techniques de Thermogravimétrie, d'Infra Rouge, de Diffraction X, de Réflectance Diffuse (25) et d'ESCA (26), elle a

en outre proposé les distributions ioniques à l'état oxydé et réduit d'un ensemble de solides de différents rapports cu/cr = 0.5, 1 et 1.5.

M. DAAGE (27), en utilisant les solides étudiés par Mme Wrobel, a montré l'influence de certains paramètres (rapport cu/cr, conditions de préparation, de prétraitement etc...) sur la présence d'espèces actives et d'intermédiaires réactionnels lors de l'hydrogénation et de l'isomérisation de diènes.

L'ensemble de ces travaux fait apparaître l'importance de la réduction dans la réactivité de ces solides. Sachant que le "chromite de cuivre" a un comportement paramagnétique à haute température et ferrimagnétique à basse température (28, 29, 30) nous avons utilisé les techniques de résonance magnétique (RMN du proton et RPE) pour étudier les modifications de ces solides au cours de la réduction par l'hydrogène.

Ce mémoire comporte deux grandes parties axées autour de deux spectroscopies de résonance :

- la RMN large bande du proton qui a permis l'étude des ions hydroxyles  $\text{OH}^-$  introduit par la réduction et la mise en évidence dans le solide réduit d'une espèce hydrogène  $\text{H}^*$  ayant un rôle important dans la réactivité catalytique.

- la RPE des ions  $\text{Cr}^{3+}$  qui a donné des informations plus fines sur la nature des interactions magnétiques entre les différents ions observés et leur rôle dans l'activité catalytique.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) W. HERTL, R.J. FARRAUTO, J. Catal. 29, 352 (1973).
- (2) W.L. MORGAN, R.J. FARRAUTO, J. Catal. 31, 140 (1973).
- (3) A.D. TERESCHCHENKO, G.E. YUZEFOVICH, V.M. VLASENKO, Kin. Catal. 18 (6), 1481 (1977).
- (4) G.E. YUZEFOVICH, R.P. GURA, React. Kinet. Catal. Lett. 6, 175 (1977).
- (5) Y.F. YU YAO, J.T. KUMMER, J. Catal. 46, 388 (1977).
- (6) T.M. YUR'EVA, G.K. BORESKOV, V. Sh. GRUVER, Kin. Catal. 10 (2), 294 (1969).
- (7) T.M. YUR'EVA, G.K. BORESKOV, V. Sh. GRUVER, Kin. Catal. 10 (4), 862 (1969).
- (8) B. MIYA, F. HOSNINO, I. IWASA, J. Catal. 5, 401 (1966).
- (9) J. ESCARD, I. MANTIN, R. SIBUT-PINOTE, Bull. Soc. Chim. Fr. 3403 (1970).
- (10) V.I. SHARKINA, G.I. SALOMATIN, E.A. BOEVSKAYA, Kin. Catal. 19 (6), 1598 (1978).
- (11) V.V. GRIGOR'EV, G.A. DANTSIG, V.S. SOBOLEVSKII, N.F. VORONTSOVA, Kin. Catal. 19 (5), 1352 (1978).
- (12) V.E. OSTROVSKII, A.A. DYATLOV, Kin. Catal. 20 (4), 958 (1979).
- (13) R.G. HERMAN, K. KLIER, G.W. SIMMONS, B.P. FINN, J.B. BULKO, J. Catal. 56-407 (1979).
- (14) O. YU. PRUDNIKOVA, O.V. MAKAROVA; T.M. YUR'EVA, React. Kin. Catal. Lett. 14 (4), 413 (1980).
- (15) H. ADKINS, R. CONNOR, J. Am. Chem. Soc. 53, 1091 (1931).
- (16) J. JENCK, J.E. GERMAIN, J. Chim. Phys. 75, 810 (1978).
- (17) J. JENCK, J.E. GERMAIN, J. Catal. 65, 141 (1980).
- (18) G. SEO, H. CHON, J. Catal. 67, 424 (1981).
- (19) J. HABER, S.A.M. EL. KHATIB, H. PIEKARSKA-JADOWSKA, Bull. Acad. Pol. Sci. 25, 729 (1977).
- (20) J. HABER, H. PIEKARSKA-JADOWSKA, Bull. Acad. Pol. Sci. 26, 975 (1978).

- (21) G. DUFAU, thèse de 3ème cycle, n° 435 (1974) Lille.
- (22) F.S. ADJAKLY, thèse de 3ème cycle (Docteur Ingénieur) n° 184 (1976) Lille.
- (23) D. DEMARCQ, thèse de 3ème cycle, n° 748 (1979) Lille.
- (24) G. WROBEL, thèse d'ETAT, n° 570 (1983) Lille.
- (25) J. ARSENE, M. LENGLET, A. D'HUYSSER, J.P. BONNELLE, Mat. Chem. 6, 19 (1981).
- (26) A. D'HUYSSER, thèse d'ETAT, n° 534 (1982) Lille.
- (27) M. DAAGE, thèse d'ETAT, n° 573 (1983) Lille.
- (28) W.G. SCHINDLER, T.R. Mc GUIRE, L.N. HOWARD, J.S. SMART Phys. Rev. 86, 599 (1952).
- (29) B. FRICOU, thèse d'ETAT (1972) Paris.
- (30) R. KOHLMULLER, J. OMALLY, Bull. Soc. Chim. 11, 4382 (1968).

C H A P I T R E I

GENERALITES SUR LA RESONANCE MAGNETIQUE  
(RMN ET RPE)

---0000000---

## INTRODUCTION

L'étude des phénomènes de résonance magnétique a beaucoup progressé ces dernières années et a notamment permis l'approfondissement de notre connaissance des solides grâce à l'utilisation des techniques spectroscopiques mettant en jeu l'interaction entre un rayonnement (électromagnétique ou onde associée à un microcorpuscule) et le matériau que l'on désire analyser. Nous rappelons dans ce chapitre le principe de la résonance magnétique et les principaux paramètres étudiés.

### I.1. PRINCIPE DE LA RESONANCE MAGNETIQUE RPE ET RMN

Supposons un spin libre placé dans un champ magnétique  $H_0$ . Suivant que ce spin se rapporte à un électron ou à un noyau, on aura affaire respectivement à la spectroscopie de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) ou de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). Le principe de résonance est donc analogue. Dans le cas de l'électron de spin  $S$ , les expressions littérales seront affectées de l'indice "e" et dans le cas d'un noyau de spin  $I$ , elles le seront de l'indice "n".

Au spin  $S$  est associé un moment magnétique  $\mu$  tel que

$$\mu = g \beta S \quad (\text{I } 1a)$$

$\beta$  est le magnéton de Bohr et  $g$  le rapport gyromagnétique. Du fait du champ magnétique  $H_0$ , ce spin subit une interaction que l'on peut décrire par l'hamiltonien  $\mathcal{H}$  tel que :

$$\mathcal{H} = \mu H_0 = g \beta H_0 S \quad (\text{I } 2a)$$

$S$  étant l'opérateur représentant le moment cinétique du spin.

Le développement de  $\mathcal{H}$  dans l'espace à trois dimensions donne:

$$\mathcal{H} = g \beta (H_x S_x + H_y S_y + H_z S_z) \quad (\text{I } 3a)$$

Si l'on prend  $z$  dans la direction du champ magnétique  $H_0$ , les composantes le long de  $x$  et de  $y$  sont nulles et on a :

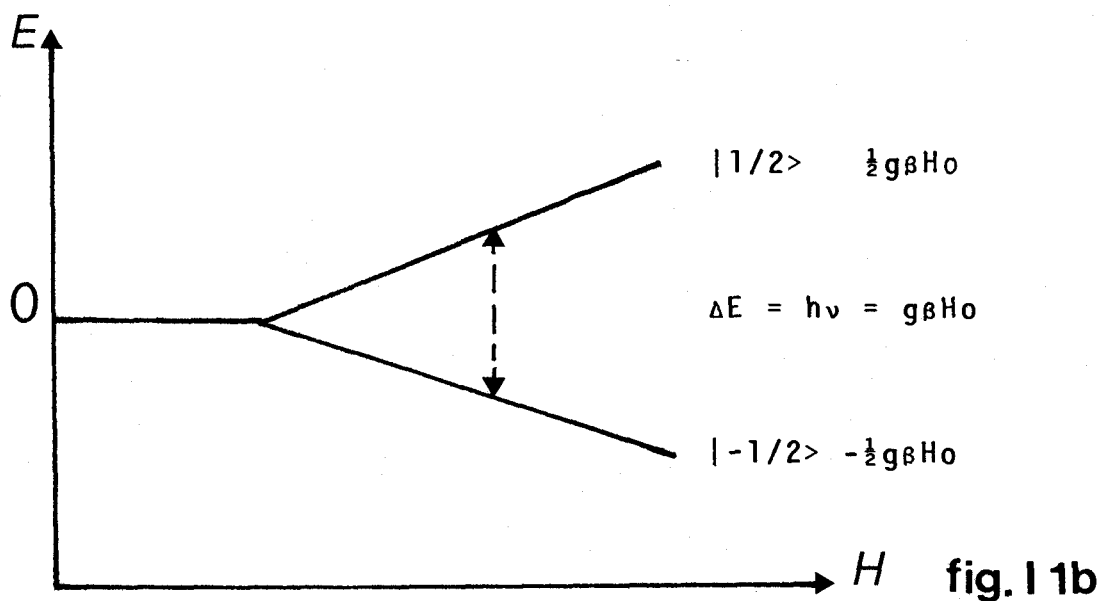
$$\mathcal{H} = g \beta H_0 S_z \quad (\text{I } 4a)$$

Pour un électron ou un noyau de spin  $S$  égal à  $1/2$ , en faisant agir cet hamiltonien sur les fonctions de spin  $|m_s\rangle$  caractérisées par ses deux valeurs propres  $\pm 1/2$ , on obtient :

$$\mathcal{H} |m_s\rangle = \pm \frac{1}{2} g \beta H_0 |m_s\rangle \quad (\text{I } 5a)$$

Le champ magnétique lève la dégénérescence de spin. On obtient deux niveaux dont l'énergie dépend de  $H$  ; c'est l'effet Zeeman électronique ou nucléaire suivant que l'on a affaire à l'électron ou au noyau.

La Résonance Paramagnétique électronique ou Magnétique Nucléaire consiste donc à induire des transitions entre ces deux niveaux, lesquels s'écartent d'autant plus que le champ magnétique  $H_0$  appliqué est grand (fig I 1b).



Selon la règle de Bohr, le quantum d'énergie est  $h\nu = g\beta H$ . Il est faible et de l'ordre du  $\text{cm}^{-1}$  pour la RPE et environ mille fois plus faible dans le cas de la RMN.

La spectroscopie RPE se situe donc dans le domaine des hyperfréquences, les deux domaines les plus utilisés sur les appareils commerciaux

étant (dans le cas de l'atome H) :

- la bande X où  $\nu = 9400 \text{ MHz}$   $\lambda = 3 \text{ cm}$   $H_0 = 3400 \text{ gauss}$
- La bande Q où  $\nu = 35000 \text{ MHz}$   $\lambda = 0,8 \text{ cm}$   $H_0 = 12500 \text{ gauss}$

Quant à la spectroscopie RMN, elle se situe dans le domaine des Radiofréquences avec la possibilité de travailler dans plusieurs gammes de fréquence comprises entre 2 et 500 MHz.

## I.2. PRINCIPAUX PARAMETRES ETUDIES EN RESONANCE MAGNETIQUE

L'interprétation des spectres de résonance, souvent délicate, nécessite la connaissance de paramètres tels que le facteur g, la largeur et la forme des raies, la nature des interactions magnétiques qui interviennent.

### I.2.1. FACTEUR g - DEFINITION THEORIQUE (1)

Il faut remonter aux moments orbitaux de l'électron pour caractériser le facteur g.

Dans le modèle classique, un électron par exemple qui se déplace sur une orbite circulaire est équivalent à un courant  $i$  qui engendre un moment orbital  $\vec{\mu} = i\vec{A}$  ou  $\vec{A}$  est un vecteur porté par la normale au plan de l'orbite.

Du fait de sa rotation sur l'orbite, cet électron possède aussi un moment cinétique orbital  $\vec{L} = \vec{r} \wedge m\vec{v}$  de module égal à  $2\pi m r^2 \omega$   $m$  et  $\omega$  sont respectivement la masse et la fréquence de rotation de l'électron.

$r$  est le rayon de l'orbite.

Le rapport de ces 2 moments est une constante  $\gamma_L$  que l'on appelle rapport gyromagnétique

$$\gamma_L = \frac{\vec{\mu}}{\vec{L}} = -\frac{e}{2mc} \quad (\text{I } 6 \text{ a})$$

Le moment cinétique étant quantifié

$$L = m_L \hbar \quad \mu = -\frac{e\hbar}{2mc} m_L = \beta m_L \quad (\text{I } 7 \text{ a})$$

On obtient ainsi l'expression littérale du magnéton de Bohr  $\beta$ .



De plus, l'électron possédant un moment cinétique intrinsèque  $\vec{S}$  appelé spin, il est lié au moment magnétique  $\vec{\mu}_e$  par le rapport  $\vec{\gamma}_e$  tel que  $\vec{\mu}_e = \gamma_e \vec{S}$ . Dirac a montré l'égalité  $\vec{\mu}_e = \frac{ge}{2mc} \vec{S}$  où  $g = 2,0028$  pour un électron libre. Comme  $S$  est quantifié, on a  $S = m_f \hbar$

$$\text{d'où } \mu_e = - \frac{ge}{2mc} m_f \neq 2\beta m_f \quad (\text{I } 8a)$$

sachant que pour l'électron  $m_f = 1/2$ , on a  $\mu_e = \beta$  à partir de l'expression I 8a.

Le magnéton de Bohr est ainsi le moment magnétique intrinsèque lié à l'électron libre et le facteur  $g$  est égal au rapport de ce moment magnétique intrinsèque de l'électron à son moment cinétique.

Dans le cadre du couplage spin-orbite, dit de Russel-Saunders qui a lieu en particulier pour les atomes légers, les deux moments cinétiques peuvent se coupler et donner un nouveau moment cinétique  $J = \vec{L} + \vec{S}$  auquel correspond le nombre quantique interne  $J$ . En réalité, au moment cinétique  $J$  correspond un moment magnétique résultant  $\vec{M}_J$ ; on peut alors, comme précédemment, définir un facteur  $g_L$  qui est alors appelé facteur de Landé.

$$g_L = \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} + 1 \quad (\text{I } 9a)$$

Le facteur  $g_L$  caractérise l'interaction de l'édifice électronique avec un champ magnétique dans le cas d'un atome isolé. En réalité, l'atome n'est jamais isolé; l'électron peut subir l'influence des atomes voisins et se trouve ainsi exposé à des champs électrostatiques dont la résultante constitue le champ cristallin. Ce champ brise plus ou moins le couplage  $\vec{L}, \vec{S}$  (caractère dirigé des liaisons chimiques). En fait, le champ électrostatique peut agir sur  $\vec{L}$  sans aucune influence sur  $\vec{S}$ .

Suivant l'intensité du champ cristallin, 3 cas peuvent se produire :

- champ cristallin fort :  $\vec{L}$  est complètement bloqué et seul  $\vec{S}$  peut s'orienter dans un champ magnétique.  $J$  n'a plus de signification:  $g \neq g_{\text{électron libre}} = g_e$

- Champ cristallin faible :  $\hat{L}$  n'est plus bloqué et le couplage  $\hat{L}, \hat{S}$  peut s'effectuer :  $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$  et  $g \neq g_L$

- champ cristallin ni fort ni faible : le facteur  $g_L$  perd sa signification de couplage et est remplacé par le facteur spectroscopique ; on l'appelle alors simplement "facteur g". C'est le cas le plus courant.  $\hat{L}$  est partiellement bloqué. La théorie des perturbations en mécanique quantique permet de calculer ce facteur g à partir de l'énergie de couplage spin-orbite. g est donc un facteur semi-expérimental contrairement au facteur  $g_L$  qui peut être calculé théoriquement à partir de L et S pour les atomes qui obéissent au couplage de Russel-Saunders. Dans le cas des ions de métaux de transition, g peut souvent être calculé théoriquement (2). Pour un électron non apparié dans une orbitale d non dégénérée, les valeurs de g le long des directions x, y et z sont données par l'expression

$$g = g_e - \frac{n\lambda}{\Delta} \quad (I 10a)$$

n le nombre d'états excités de l'ion où  $\Delta$  est la séparation en énergie entre le niveau fondamental contenant l'électron célibataire et le premier niveau excité.

Suivant le signe de  $\lambda$ , g sera inférieur ou supérieur à  $g_e$ .

Ainsi, un mélange avec un état excité vacant conduira à  $g < g_e$  car  $\lambda > 0$ . C'est le cas de l'ion  $Cr^{3+}$  dans le "chromite de cuivre".

Un mélange avec un état excité rempli conduira à  $g > g_e$  car  $\lambda < 0$  et ce sera le cas de l'ion  $Cu^{2+}$  dans les chromites de cuivre.

### I.2.2. FACTEUR g - DETERMINATION EXPERIMENTALE

Le facteur g est déterminé par le Résonance Paramagnétique Electronique où généralement, on travaille à fréquence  $\nu$  fixe. On fait ensuite varier le champ magnétique jusqu'à observer la résonance pour un champ magnétique  $H_c$  d'où l'on pourra tirer le facteur g par la relation de Bohr

$$h \nu = g \beta H_c$$

Si  $\nu$  est exprimée en MHz et  $H_0$  en gauss,  $\frac{h}{\beta} = 0,7145$  et l'on pourra écrire  $g_c = \frac{0,7145 \times \nu}{H_c}$

En réalité, expérimentalement, le facteur  $g$  de l'échantillon est déterminé par rapport à un référence. Dans notre cas, nous disposons d'un échantillon de référence qui est de la suie déposé sur du KCl - appelé "strong Pitch" et dont le facteur  $g_c$  est égal à 2,0028.

En fait, la fréquence du klystron varie légèrement avec les réglages, aussi l'utilisation d'une cavité double est-elle plus appropriée quant à une détermination précise du facteur  $g$ . Les deux signaux (référence et échantillon) sont ainsi enregistrés à la même fréquence  $\nu$ , ce que ne permet pas rigoureusement une cavité simple. Dès lors, nous pouvons écrire :

$$h \nu = g_i \beta H_i = g_c \beta H_c \Rightarrow g_i = \frac{g_c H_c}{H_i} \quad (I \ 11a)$$

### I.2.3. FORME ET LARGEUR DES RAIES - ASPECT DYNAMIQUE

La forme et la largeur des raies donnent des informations importantes sur la nature des interactions observées dans les solides en RMN et RPE. Toute modification de la forme et de la largeur de raie est liée à des mouvements électroniques, atomiques ou moléculaires ainsi qu'aux interactions dipolaires et d'échanges. Les phénomènes observés dépendront donc de la rapidité du mouvement étudié et caractérisé par une fréquence d'échange  $\omega_e$  ou un temps de corrélation  $\tau_c$ . Un mouvement pouvant être lent ou rapide, la notion de vitesse dépendra de la spectroscopie utilisée. Un mouvement considéré comme rapide en RMN pourra être lent, voire immobile en RPE car le temps caractéristique d'observation en RMN est de l'ordre de  $10^{-8}$ s tandis qu'il est de  $10^{-10}$ s en RPE.

Généralement, une raie de forme gaussienne indique qu'on a plutôt affaire aux interactions dipolaires alors qu'une raie lorentzienne privilégie les interactions d'échange. De même, les échanges entre ions identiques conduiront au rétrécissement d'une raie qui sera donc plutôt lorentzienne tandis que les échanges entre des ions différents conduiront à un élargissement et la forme sera plutôt gaussienne.

### I.2.4. LES INTERACTIONS EN RESONANCE MAGNETIQUE

La plupart des centres paramagnétiques dans les composés solides observables en Résonance magnétique du fait de leur distribution périodique dans le réseau cristallin, ne peuvent être considérés comme individuels. Ce sont des centres le plus souvent assez proches les uns des autres pour que s'établissent des interactions dipolaires et surtout d'échange. Dès lors, avec les spins électroniques, il peut apparaître des phénomènes d'ordre magnétique que sont le superparamagnétisme, le ferromagnétisme, le ferrimagnétisme et l'antiferromagnétisme. Les ions ne peuvent donc plus être considérés comme libres. La complexité de l'étude des phénomènes font que les travaux théoriques en résonance magnétique dans ces domaines ont porté sur un petit nombre de centres paramagnétiques.

#### I.2.41. Interactions d'échange (3)

L'interaction d'échange électronique joue un rôle très important dans les solides que nous étudions. C'est généralement l'interaction la plus importante. Elle a fait l'objet de nombreux travaux dont notamment ceux de ANDERSON et WEISS (4).

Dans les matériaux isolants par exemple, l'interaction d'échange ne résulte pas uniquement du recouvrement direct des fonctions d'onde électronique mais est aussi due au superéchange qui fait intervenir les orbitales des ligandes qui entourent les centres magnétiques.

Supposons deux ions  $i$  et  $j$  porteurs chacun d'un spin  $1/2$  et auxquels sont associées les fonctions d'onde  $\phi_i$  et  $\phi_j$ . L'état fondamental du système aura la configuration  $\phi_i \phi_j$  où un état 1 correspondra par exemple aux spins antiparallèles et un état 2 aux spins parallèles. Si on excite le système, on aura un état excité 3 dans lequel l'atome  $i$  par exemple sera porteur de deux spins nécessairement antiparallèles et dont l'énergie  $W$  sera située au dessus des états 1 et 2. ANDERSON démontre que l'interaction d'échange, sous l'effet d'un mélange au second ordre, entre les états 1 et 3, abaisse le niveau de 1 par rapport à celui de 2 d'une quantité  $\frac{b^2}{W}$ . Le terme  $b$  appelé intégrale de transfert est l'élément de matrice  $\langle 1 | \mathcal{H} | 3 \rangle$ , étant l'hamiltonien monoélectronique. Ce terme  $b$  est d'autant plus important que le recouvrement direct ou par superéchange entre les orbitales est grand.

La différence d'énergie entre les états 1 et 2 peut être exprimée sous forme d'un hamiltonien d'échange entre les spins  $S_i$  et  $S_j$ . Ainsi, pour une interaction d'échange isotrope et dans le cas particulier d'un tenseur sphérique  $J_{i,j}$ , l'hamiltonien peut s'écrire

$$\mathcal{H} = J_{i,j} \xi_i \xi_j$$

où  $\xi_i$  et  $\xi_j$  sont des opérateurs de spins.

De manière plus précise, ANDERSON et WEISS (4) ont décrit théoriquement en RPE, la relation liant la largeur de la raie ( $L_{pp}$ ) aux interactions dipolaires et d'échange :

$$L_{pp} \sim \frac{H_p^2}{J} \sim \frac{Z}{J} \quad (\text{I } 12a)$$

avec

$$J = \frac{3k\theta'}{2ZS(S+1)}$$

$H_p^2$  = carré moyen du champ magnétique dipolaire entre les spins électroniques

$J$  = intégrale d'échange entre les ions

$Z$  = concentration des plus proches voisins paramagnétiques de l'ion

$\theta'$  = constante de Weiss

$S$  = spin de l'électron

#### I.2.42. Interactions dipolaires

Outre le champ magnétique externe appliqué  $H_0$ , le champ magnétique agissant sur un noyau  $i$  est, en général, dû à l'interaction du dipôle nucléaire avec les autres dipôles nucléaires  $k$  du solide considéré. Il faut donc évaluer la contribution  $h_{ik}$  du noyau  $k$  au champ agissant sur  $i$  et parallèle à  $H_0$ . En appelant  $r_{ik}$  la distance entre  $i$  et  $k$  et  $\theta_{ik}$  l'angle entre le secteur  $r_{ik}$  et  $H_0$  (fig. I 2b), on peut écrire

$$h_{ik} = \frac{1}{r_{ik}^3} \mu_k (3 \cos^2 \theta_{ik} - 1) \quad (\text{I } 13a)$$

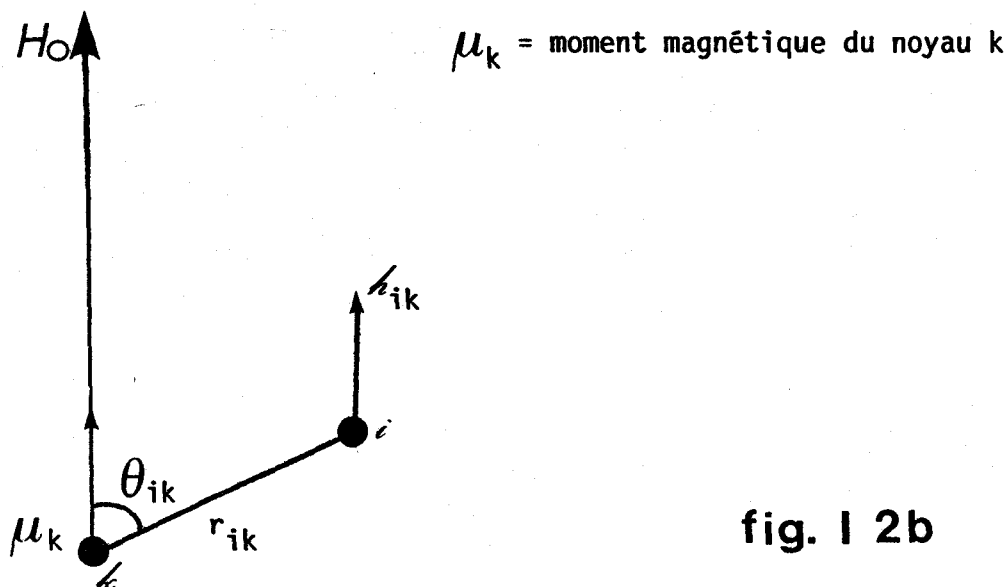


fig. I 2b

Dans le cas du proton, les deux orientations possibles du dipôle dans le champ magnétique sont introduites par le signe + ou -. L'interaction dipolaire est donc due au champ magnétique créé au niveau d'un noyau par les spins environnants. Ce champ varie d'un noyau à l'autre en amplitude et direction mais a une valeur moyenne  $H$  (entre 1 et 10 gauss) très inférieure à celui du champ appliqué  $H_0$  (plusieurs Kg). Il en résulte que la largeur de la raie de résonance a grossièrement la valeur de  $H$ . Ce champ local couple fortement les spins entre eux alors que les interactions avec le réseau sont comparativement plus faibles. Les conditions de Bloch ne sont pas toutes remplies et ne sont donc plus applicables. Les formes de raies obtenues seront donc plutôt gaussiennes que lorentziennes.

### I.3. LARGEUR DE LA RAIE DE RESONANCE ET SECOND MOMENT

L'une des premières applications de la technique RMN dans le champ de l'état solide a été faite par PURCELL et Coll.(5) qui ont mesuré la dépendance angulaire de la largeur de raie dans le  $\text{CaF}_2$  (monocristallin). cette méthode a été ultérieurement utilisée pour étudier la position des protons dans les hydrures cristallins surtout dans les systèmes simples de 2 à 3 protons (6,7).

Une importante contribution dans l'interprétation des résultats de résonance magnétique a été apportée par VAN VLECK (8) qui a introduit

la notion de "second moment" ou calcul du "carré moyen" de la largeur de raie de résonance. VAN VLECK donne ainsi le lien qui existe entre le second moment et l'interaction magnétique entre les noyaux, fonction des distances internucléaires et des angles de liaison. Expérimentalement, la formule donnant le second moment a été vérifiée par PAKE et PURCELL (9) dans le cas d'un cristal ayant une seule espèce de noyau magnétique et par PAKE (6) dans le cas où il y en a plusieurs.

### I.3.1. SECOND MOMENT - CALCUL THEORIQUE

La largeur d'une raie de résonance étant due au fait que tous les noyaux de l'échantillon ne sont pas soumis au même champ magnétique, le champ local agissant sur le ième noyau d'un cristal ayant une orientation  $\theta$  avec le champ magnétique externe  $H_0$  est donné par :

$$H_i = H_0 + \sum_k h_{ik} \quad (I\ 14a)$$

Le second moment de la raie sera la somme du carré des déviations de  $H_i$  pour chaque noyau par rapport à la moyenne  $m = \langle H_i \rangle$ . Ainsi, on peut écrire :

$$M_2 = \langle (H-m)^2 \rangle = \langle H^2 \rangle - m^2 = \frac{1}{N} \sum_{i,k} \bar{\mu}_k^2 r_{ik}^{-6} (3 \cos^2 \theta_{ik} - 1)^2 \quad (I\ 15a)$$

avec 
$$m = H_0 + \frac{1}{N} \sum_i \sum_k h_{ik}$$

$\langle H^2 \rangle$  : valeur moyenne du carré de la distribution du champ de résonance.

$\bar{\mu}_k$  : moment magnétique

$I$  : nombre de spin du noyau

### I.3.2. SECOND MOMENT - CALCUL EXPERIMENTAL

On fait des relevés point par point de la courbe expérimentale et par diverses méthodes classiques d'interpolation, on calcul l'expression normalisée du second moment  $M_2$ .

$$M_2 = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 f(x) dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) dx} \quad \text{en gauss}^2 \quad (I\ 16a)$$

où  $x = H - H_0$  et  $f(x)$  est la courbe d'absorption.

Dans notre cas, c'est la courbe dérivée qui est enregistrée ; en faisant donc une intégration par parties, on aboutit à l'expression :

$$M_2 = \frac{1}{3} \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} x^3 f'(x) dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} x f'(x) dx} \quad (\text{I } 17a)$$

où  $f'(x)$  est la courbe dérivée de  $f(x)$ .

Le quatrième moment  $M_4$  se calcule de manière analogue. Le rapport  $M_4/M_2$  permet d'obtenir des informations sur la forme et la nature de la courbe d'absorption. Un programme permettant d'obtenir directement  $M_2$  et  $M_4$  par ordinateur a été mis au point.

### I.3.3. RELATIONS SIMPLIFIÉES ENTRE SECOND MOMENT ET LARGEUR DE RAIE

Considérons les deux formes typiques d'une courbe d'absorption  $f(x)$  : une gaussienne et une lorentzienne.

La courbe de Gauss est représentée par la fonction normalisée

$$f(x) = \frac{1}{\alpha \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2\alpha^2}} \quad (\text{I } 18a)$$

à partir de laquelle on trouve :

$$M_2 = \alpha^2 ; M_4 = 3\alpha^4 \quad \text{et} \quad M_{2n} = 1,3,5,\dots(2n-1)\alpha^{2n}$$

Ces valeurs sont reliées respectivement à la largeur à mi-hauteur  $\Delta H_{1/2}$  de la raie d'absorption et à la distance de pic à pic  $\Delta H_{pp}$  de la raie dérivée. On trouve :

$$\Delta H_{1/2} = \alpha \sqrt{8 \ln 2} \quad \text{soit} \quad M_2 = \frac{\Delta H_{1/2}^2}{8 \ln 2} \quad (\text{I } 19a)$$

$$\Delta H_{pp} = 2\alpha \quad \text{soit} \quad M_2 = \frac{\Delta H_{pp}^2}{4} \quad (\text{I } 20 a)$$

Quant à la courbe de Lorentz, son expression analytique



s'écrit :

$$f(x) = \frac{\delta}{\pi} x \frac{1}{\delta^2 + x^2} \quad (\text{I } 21a)$$

ou  $\delta$  est la demi-largeur à mi-hauteur.

Les moments d'une telle courbe ne sont pas définis car les intégrales correspondants divergent. On utilisera l'approximation consistant à décrire la courbe dans un intervalle  $|H - H_0| < \eta$  avec  $\eta \gg 2\delta$  et on supposera qu'elle est nulle ailleurs car noyée dans le bruit.

En négligeant les termes de l'ordre de  $\frac{\delta}{\eta}$ , on a :

$$M_2 = \frac{2\eta\delta}{\pi} \quad M_4 = \frac{2\eta^3\delta}{3\pi}$$

avec cette fois-ci les relations suivantes :

$$\Delta H_{1/2} = 2\delta \quad \text{soit} \quad M_2 = \frac{\eta \Delta H_{1/2}}{\pi} \quad (\text{I } 22a)$$

$$\Delta H_{pp} = \frac{2\delta}{\sqrt{3}} \quad \text{soit} \quad M_2 = \frac{\eta\sqrt{3}}{\pi} \Delta H_{pp} \quad (\text{I } 23a)$$

Il ressort que suivant l'environnement du proton étudié, les largeurs de raies et les seconds moments seront exploités différemment. Nous allons alors considérer successivement le cas des solides diamagnétiques puis paramagnétiques avant d'aborder l'étude des "chromites de cuivre".

#### I.4. SOLIDES DIAMAGNETIQUES

L'alumine et ses dérivés ont été les solides les plus étudiés en RMN et les informations obtenues ont permis de mieux connaître l'environnement des protons contenus dans ces solides. Ainsi, de nombreux auteurs (10,11) se sont intéressés à la gibbsite partiellement deshydratée et ont montré l'existence de plusieurs types de protons. Ils ont observé dans la plupart des cas sur les composés étudiés, un spectre composé de 2 raies dont l'une étroite  $S_e$ , de largeur  $\Delta H_e = 0,3g$  et l'autre large  $S_L$  de largeur  $\Delta H_L = 5$  gauss. Ce spectre composé de 2 raies de

largeurs différentes indique qu'ils ont eu affaire à deux populations de protons dont l'échange est lent par rapport au temps caractéristique RMN. En effet, si l'échange avait été rapide entre les deux espèces nous aurions eu affaire à un phénomène de coalescence. KAZANSKY et HALL (12) ont montré dans ce cas, qu'une résonance moyenne est observée dont la largeur des raies et la position sont décrites comme suit :

$$\Delta H_m = N_L \Delta H_L + N_e \Delta H_e \quad (I\ 24a)$$

$$\delta_m = N_L \delta_{\Delta H_L} + N_e \delta_{\Delta H_e} \quad (I\ 25a)$$

$N_L$  et  $N_e$  sont les contributions respectives des signaux larges et étroits.

$\delta$  le déplacement chimique.

R.M. PEARSON (13) explique, en présentant un spectre composé de 2 raies observées sur l'alumine de transition, que si l'échantillon contient deux espèces différentes de protons, c'est que la vitesse d'échange entre ces deux types de protons est plus lente que la largeur de raie exprimée en cycles par seconde (cps ou Hz). Dans le cas de l'alumine de transition, ceci s'élève à environ  $10^4$  Hz (2,35 gauss environ). Les sites des protons dans ce cas peuvent donc être divisés en deux populations très différentes. Les protons de types " $\alpha$ " chimiquement liés au réseau d'oxyde par des atomes d'oxygène, et les protons de types " $\beta$ " des molécules d'eau physisorbées. Les protons de chaque type s'échangent entre eux (plus lentement toutefois pour  $\alpha$  que pour  $\beta$ ) mais un échange beaucoup plus lent existe entre les protons des groupes  $\alpha$  et  $\beta$ . L'échange plus rapide des protons d'un même groupe donne un spectre RMN dont la raie est représentative des protons de ce groupe. La largeur de ces raies peut être quantitativement interprétée en introduisant le concept du temps de corrélation  $\tau_c$  qui donne une idée précise de la dynamique des protons. (Le temps de corrélation de rotation est le temps au bout duquel un proton tourne d'un angle de 1 radian et le temps de corrélation de translation est le temps au bout duquel il bouge d'une distance comparable à ses dimensions). Si la mobilité dans le système est assez grande, seul le champ local moyen sera vu par un spin donné. La largeur de raie sera faible. ABRAGHAM (14) a montré que le rétrécissement de la raie

intervient quand le produit de la largeur de raie du réseau rigide par le temps de corrélation devient petit ; ainsi,  $(\Delta H_L^2)^{1/2} \tau_C \ll 1$  où  $\Delta H_L^2$  est le second moment du réseau rigide exprimé en hertz.

### I.5. SOLIDES PARAMAGNETIQUES

Beaucoup plus rares sont les études qui ont été effectuées en RMN large bande sur des solides fortement paramagnétiques ; elles ont montré que la présence d'ions paramagnétiques a une grande influence sur la forme de la raie (15). En effet, le moment magnétique de l'ion paramagnétique est approximativement 1000 fois celui du noyau. Le champ local autour d'un dipôle magnétique croît en fonction de l'inverse de la distance au cube. Si la concentration des ions est assez élevée, on peut supposer que la forme de la raie est principalement déterminée par le champ du dipôle des ions paramagnétiques et non par l'interaction internucléaire. On peut ainsi craindre que la méthode RMN soit inefficace dans des cas tels que ceux des cristaux paramagnétiques où la raie sera élargie de plusieurs centaines de gauss. Pourtant, si on essaie de trouver la résonance des protons du cristal - eau dans  $N_i SO_4 \cdot 7H_2O$  (16), on observe à température ambiante une raie d'absorption de forme aussi normale que si le  $N_i$  n'était pas paramagnétique.

Pour comprendre cet état de chose, il faut considérer que le changement des spins électroniques de l'état parallèle à l'état antiparallèle est très rapide. La durée de vie des états électroniques est donc très courte, comparée à la période de Larmor du proton. Le moment magnétique effectif est ainsi réduit d'un facteur  $\mu H / 3KT$ , lequel, pour un magnéon de Bohr, dans un champ de 5000 gauss, à température ambiante, est de l'ordre de  $310^{-4}$ . En conséquence, le moment magnétique effectif de l'ion paramagnétique sera de l'ordre de quelques magnétons nucléaires et son influence sera comparable à l'élargissement par les dipôles nucléaires.

### I.6. SECOND MOMENT ET POSITION DES RAIES DANS LES SOLIDES PARAMAGNETIQUES

Ainsi, dans les solides paramagnétiques bien que les raies

soient observables, leurs largeurs et leur position dépendront beaucoup du champ magnétique appliqué et les formules du second moment ne pourront plus être utilisées aussi simplement.

Le second moment  $M_2$  d'une raie de résonance autour de sa valeur moyenne "m" est encore donné par l'expression :

$$M_2 = \langle (H-m)^2 \rangle = \langle H^2 \rangle - m^2$$

Pour un cristal paramagnétique, m dépend de son orientation dans le champ appliqué et pour une orientation donnée, le moment statique de l'électron conduit à un glissement chimique de la raie de résonance. L'expression de  $M_2$  ne sera plus alors celle décrite par VAN VLECK (8) pour l'interaction des seuls dipôles nucléaires. Pour calculer la contribution paramagnétique à  $M_2$ , on a besoin d'une expression pour la résonance moyenne. MAC CONNELL et ROBERSON (17) ont décrit une expression générale pour les glissements chimiques de champ magnétique nucléaire d'origine purement dipolaire dans les molécules paramagnétiques. En étendant leur résultat pour inclure les effets des ions paramagnétiques dans un réseau cristallin d'une part, et ceux des interactions de contact d'autre part, on a une valeur moyenne de m égale à :

$$m = H_0 - (g_{\parallel}^2 \cos^2 \alpha + g_{\perp}^2 \sin^2 \alpha) c \left( \frac{H_0}{T+\theta} \right) \sum_j A_{ij} - c \left( \frac{H_0}{T+\theta} \right) \sum_j r_{ij}^{-3} \\ [g_{\parallel}^2 \cos^2 \alpha (\cos^2 \chi_{ij} - 1) + g_{\perp}^2 \sin^2 \alpha (3 \sin^2 \chi_{ij} \cos^2 \phi_{ij} - 1) \\ + \frac{3}{4} (g_{\parallel}^2 + g_{\perp}^2) \sin 2\alpha \sin 2\chi_{ij} \cos \phi_{ij}] \quad (I 26a)$$

$H_0$  = champ magnétique appliqué suivant oz

$c = |\beta|^2 S(S+1) (3k)^{-1}$  avec  $\begin{cases} \beta = \text{magnéton de Bohr} \\ S = \text{spin du noyau} \\ k = \text{constante de Boltzman} \end{cases}$

$A_{ij}$  = constante de couplage du terme de contact isotrope

$g_{\parallel}$  et  $g_{\perp}$  = composantes parallèle et perpendiculaire du tenseur électro-  
nique g suivant les axes de la figure.

$r_{ij}$  = distance entre les points  $i$  et  $j$  du vecteur faisant un angle  $\chi_{ij}$  avec l'axe du cristal

$\phi_{ij}$  = désigne l'angle polaire du champ appliqué relatif à l'axe du cristal

Les 1er et 2ème termes de l'expression (I 26a) représentent respectivement les interactions de contact et dipolaire.

Dans le cas d'une poudre, la valeur moyenne de résonance  $m_p$  sera obtenue en moyennant toutes les orientations, ce qui donne :

$$m_p = \langle m \rangle_{\alpha \phi} = H_0 - \frac{c}{3} \left( \frac{H_0}{T+\theta} \right) [(g_{\parallel}^2 + 2g_{\perp}^2)A + (g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2)B] \quad (\text{I } 27a)$$

$$\text{où } A = \sum_j A_{ij} \quad \text{et} \quad B = \sum_j r_{ij}^{-3} (3\cos^2 \chi_{ij} - 1)$$

Cette valeur de  $m_p$  est alors introduite dans l'expression du second moment  $M_2$  pour la poudre.

$$M_2 = \langle \langle H^2 \rangle \rangle_{\alpha \phi} - \langle m \rangle_{\alpha \phi}^2$$

qui devient :

$$M_2 = M_2^0 + \frac{c^2}{45} \left( \frac{H_0}{T+\theta} \right)^2 [2(g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2)A + (2g_{\parallel}^2 + g_{\perp}^2)B]^2 \quad (\text{I } 28a)$$

$M_2^0$  est l'expression de VAN VLECK pour le second moment de la poudre résultant de l'interaction des seuls dipôles nucléaires.

Les résultats exprimés en (I 27a) et (I 28a) montrent que  $m_p$  et  $M_2$  varient linéairement avec  $H_0/(T+\theta)$  et  $[H_0/(T+\theta)]^2$  respectivement et que dans ce dernier cas, le champ nul est simplement l'expression de VAN VLECK pour le second moment en absence d'électrons paramagnétiques. Ainsi, dans les expériences RMN effectuées dans des matrices paramagnétiques, il est possible théoriquement de séparer les interactions dipolaires de l'électron paramagnétique et les interactions nucléaires dipolaires.

Les 2ème et 3ème termes de l'expression (I 27a) représentent respectivement les glissements chimiques de contact isotrope et de pseudocontact. Le glissement chimique de pseudocontact résulte des interactions dipolaires, et disparaît quand  $g_{\parallel} = g_{\perp}$ . Dans le cas de nos "chromites

de cuivre", le facteur  $g$  des ions  $Cr^{3+}$  est parfaitement isotrope et égal à 1,98. Nous sommes donc dans le cas où  $g_{\parallel} = g_{\perp}$ . Le glissement chimique de la valeur moyenne de la résonance est donc aussi une mesure de la grandeur de l'interaction de contact isotrope. Dans ce cas, le glissement chimique  $\delta = m_p - H_0$  peut prendre une forme simplifiée dans son expression et nous pouvons écrire :

$$\delta = -3,07 A \frac{H_0}{T + \theta} \quad (I \ 29a)$$

$H_0$  = 3700 gauss à 16 MHz

$\theta$  = température de Curie de l'échantillon

$T$  = température en degré Kelvin

$A$  = facteur dépendant de l'arrangement des atomes

Nous trouvons pour  $A$  la valeur de  $0,05 \text{ \AA}^{-3}$ , ce qui est comparable à la valeur trouvée pour  $HCrO_2$  (15) et qui est égale à  $0,06 \text{ \AA}^{-3}$ .

Dans ces conditions, où  $g_{\parallel} = g_{\perp}$ , il faut noter inversement que la contribution de contact à  $M_2$  dans l'expression (I 28a) disparaît et la pente de la droite  $M_2 = f(\nu_0^2)$  devient ici une mesure de la seule interaction dipolaire.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) M. CHE, J. VEDRINE et C. NACCACHE "Le facteur g de l'électron" J. Chimie Physique 66, n° 3, 579-594 (1969)
- (2) D. GOURIER "Origine du facteur g en RPE" Séminaire de la Chimie du Solide, GALERNE (1978).
- (3) J. DARRIET "Interactions magnétiques - RPE des clusters" Séminaire de la Chimie du Solide - Résonance Magnétique GALERNE (1978).
- (4) P.W. ANDERSON, P.R. WEISS, Rev. Mod. Phys. 25, p. 269 (1953).
- (5) E.M. PURCELL, N. BLOEMBERGEN and R.V. POUND, Phys. Rev. 70, 988, (1946) (L).
- (6) G.E. PAKE, J. Chem. Phys. 16, 327-336 (1948).
- (7) E.R. ANDREW and R. BERSOHN, J. Chem. Phys. 18, 159-161 (1950).
- (8) J.H. VAN VLECK, Phys. Rev. 74, 1168-1183 (1948).
- (9) G.E. PAKE and E.M. PURCELL, Phys. Rev. 74, 1184-1188
- (10) T. SAITO and T. HAGEWARA, Bull. Chem. Soc. Jap. 33, 1463 (1960).
- (11) R.M. PEARSON, J. Catal. 23, 388-394 (1971).
- (12) C.L. KIBBY, V.Yu. BOROVKOV, J.B. KAZANSKY and HALL, J. Catal. 46, 275-278 (1977).
- (13) R.M. PEARSON, J. Catal. 46, 279-288 (1977).
- (14) A. ABRAGHAM, "Principles of Nuclear Magnetism" Oxford Press, London (1961).
- (15) James A. IBERS, C.H. HOLM and C.R. ADAMS, Phys. Rev. Vol 121 n° 6, 1620-1629 (1961).
- (16) D.J. KROON, Philips Res-Repts, 15, 501-583 (1960).
- (17) Mac CONNELL and ROBERSON

C H A P I T R E   I I

ANALYSES QUANTITATIVES RMN ET RPE

---0000000---



## II.1. DOSAGE DES DIFFERENTS TYPES D'HYDROGENE EN RMN DANS LES "CHROMITES DE CUIVRE"

### II.1.1. CHOIX DE LA REFERENCE

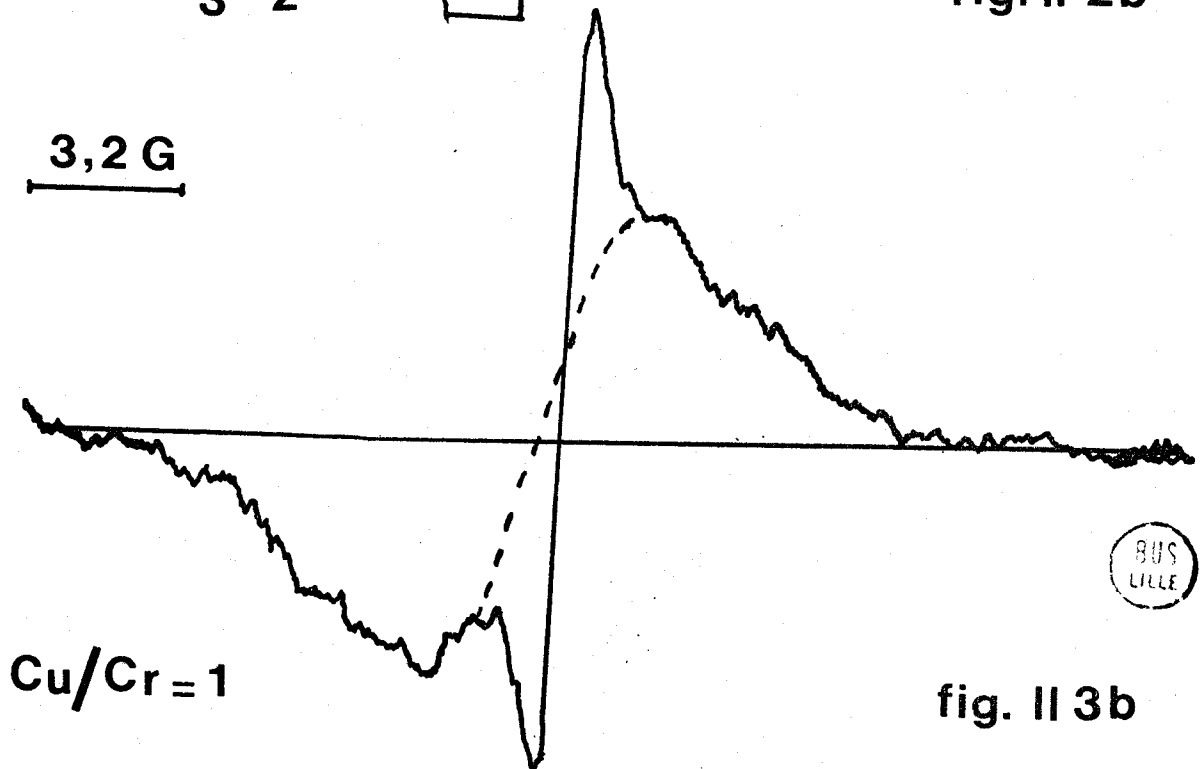
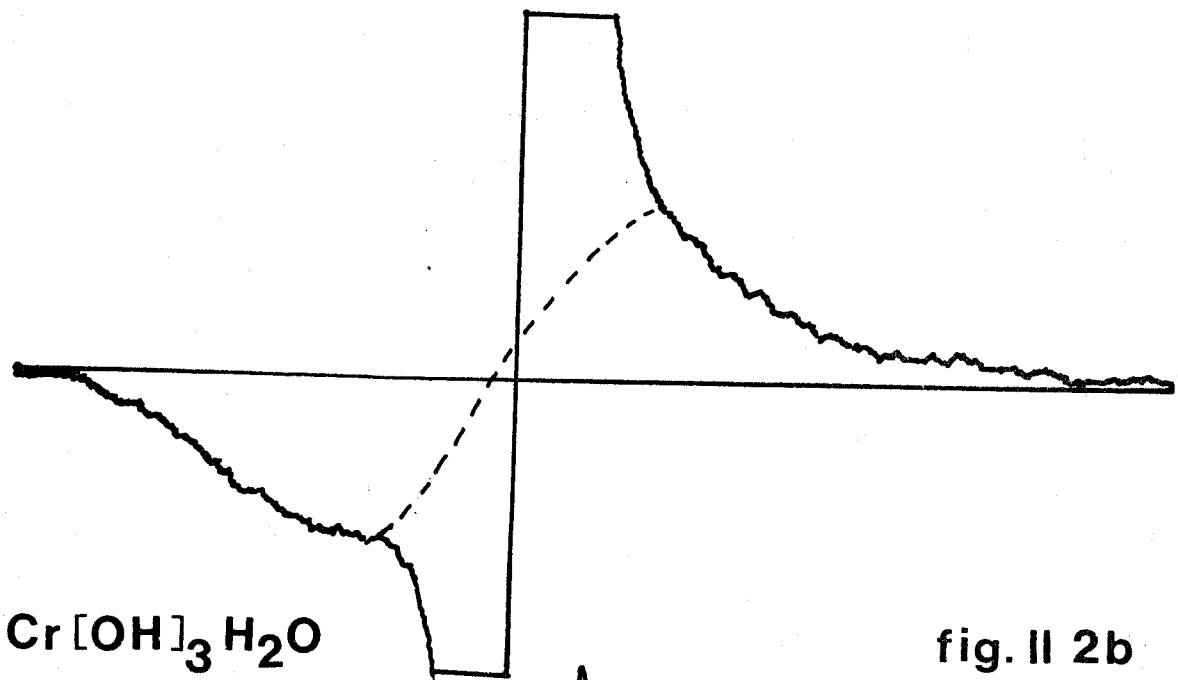
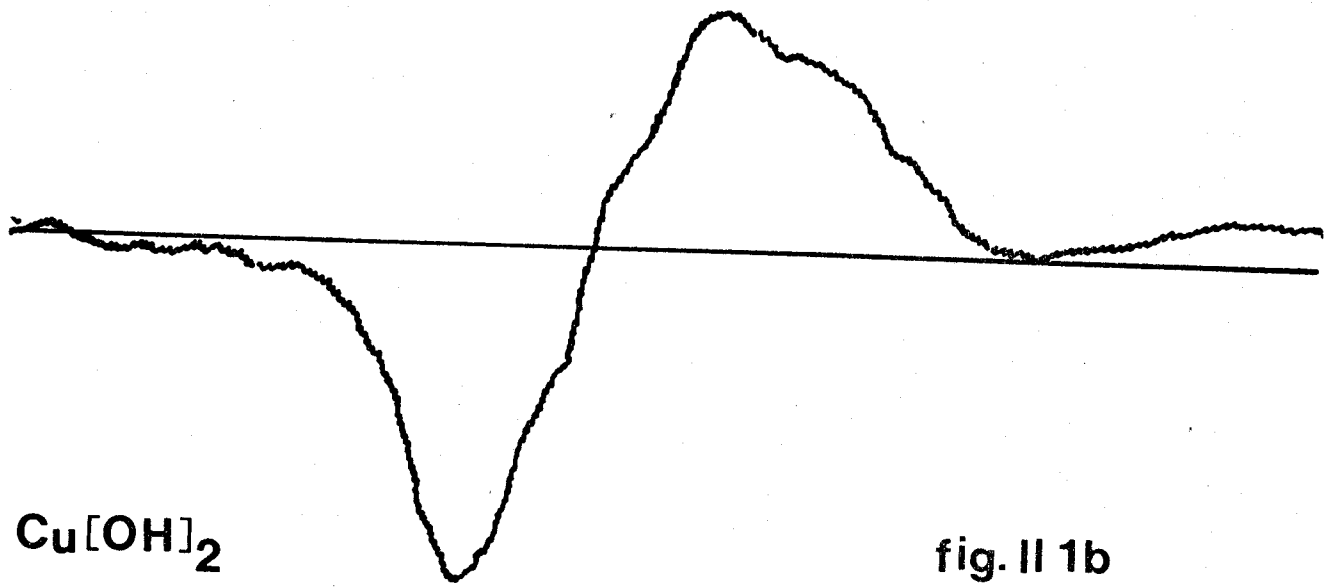
Les raies larges  $S_L$  et étroites  $S_e$  observées dans les "chromites de cuivre" ne sont pas rigoureusement gaussiennes ou lorentziennes. Les formules théoriques de Gauss et de Lorentz permettant l'évaluation quantitative des raies à partir de  $\Delta H_{pp}$  et  $H_{pp}$  (1)\* ne sont donc que très approchées. Nous avons alors utilisé une méthode de déconvolution et de calcul qui donne des résultats avec une précision meilleure que 10% (Annexe II). Mais le point le plus important a d'abord été le choix de la référence. Dans ce domaine, une référence classique, généralement utilisée pour un signal dû à des groupes hydroxyles  $OH^-$  est l'hydrargillite (2,3) tandis que l'on se sert plus fréquemment du composé  $Al_2O_3 + xH_2O$  pour un signal dû à des molécules d'eau faiblement liées (4).

Travaillant dans une matrice paramagnétique, il nous est apparu important d'étudier les hydroxydes liés aux ions métalliques se trouvant dans les catalyseurs. Les spectres de l'hydroxyde de chrome (fig. II 2b) dont la formule  $Cr(OH)_3 \cdot H_2O$  a été déterminée par thermogravimétrie (Annexe I) et de l'hydroxyde de cuivre  $Cu(OH)_2$  (fig. II 1b) montrent ainsi, que les formes des raies observées sur le catalyseur "chromite de cuivre" (fig. II 3b) se rapprochent beaucoup plus de celles du composé  $Cr(OH)_3 \cdot H_2O$ . En effet, les formes et les largeurs des raies  $S_L$  et  $S_e$ , respectivement égales à environ 5 gauss et 1 gauss, observées sur  $Cr(OH)_3 \cdot H_2O$  et les chromites de cuivre sont très comparables ; la raie large  $S_L$  est due, comme nous le verrons à des ions hydroxyles  $OH^-$  et la raie étroite  $S_e$ , correspond à de l'eau physisorbée ou très mobile dans le solide.

### II.1.2. CONDITIONS OPERATOIRES

Avant de procéder à l'évaluation quantitative des raies RMN, il convient d'abord de définir les conditions d'enregistrement des signaux

\*  $\Delta H_{pp}$  = largeur de pic à pic  
 $H_{pp}$  = hauteur de pic à pic



sachant qu'une raie de résonance magnétique est essentiellement caractérisée par son intensité, sa largeur et sa forme.

### II.1.21. Phénomène de saturation

Pour l'obtention des spectres RMN, il convient d'afficher une puissance radiofréquence (RF) telle que l'on ne soit pas dans le domaine de saturation du signal, ce qui provoquerait une déformation et une atténuation de la raie. Il faut donc déterminer pour chaque échantillon, la puissance RF de travail.

Par ailleurs, dans les expériences de résonance, outre le champ magnétique  $\vec{H}_0$ , on utilise un champ radiofréquence  $\vec{H}_1$  d'amplitude  $H_C$  (avec  $H_C \ll H_0$ ) polarisée circulairement dans un plan xoy perpendiculaire à  $\vec{H}_0$ . L'énergie du champ RF absorbée par l'échantillon au cours d'une période T (puissance P) est donnée par la formule :

$$P = \frac{1}{T} \int_0^T \vec{H}_1 d\vec{M} \quad (\text{II } 1a)$$

d'où l'on tire :

$$P = \frac{1}{2} \omega \chi'' H_C^2 \quad (\text{II } 2a)$$

sachant que  $M = H(\chi' - i\chi'') = H_C(\chi' \cos \omega t - \chi'' \sin \omega t)$

$\omega$  = fréquence de rotation de  $\vec{H}_1$  dans le plan xOy

$\chi'$  et  $\chi''$  sont les composantes de la susceptibilité magnétique  $\chi$  de l'échantillon respectivement en phase et en quadrature de phase avec  $\vec{H}_1$ .

L'expression de P dans la formule II 2a indique qu'elle est proportionnelle à  $H_C^2$ . Or l'intensité du signal S est proportionnelle à  $H_C$  en absence de saturation. Sachant que la puissance RF de l'appareil est mesurée par la lecture d'un courant i pour une tension  $V = Zi$ , la puissance P peut s'écrire  $P = Zi^2$ .

i est donc proportionnel à  $H_C$  et comme  $H_C$  est aussi proportionnel à l'intensité du signal S, on a :  $i \sim H_C \sim S$ .

En représentant  $S = f(i)$ , on doit donc obtenir une droite passant par l'origine dans le domaine de non saturation de l'échantillon.

S (UNITES ARBITRAIRES)

$\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$  1% imprégné  $\Delta H_{pp} = 3,2 \text{ G.}$

$\text{Al(OH)}_3$   $\Delta H_{pp} = 13 \text{ G.}$

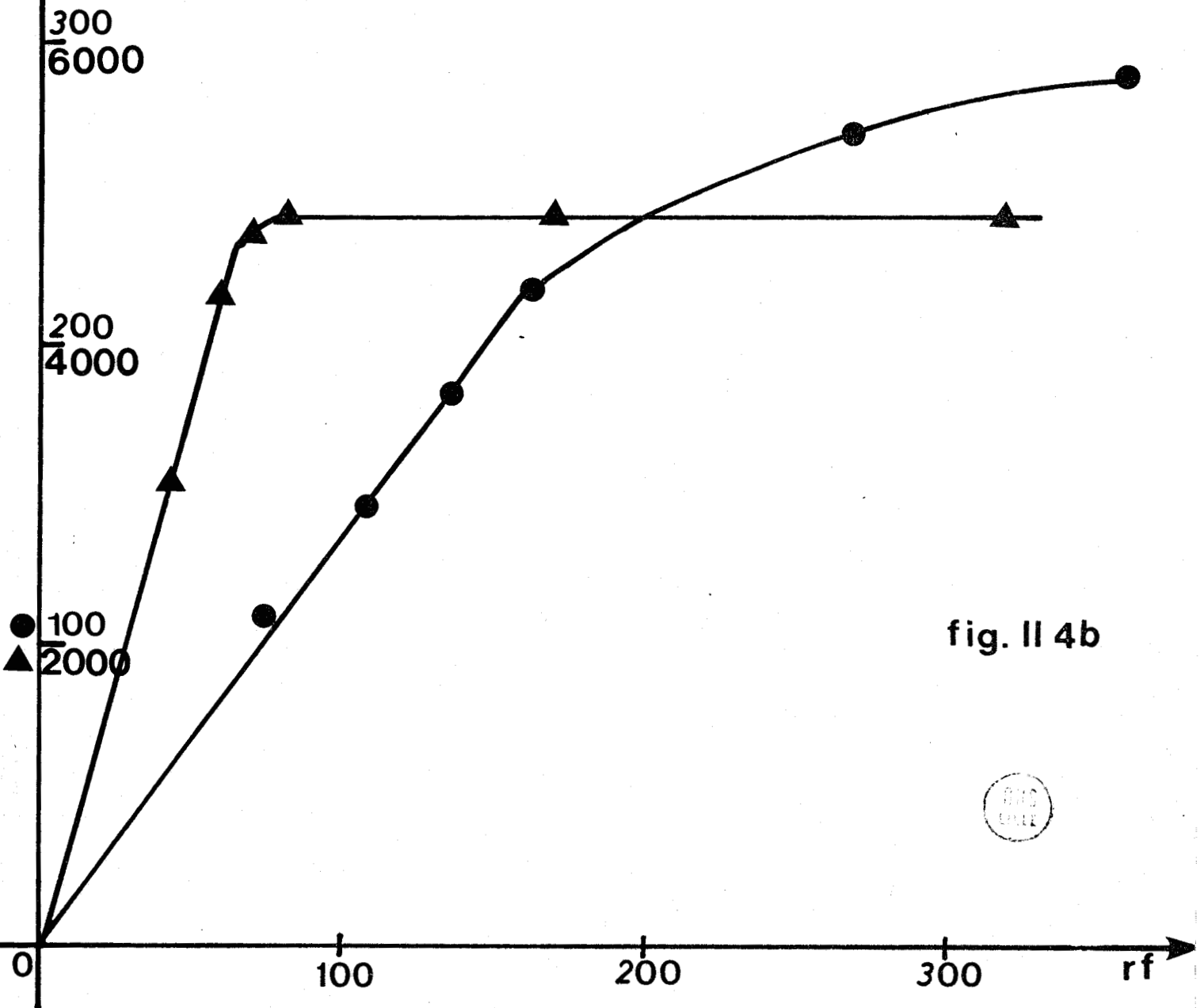


fig. II 4b



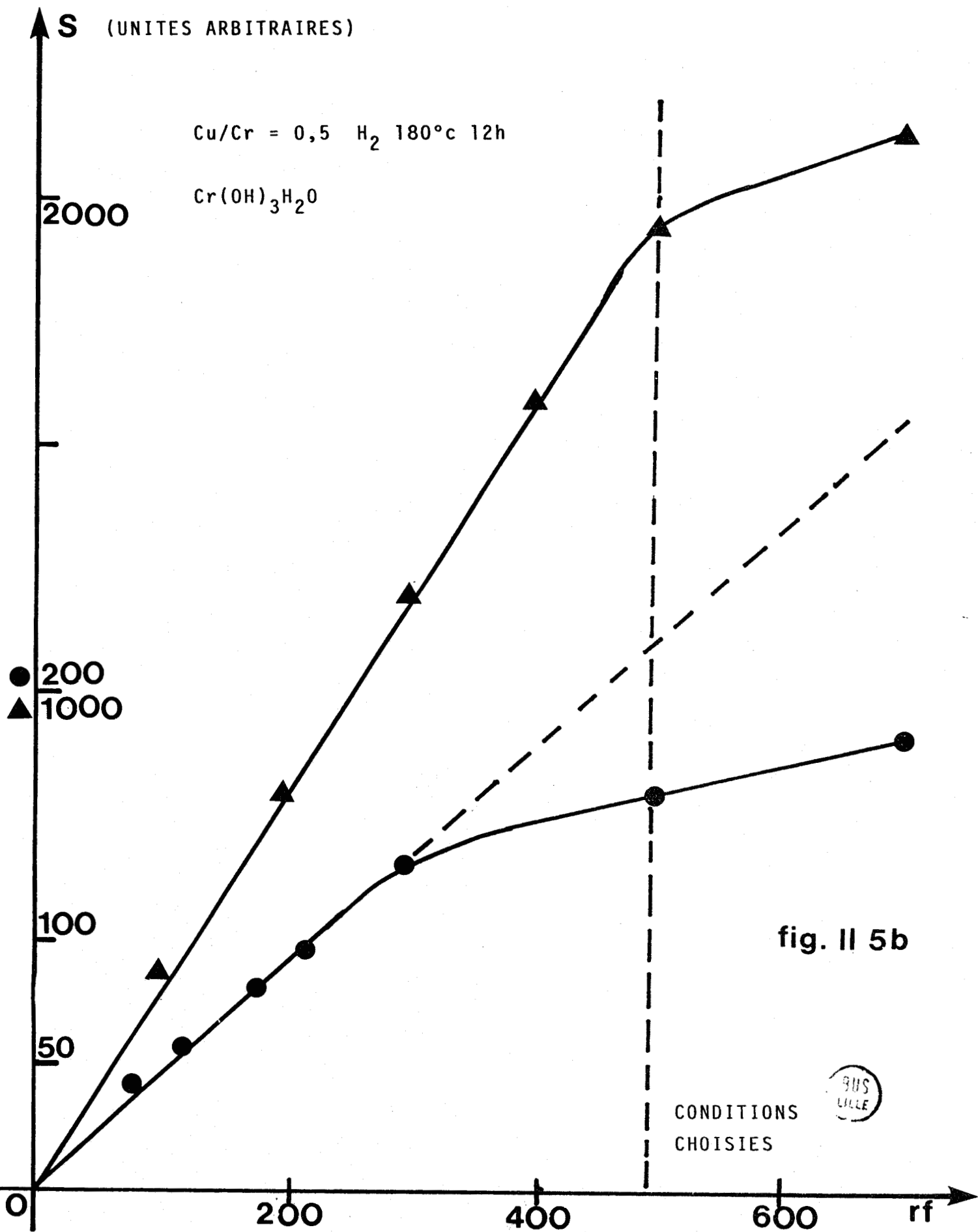


fig. II 5b

Les figures n° II 4b et II 5b donnent ainsi la limite de puissance RF à laquelle il faut se placer pour les échantillons étudiés. Du fait de ces considérations, la puissance RF =  $50 \times 10$  a été choisie pour l'enregistrement des spectres des solides "chromites de cuivre" étudiés.

Le choix d'une valeur aussi élevée est exceptionnel. Ceci est dû au fait que nos échantillons sont paramagnétiques (temps de relaxation  $T_1$  très courts). L'observation des protons dans une alumine par exemple, doit se faire à une puissance RF beaucoup plus faible (fig. II 4b). La conséquence pratique est, dans notre cas, un accroissement considérable de la sensibilité de la technique RMN large bande par rapport aux expériences classiques réalisées avec des échantillons diamagnétiques.

#### II.1.22. Largeur de raie et modulation

Les signaux que donne un appareil RMN étant très faibles, il convient de les amplifier considérablement. On module alors le phénomène à basse fréquence en superposant au champ  $H_0$ , un léger champ alternatif  $H_m$  qui doit avoir une valeur faible devant la largeur de la raie, il en résulte une tension sinusoïdale facile à filtrer, proportionnelle à la pente du signal. Une détection synchrone du signal dans ces conditions permet donc d'améliorer considérablement le rapport signal sur bruit. Le champ  $H_0$  est alors lentement déplacé de manière à décrire l'ensemble de la figure de résonance qui est enregistrée graphiquement. Pour éviter toute distorsion d'une raie de largeur  $\Delta H_{pp}$ , l'amplitude de modulation doit être théoriquement choisie de manière à avoir  $H_m \leq 1/5 \Delta H_{pp}$  sinon, des corrections importantes doivent être apportées [(1), page 404].

En ce qui concerne le "chromite de cuivre" réduit qui présente un signal RMN de proton intense, comme nous venons de le voir, nous avons été amené à choisir une amplitude de modulation très faible et unique pour toutes les mesures dont la valeur est de 0,2 gauss pour une fréquence de modulation de 400 HZ.

#### II.1.23. Vitesse de balayage et constante de temps

Plus le balayage est lent, plus la constante de temps peut être grande et plus le rapport signal/bruit croît. Pour produire des signaux non déformés en RMN, il convient de choisir une vitesse de balayage

et une constante de temps telles que la forme de la raie ne soit pas modifiée. L'intensité du signal étant proportionnelle à la quantité de protons à doser, suivant les échantillons, il faudra adapter la constante de temps à la vitesse de balayage choisie. Une étude générale de ce phénomène a été faite sur  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et à partir des résultats reportés dans les tableaux II 1c et II 2c, nous avons choisi pour l'enregistrement du spectre composé de 2 raies, une vitesse de balayage  $V = 25$  gauss/25mn pour une constante de temps de 10 s. Dans ces conditions, l'erreur systématique commise est faible.

Signal étroit

Tableau II 1c

vitesse	$v = 5\text{g}/5\text{mn}$	$v = 5\text{g}/5\text{mn}$	$v = 5\text{g}/25\text{mn}$	$v = 25\text{g}/25\text{mn}$	$v = 25\text{g}/25\text{mn}$	$v = 25\text{g}/25\text{mn}$
temps	$t = 0,1 \text{ s}$	$t = 0,1 \text{ s}$	$t = 10 \text{ s}$	$t = 10 \text{ s}$	$t = 10 \text{ s}$	$t = 30 \text{ s}$
signal	2397	2130	2122	2392	2135	2250

Signal large

Tableau II 2c

vitesse	$v = 50\text{g}/10\text{mn}$	$v = 50\text{g}/10\text{mn}$	$v = 25\text{g}/25\text{mn}$	$v = 25\text{g}/25\text{mn}$	$v = 50\text{g}/50\text{mn}$	$v = 25\text{g}/25\text{mn}$
temps	$t = 3 \text{ s}$	$t = 10 \text{ s}$	$t = 3 \text{ s}$	$t = 10 \text{ s}$	$t = 30 \text{ s}$	$t = 10 \text{ s}$
signal	4152	4660	4685	4280	4600	4600

En outre, au vu des valeurs extrêmes obtenues pour les divers enregistrement effectués, on constate que l'erreur aléatoire maximum commise sur le nombre de protons est de l'ordre de 10 %.

## II.2. DETERMINATION DU NOMBRE D'HYDROGENE PAR CHROME DANS LES DIFFERENTS ECHANTILLONS

### II.2.1. SOLIDE DE REFERENCE

L'hydroxyde de chrome monohydraté  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  sera utilisé comme référence (état R) pour le calcul du nombre d'hydrogène par chrome dans les "chromites de cuivre". A température ambiante, le signal RMN de cet hydroxyde est composé de deux raies : l'une large  $S_r^L$ , de largeur  $\Delta H_L \sim 5$  gauss et l'autre étroite  $S_r^e$  de largeur  $\Delta H_e \sim 1$  gauss (fig. II 2b). Par chauffage à  $100^\circ\text{C}$  pendant 2 heures sous courant d'azote, un autre état est obtenu où il ne reste plus que la seule raie large qui peut être attribuée d'après les résultats de gravimétrie aux protons des groupes hydroxyles de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  (5). Ce nouvel état R' servira de référence pour les raies larges.

Compte tenu des largeurs de raies observées dans  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , on peut d'abord penser que la raie large est due à l'ensemble des groupes hydroxyles  $\text{OH}^-$  de ce solide et la raie étroite à l'eau d'hydratation physisorbée beaucoup plus mobile. Mais physiquement, à température ambiante, il est difficile d'imaginer dans l'hydroxyde de chrome monohydraté, deux catégories totalement indépendantes de protons, sans aucun échange entre eux. En effet, d'après les études de KASANSKY et COLL. (6) sur l'alumine à basse température, des échanges interviennent entre les protons de l'eau mobile et ceux moins mobiles des groupes hydroxyles pour donner une raie unique qui est donc une moyenne de tous les protons concernés par cet échange. Dans le cas de  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , la raie large représente, comme nous le verrons ci-dessous, des groupes hydroxyles tandis que la raie étroite prend en compte les protons de l'eau mobile et le reste des protons des groupes hydroxyles qui s'échangent ainsi avec  $\text{H}_2\text{O}$  (les plus proches voisins).

### II.2.2. DETERMINATION DES MASSES VOLUMIQUES DES POUDRES

Le signal RMN est proportionnel au nombre de protons par unité de volume, ce qui nécessite une connaissance précise des masses volumiques des différentes poudres dont le tassement dans le tube de mesure a été fait de façon reproductible. Les masses volumiques ( $\rho_0$  de  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,



$\rho'_0$  de  $\text{Cr(OH)}_3$ ,  $\rho_i^{\text{ox}}$  et  $\rho_i^{\text{red}}$  des "chromites de cuivre" dans les états oxydés et réduits) ont été déterminées et reportées dans les tableaux II 3c et II 4c.  $\rho_0$  est très peu différente de  $\rho'_0$  et sera prise égale à 1,32 dans les calculs qui seront faits ultérieurement. (L'erreur sur la détermination de la masse volumique est de l'ordre de 5 %).

tableau II 3c

$\rho$ en $\text{g/cm}^3$ / $\text{Cu/Cr} = x$	0,5	1	1,5
$\rho_i^{\text{ox}}$	1,22	1,41	1,45
$\rho_i^{\text{red}}$	1,69	1,85	1,87

tableau II 4c

$\rho_0$ $\text{Cr(OH)}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\rho'_0$ $\text{Cr(OH)}_3$
1,30	1,35

### II.2.3. DETERMINATION DU NOMBRE D'HYDROGENE PAR CHROME

#### II.2.31. Dans la Référence : $n_{\text{H/Cr}}$

Nous verrons ultérieurement que les "chromites de cuivre" de rapport Cu/Cr variant entre 0.5 et 1.5, peuvent donner en RMN un

spectre composé de deux signaux large  $S_i^L$  et étroit  $S_i^e$  suivant les conditions de traitement. La référence  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  à température ambiante donne également un spectre composé de deux signaux large  $S_o^L$  et étroit  $S_o^e$  très comparables à ceux des catalyseurs.

Si  $S_o^L$  est le signal RMN de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , il y correspond  $3n'_{\text{Cr}}$  atome H où  $n'_{\text{Cr}}$  est le nombre d'atome de chrome dans le volume  $V$ . On peut écrire :

$$n'_{\text{Cr}} = \frac{\rho'_o V_o}{M'_o}$$

$M'_o$  est la masse moléculaire de  $\text{Cr}(\text{OH})_3 = 103 \text{ g}$

$V_o = \pi r^2 h$  avec  $h = 4 \text{ cm}$  et  $r = 0,65 \text{ cm}$

Parallèlement, le nombre d'atome de chrome  $n_{\text{Cr}}$  de  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  dans un même volume  $V_o$  serait égal à

$$n_{\text{Cr}} = \frac{\rho_o V_o}{M_o}$$

où  $M_o$  est la masse moléculaire de  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = 121 \text{ g}$

Le nombre total de protons par mole de  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  est égal à 5. Les valeurs calculées de  $S_o^L$  et de  $S_o^e$  étant respectivement égales à 4400 et 6600, le nombre d'atomes d'hydrogène responsables de l'intensité de  $S_o^L$  est donc égal à :

$$n_{\text{H}}^L = \frac{S_o^L / n_{\text{Cr}}}{S_o^L / 3n'_{\text{Cr}}} = 2,35$$

Le nombre d'atome d'hydrogène  $n_{\text{H}}^{So^e}$  correspondant au signal  $S_o^e$  est donc :

$$n_{\text{H}}^{So^e} = 5 - n_{\text{H}}^L = 2,65$$

Dans le calcul des intensités de raies issues d'un spectre composé, intervient généralement un facteur correctif  $f$  parce qu'il est souvent difficile de se trouver dans des conditions d'enregistrement idéales à la fois pour les signaux large et étroit (7). La modulation, la vitesse de balayage et l'effet de saturation sont autant de facteurs

qui peuvent justifier l'introduction de  $f$ . Dans notre cas, ce facteur  $f$  s'élève à :

$$f = \frac{S_o^{L'} / n_H^{So^L}}{S_o^e / n_H^{So^e}} = \frac{4400/2,35}{2250/2,65} = 2,2$$

Ayant effectué des études de modulation et de vitesse de balayage avant l'enregistrement des spectres, seuls un effet de saturation et surtout le mode de déconvolution que nous avons choisi expliquent cette valeur de  $f$  (cf. annexe II).

II.2.32. Dans les chromites de cuivre :  $n_{OH/Cr}$  et  $n_{H/Cr}$

Soient  $S_i^e$  et  $S_i^L$ , les aires obtenues respectivement par double intégration des signaux dérivés RMN étroit et large des protons dans les "chromites de cuivre". A partir des valeurs  $n_H^{So^e}$  et  $n_H^{So^L}$  de la référence, et en appliquant le même raisonnement, le nombre d'hydrogène par chrome dans les chromites de cuivre peut être calculé, de façon générale, par les formules suivantes :

$n_{H/Cr}^e$  = nombre d'hydrogène par chrome pour le signal étroit

$$n_{H/Cr}^e = \frac{\frac{m_o}{M_o} \times n_H^{So^e}}{n_{Cr} \times \frac{\rho_i}{M_i} \times red \times V_o} \times \frac{S_i^e}{S_o^e} = \frac{\frac{\rho_o V_o}{M_o} n_H^{So^e} S_i^e}{n_{Cr} \times \frac{\rho_i}{M_i} \times red \times V_o}$$

$$= \frac{n_H^{So^e} \times \frac{\rho_o}{M_o}}{n_{Cr} \times \frac{\rho_i}{M_i} \times red} \times \frac{S_i^e}{S_o^e} = \alpha_e \frac{S_i^e}{S_o^e} \quad (II \ 3a)$$

$n_{Cr}$  = nombre d'atome de chrome dans les formules des chromites déterminées gravimétriquement

$M_i$  = Masse moléculaire des chromites de cuivre

$i$  = indice caractérisant Cu/Cr pouvant prendre les valeurs 0.5, 1 ou 1.5

$n_{OH/Cr}^L$  = nombre d'ions hydroxyles par chrome pour le signal large :

$$n_{OH/Cr}^L = \frac{\frac{m'_0}{M'_0} \times n_{H}^{S_0^L}}{n_{Cr} \times \frac{\rho_i^{red} V_0}{M_i}} \times \frac{S_i^L}{S_0^{L'}}$$

avec  $m'_0 = \rho'_0 V_0 \approx m_0$  car  $\rho \approx \rho'_0$

$$\text{d'où : } n_{OH/Cr}^L = \frac{n_{H}^{S_0^L} \frac{\rho'_0}{M'_0}}{n_{Cr} \times \frac{\rho_i^{red}}{M_i}} \times \frac{S_i^L}{S_0^{L'}} = \alpha_L \frac{S_i^L}{S_0^{L'}} \quad (\text{II 4a})$$

Les valeurs de  $S_0^e$  et  $S_0^{L'}$  sont constantes pour tous les calculs qui vont suivre. Il en est de même pour  $\alpha_e$  et  $\alpha_L$  dans le cas d'un "chromite de cuivre" de rapport donné. Les calculs de ces constantes  $\alpha_e$  et  $\alpha_L$  permettent de ramener les relations II 3a et II 4a à celles consignées dans le tableau II 5c pour la détermination des nombres d'atome d'hydrogène dans le cas de chaque rapport Cu/Cr.

tableau II 5c

Cu/Cr nombre d'H par chrome	0,5	1	1,5
$n_{H/Cr}^e$	2,53 $\frac{S_{0,5}^e}{S_0^e}$	3 $\frac{S_1^e}{S_0^e}$	4 $\frac{S_{1,5}^e}{S_0^e}$
$n_{OH/Cr}^L$	3,3 $\frac{S_{0,5}^L}{S_0^{L'}}$	4,2 $\frac{S_1^L}{S_0^{L'}}$	4,6 $\frac{S_{1,5}^L}{S_0^{L'}}$

### II.3. DOSAGE DES IONS Cr<sup>3+</sup> EN RPE

#### II.3.1. MESURES RELATIVES DES NOMBRES DE SPIN

Les mesures relatives des nombres de spins ont été effectuées par comparaison de nos échantillons avec le "Strong Pitch Varian", échantillon dont le nombre de spins  $N_c$  est connu et qui est constitué par du graphite déposé sur du KCl.

$N_c$  a été étalonné par Varian, par comparaison avec différents échantillons connus (DppH,  $M_n^{2+}$ ). Un centimètre du "Strong Pitch" contient  $3.10^{15}$  spins.

$N_i$ , échantillon inconnu, sera également mesuré en nombre de spins par centimètre.

Dans une précédente étude réalisée au laboratoire (8), le même mode de raisonnement avait été utilisé pour la détermination du nombre de spins d'un autre ion  $M_o^{5+}$ , mais le spectre RPE de ce dernier avait été assimilé à une raie lorentzienne. Cela avait permis un calcul simplifié des premiers moments  $M$  (9) qui montre que pour un signal lorentzien dérivé,  $M = \frac{2\pi}{\sqrt{3}} H_{pp} (L_{pp})^2$  où  $H_{pp}$  est la hauteur de la raie et  $L_{pp}$  sa largeur de pic à pic. Dans l'étude plus précise des "chromites de cuivre", ce calcul trop approximatif n'est plus retenu. En effet, suivant l'état de traitement des échantillons (réduction ou oxydation), la forme de la raie varie notablement entre une lorentzienne et une gaussienne. Dès lors, un programme a été conçu qui permet non seulement de calculer l'aire du signal, mais aussi de donner sa forme en pourcentage lorentzien et gaussien (cf. annexe II).

La détermination du nombre de spins de l'échantillon inconnu  $n_i$  se fera à l'aide de la formule générale (10)

$$n_i = f_1 \times \frac{A_i}{A_c} \times \left(\frac{g_c}{g_i}\right)^2 \times \frac{S_c(S_c+1)}{S_i(S_i+1)} \times n_c \quad (\text{II } 5a)$$

$A_c$  et  $A_i$  représentent les aires des courbes dérivées des échantillons  
 $g_c$  et  $g_i$  représentent les facteurs  $g$  puis  $S_c$  et  $S_i$  les spins des échantillons

$n_c$  est le nombre de spins de l'échantillon de référence

$c$  et  $i$  sont les indices liés respectivement aux échantillons de référence et inconnu.

$f_1$  est un facteur de correction qui tient compte du fait que les échantillons de référence et inconnu peuvent ne pas être enregistrés avec la même largeur de fenêtre. Ayant choisi une amplitude de modulation très faible devant la largeur des raies, nous n'avons pas eu à tenir compte du facteur correctif relatif à ce phénomène.

Pour l'électron,  $g_c = 2,0028$  et  $S_c = 1/2$ , la formule simplifiée du calcul du nombre de spin de l'échantillon sera donc dans le cas de  $C_r^{3+}$ , seuls ions observés dans nos échantillons réduits et réoxydés avec  $g_i = 1,98$  et  $S_i = \frac{3}{2}$  (11),

$$n_i = \frac{3}{15} \frac{A_i}{A_c} \times f_1 \times n_c \quad (\text{II } 6a)$$

### II.3.2. DETERMINATION DU NOMBRE ABSOLU DE SPINS DES ECHANTILLONS

Pour déterminer les nombres absolus de spins, il nous faut rapporter la valeur de  $n_i$  précédemment établie à la quantité de catalyseur soumise à résonance. Ne connaissant pas exactement cette quantité, nous procédons de manière indirecte en déterminant la masse volumique des échantillons (tableaux n° II 3c et II 4c). Comme en RMN, une attention particulière doit être portée au tassement de la poudre de manière à avoir la même quantité de catalyseur pour une même hauteur de tube.

La valeur de  $n_c$  que donne Varian est égale à  $3.10^{15}$  spins par centimètre.

Le volume de catalyseur contenu dans 1 cm est égal à :

$$\frac{\pi d^2}{4} = \frac{3,14 \times (0,35)^2}{4} = 0,1 \text{ cm}^3$$

Le calcul de  $n_c$ , ramené à 1 gramme de catalyseur et compte tenu du fait que 1 cm de strong Pitch contient  $3.10^{15}$  spins donne :

$$n_c = \frac{3.10^{16}}{\rho}$$

ainsi, l'expression de  $n_i$  devient :

$$n_i = \frac{3}{5} 10^{16} \times \frac{f_1}{\rho} \times \frac{A_i}{A_c} \quad \text{nb de spins/g} \quad (\text{II } 7a)$$

### CONCLUSION

En RMN, les formules II 3a et II 4a nous permettent de calculer le nombre d'hydrogène par chrome respectivement pour les signaux étroit et large. L'utilisation d'une référence très proche du solide étudié permet d'avoir des résultats quantitatifs fiables avec une marge d'erreur inférieure à 10 %.

En RPE, il est connu que l'erreur faite sur la mesure du nombre absolu de spins  $n_i$  peut atteindre 50 % (1) et ceci d'autant que dans notre cas, la référence utilisée a une largeur de raie très petite par rapport à celle de l'ion du solide étudié. Les mesures relatives sont plus fiables avec une erreur comprise entre 10 et 20 %, compte tenu des faibles variations constatées avec les divers échantillons au niveau du coefficient de qualité de la cavité.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) CHARLES P. POOLE "Electron SPIN RESONANCE" p. 103, INTERSCIENCE PUBLISHERS
- (2) J. ROUQUEROL, J. FRAISSARD, J. ELSTON et B. IMELIK, J. Chem. Phy. 63, 607 (1966).
- (3) O. GLEMSER, NATURE, 183, 943 (1959).
- (4) T. SAITO, J. Sci. HIROSHIMA Univ., 25, 137 (1961).
- (5) G. WROBEL, thèse d'ETAT, n° 570 (1983) Lille.
- (6) C.L. KIBBY, Yu BOROVKOV, V.B. KAZANSKY and W.K. HALL, J. Catal. 46, 275-278 (1977).
- (7) R.M. PEARSON, J. Catal. 23, 388-394 (1971).
- (8) F.C. AISSI, thèse de 3ème cycle, n° 537 (1975) Lille.
- (9) C.P. POOLE "Electron SPIN RESONANCE" p. 799 INTERSCIENCE PUBLISHERS
- (10) D.E. O'REILLY and D.S. Mac IVER, J. Physic. Chem. vol 66, p. 276 (1962).
- (11) C.P. POOLE Jr, W.L. KEHL and D.S. Mac IVER, J. of Catal. 1, 407-415 (1962).



C H A P I T R E I I I

ETUDE RMN DES ESPECES HYDROGENES  
CONTENUES DANS LES  
"CHROMITES DE CUIVRE" REDUITS

--0000000--

### III.1. LARGEURS ET POSITIONS DES RAIES DU CHROMITE DE CUIVRE

Les catalyseurs à base de cuivre et de chrome recuits à 370°C sous courant d'azote, présentent une structure spinelle particulière dénommée phase x (1) pour laquelle l'étude RMN à 20°C ne présente pas de signal notable. Le nombre d'hydrogène par chrome  $n_{OH/Cr}$  attribuable aux ions  $OH^-$  détecté sur ces solides séchés à 120°C sous azote sec est inférieur à 0,01. (fig. III 1b<sub>1</sub>). Réduits sous courant d'hydrogène dilué, ils présentent à partir de 130°C un signal RMN large (fig. III 1b<sub>2</sub>). Ces solides réduits puis soumis à une atmosphère d'oxygène dilué à température ambiante, font apparaître en plus de la raie large, une raie étroite (fig. III 1b<sub>3</sub>).

Des mesures effectuées à différentes fréquences sur un solide de rapport  $Cu/Cr = 1$ , montrent qu'en ce qui concerne leurs positions (repérées par rapport au signal étroit de  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O + 5\%$  d'eau en poids choisi comme référence pour les glissements de raie), la raie large est nettement déplacée vers les bas champs tandis que la raie étroite l'est beaucoup moins (tableau III 1c).

tableau III 1c

Fréquence	16 MHz	8 MHz	4 MHz
$\Delta H_{pp}$ en gauss $S_e$ réduit 160°C 12 h oxydé 20°C 1 h	1,07	0,90	0,65
$\Delta H_{pp}$ en gauss $S_L$ réduit 160°C 12 h	8,25	5,25	3,75
glissement $S_L$ en gauss	1	0,5	0,25
glissement $S_e$ en gauss	0,25	0,1	0,1

Du fait du paramagnétisme du solide, il a déjà été noté dans le chapitre précédent que le signal RMN sera fonction de plusieurs paramètres. En effet, le tableau III 1c permet de faire d'intéressantes observations sur les signaux RMN observés quant à la position des raies, leurs largeurs  $\Delta H_{pp}$  et la complexité du calcul de leur second moment théorique.

La raie large est nettement déplacée vers les bas champs tandis que la raie étroite l'est beaucoup moins. En ce qui concerne la raie large, le glissement est totalement attribuable aux ions  $Cr^{3+}$  car il ne varie pas après réoxydation du cuivre. De plus, son glissement chimique est proportionnel à la fréquence, résultat qui est très comparable à ce qui a été observé pour des  $OH^-$  liés à des  $Cr^{3+}$  dans  $HCrO_2$  (2). Il en est de même pour sa largeur  $\Delta H_{pp}$ , point sur lequel nous reviendrons ultérieurement.

En ce qui concerne la raie étroite, d'après sa forme, sa largeur et le fait qu'à 100°C sous courant d'azote sec, elle disparaît totalement, nous pouvons déduire qu'il doit s'agir de protons beaucoup moins liés au solide mais subissant néanmoins une petite influence paramagnétique (léger glissement chimique). Dans ce cas, la largeur de la raie et son glissement chimique varient beaucoup moins avec la fréquence. Ce signal correspond donc bien à des protons soumis à un échange rapide entre des sites distribués à des distances beaucoup plus grandes et variables des centres paramagnétiques ce qui est le cas de l'eau physisorbée.

### III.2. LES TYPES DE RAIES ETROITES OBSERVABLES EN RMN SUR NOS SOLIDES

La raie étroite ( $H_2O$  physisorbée) qui apparaît après oxydation d'un échantillon réduit provient très probablement de l'oxydation d'une espèce "H" contenu dans le solide (fig. III 1b<sub>3</sub>). Mais il convient de noter qu'une raie étroite peut également apparaître en RMN dans d'autres conditions de traitement de l'échantillon. Nous avons donc effectué une étude en fonction de la température et du taux d'hydratation d'un échantillon  $Cu/Cr = 1$  réduit puis oxydé afin de montrer que le signal étroit obtenu dans ces cas est différentiable de celui apparaissant après l'oxydation du solide réduit.

Pour cela, environ 3 g de "chromite de cuivre"  $Cu/Cr = 1$  ont

SONDE 8 Mhz

$H_0 = 1860 \text{ g.}$

$\Delta H = 25 \text{ g./25 mn}$

Mod. Lev. = 100x500

$Y = 10 \text{ mv/cm}$

tp. rep. = 10 s.

$N_2 \text{ } 370^\circ\text{c}$

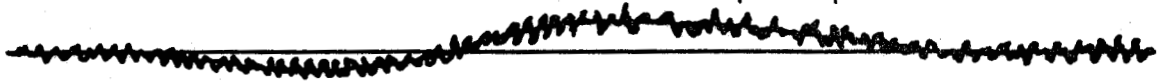


fig. III 1b<sub>1</sub>

$H_2 \text{ } 130^\circ\text{c } 12\text{h } (Tr_1)$

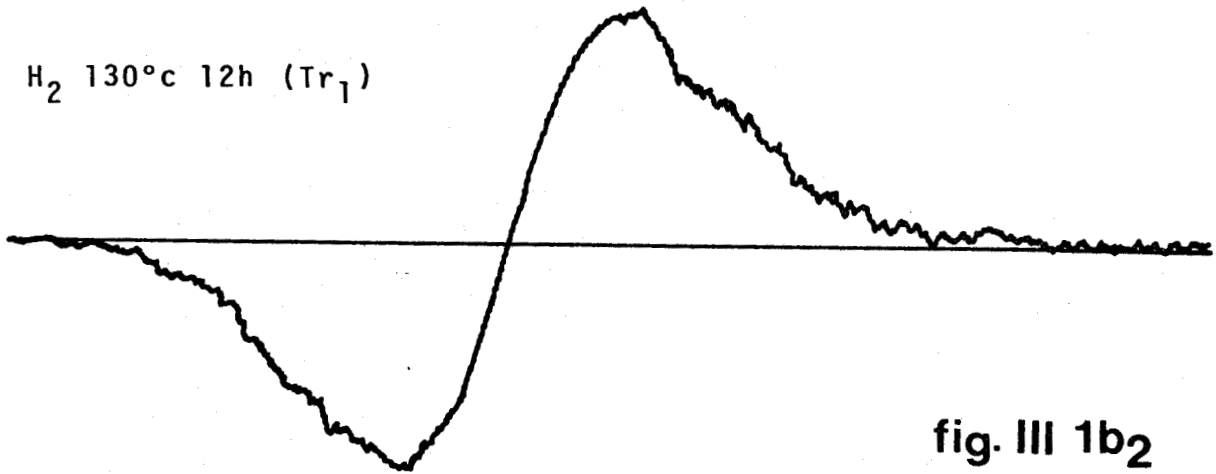
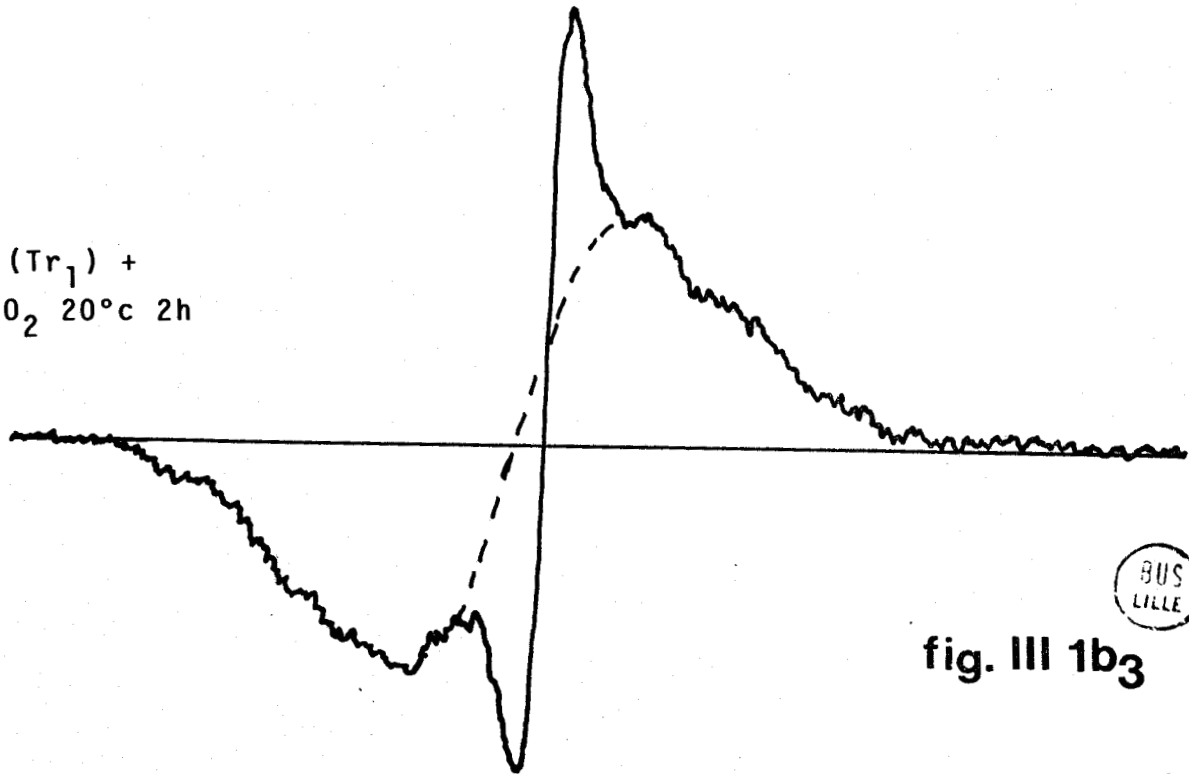


fig. III 1b<sub>2</sub>

$(Tr_1) +$   
 $O_2 \text{ } 20^\circ\text{c } 2\text{h}$



BUS  
LILLE

fig. III 1b<sub>3</sub>

été réduits à 150°C dans un tube RMN puis isolés (le volume gazeux en contact avec le solide est ici négligeable, ce qui n'est pas le cas avec le réacteur que nous avons couramment utilisé). Une étude en température variable de 20 à 180°C a ensuite été effectuée. Le catalyseur réduit donne un signal large  $\alpha_1$  à température ambiante (fig. III 2b). A partir de 50°C, un signal étroit  $\beta_1$  supplémentaire apparaît alors que la raie large  $\alpha_1$  diminue. Cette raie étroite  $\beta_1$  croît (au détriment de  $\alpha_1$ ) au fur et à mesure que la température augmente et ceci jusqu'à 180°C, température qu'il n'est pas souhaitable de dépasser afin de ne pas détruire la phase X (1). Ce phénomène est totalement et rapidement réversible. En effet, si l'on revient à température ambiante, on constate immédiatement que la raie étroite  $\beta_1$  a disparu et que la raie large  $\alpha_1$  a repris son intensité initiale.

Le solide réduit précédemment ( $\alpha_1$ ) est oxydé à 20°C. Un signal RMN étroit  $\beta_2$  supplémentaire apparaît. Une nouvelle montée en température montre que cette raie étroite  $\beta_2$  croît avec la température et beaucoup plus vite que dans le cas précédent. L'état initial est ici encore restauré en redescendant la température à 20°C.

Si nous traitons ce solide réduit puis oxydé à 120°C en dynamique pendant 2 heures sous courant d'azote, la raie étroite  $\beta_2$  disparaît à 20°C et le signal large a décru légèrement ( $\alpha_3$ ). En faisant une nouvelle étude à température variable, on observe le même phénomène que précédemment. Toutefois, la raie étroite  $\beta_3$  qui apparaît à température bien supérieure à 20°C est beaucoup moins intense que dans le cas de l'échantillon réduit à 160°C ( $\beta_1$ ).

Enfin, l'échantillon réduit puis oxydé, est déshydraté à 160°C sous azote pendant 16 h. La variation de température ne fait plus apparaître du tout de raie étroite. Il en ressort bien évidemment, en comparant qualitativement l'effet de température dans les états réduit, oxydé puis déshydraté, que l'apparition et la croissance du signal étroit se fait au détriment du signal large. De plus, à une même température, le fait que les protons soient plus mobilisés dans le cas d'un échantillon oxydé laisse penser qu'il existe des molécules d'eau supplémentaires pouvant s'échanger avec les protons mobiles et qui proviendraient d'espèces hydrogène H\* contenues dans la phase réduite. Par ailleurs, on peut noter que la

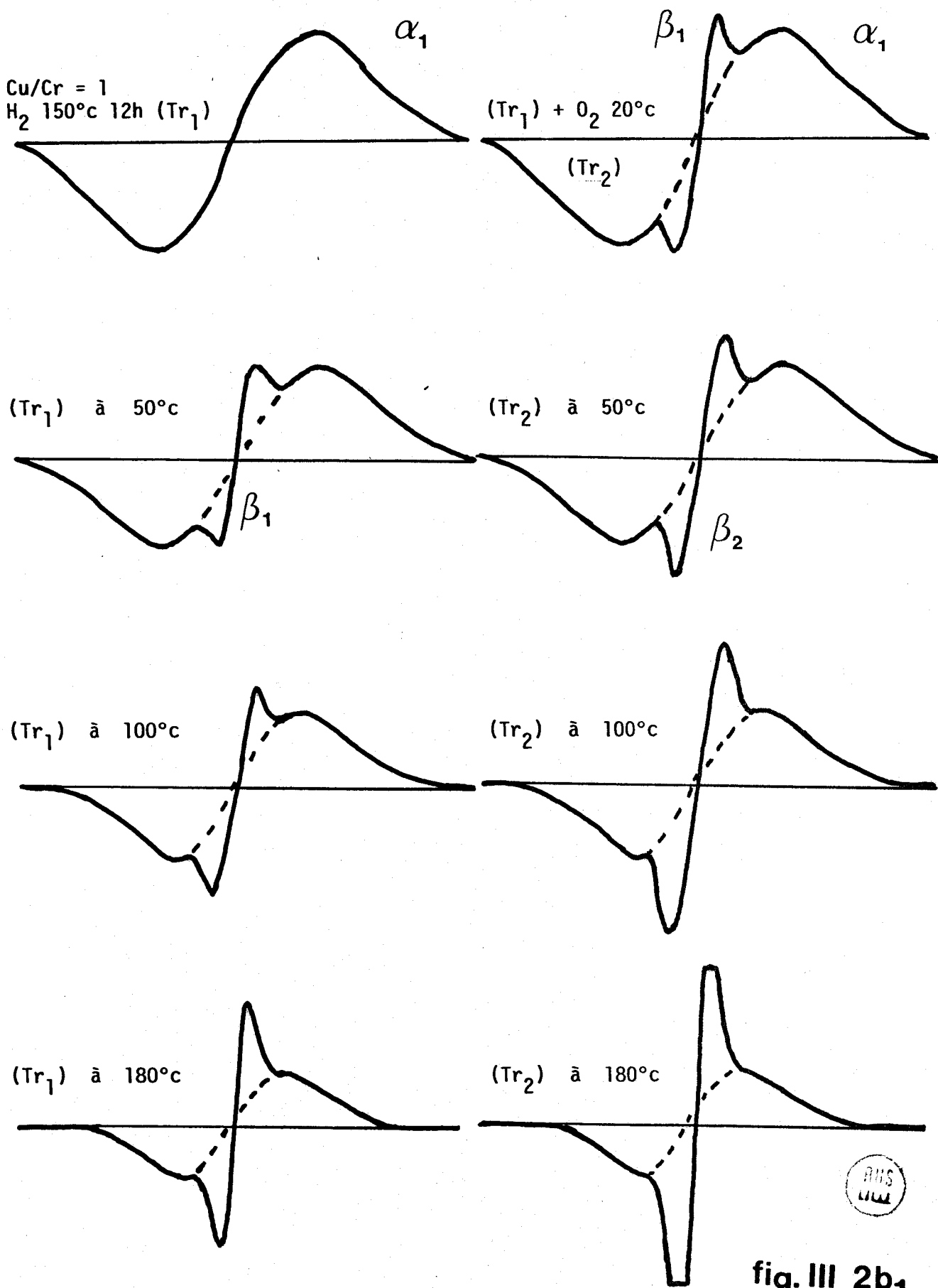


fig. III 2b<sub>1</sub>

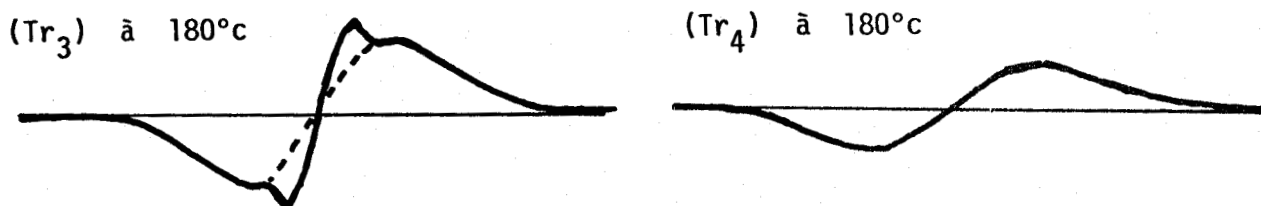
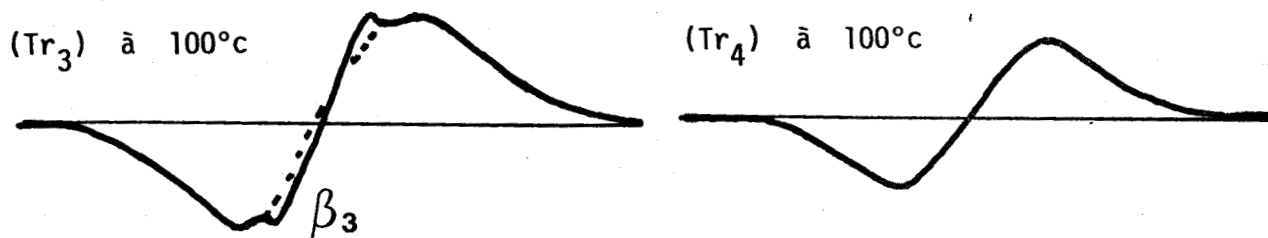
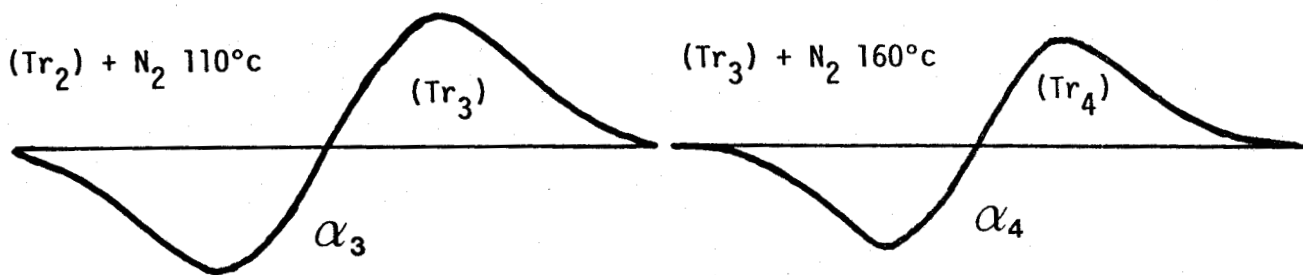


fig. III 2b<sub>2</sub>

raie étroite est quasiment inexistante quand l'échantillon dont on a enlevé l'hydrogène  $H^*$  est plus déshydraté alors qu'elle réapparaît nettement quand on oxyde un échantillon réduit déshydraté.

Nous pouvons donc conclure que la raie étroite observée après oxydation d'un "chromite de cuivre" réduit est de l'eau qui semble liée à l'existence d'un hydrogène retenu par le solide. Néanmoins, l'étude qualitative précédente montre qu'une certitude dans ce domaine ne pourra être obtenue que grâce à une comparaison quantitative précise des signaux.

### III.3. DOSAGE RMN DES 2 TYPES D'HYDROGENE DANS LES DIFFERENTS SOLIDES

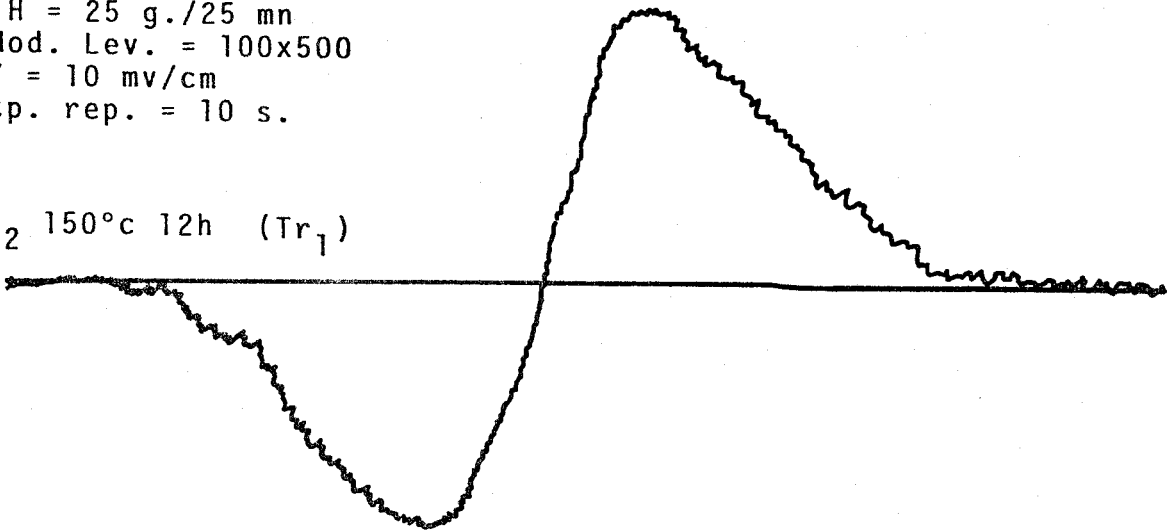
Les résultats expérimentaux obtenus en RMN large bande sur des "chromites de cuivre" de différents rapports réduits et oxydés sont reportés aux tableaux III 2c, III 3c et III 4c. A partir des relations du tableau II 5c, nous déterminons la quantité d'hydrogène  $H^*$  ramenée à 1 chrome  $n_{H/Cr}$ , retenue dans les solides après réduction et le nombre d'ions hydroxyles  $n_{OH/Cr}$  toujours ramené à 1 chrome. On se limitera simplement ici à une discussion d'ordre général sur les intensités (dosage par RMN) et les largeurs de raies (mobilité, effets paramagnétiques...) en rejetant les effets les plus chimiques liés à la réactivité des solides dans le prochain chapitre.

En analysant les résultats de ces tableaux, on remarquera que les solides dont le précurseur a été traité à 370°C sous azote, ont le même comportement physique. Les spectres RMN large bande des solides réduits et oxydés ont la même allure pour les 3 solides (fig. III 3b). Après réduction, ils présentent à 20°C un seul signal représentatif des ions hydroxyles. Le nombre d'ions hydroxyles ramené à un chrome varie peu avec le rapport Cu/Cr. En passant de Cu/Cr = 0,5 à Cu/Cr = 1,5, on a seulement une légère augmentation de  $n_{OH/Cr}$  malgré une forte augmentation de la teneur en cuivre. Ceci montre bien que ces ions hydroxyles doivent être principalement liés au chrome. Après oxydation, le signal étroit qui apparaît ne modifie en rien les nombres d'ions  $OH^-$  précédents et son dosage donne des résultats quasiment identiques pour les 3 rapports avec  $n_{H/Cr} \sim 0,1$ . Il s'agit donc bien d'un signal d'eau provenant de l'oxydation d'un hydrogène  $H^*$  contenu dans ces solides (N.B. :  $H^*$  n'est pas visible à l'état réduit avec le V 4502).



SONDE 8 Mhz  
 $H_0 = 1860$  g.  
 $H = 25$  g./25 mn  
Mod. Lev. = 100x500  
 $Y = 10$  mv/cm  
tp. rep. = 10 s.

$H_2$  150°C 12h ( $Tr_1$ )



( $Tr_1$ ) +  
 $O_2$  20°C 2h

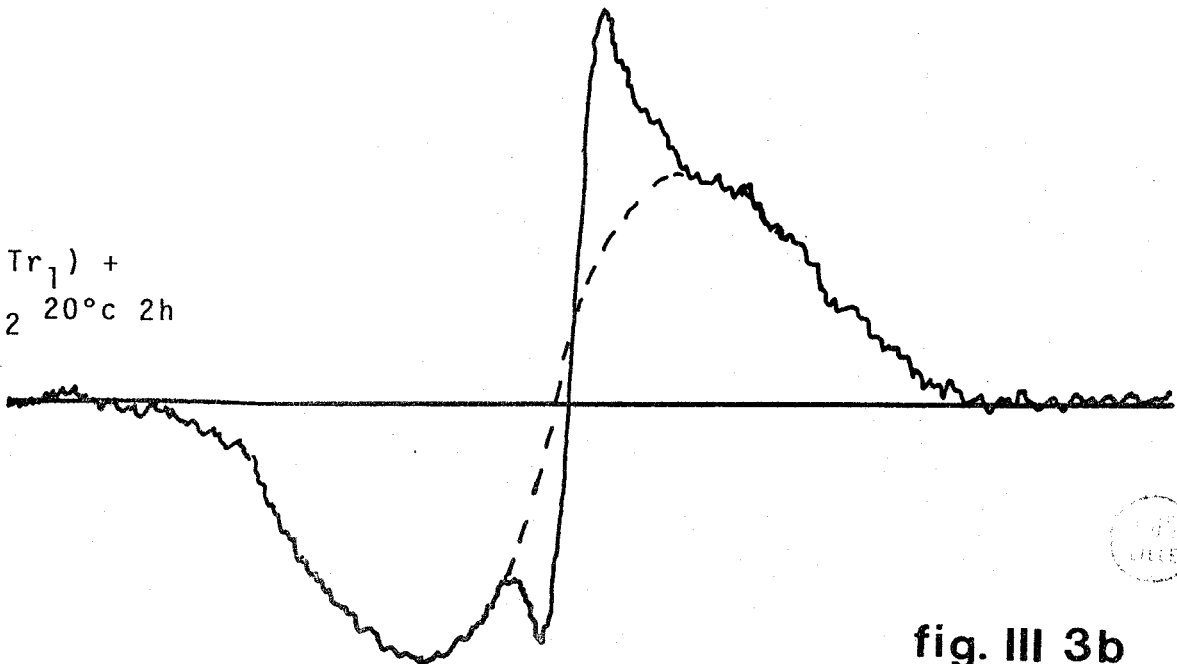


fig. III 3b

Tableau III 2c

Cu/Cr = 0,5 N° 134	H <sub>2</sub> 160°C 12h Tr <sub>1</sub> ---	Tr <sub>1</sub> + O <sub>2</sub> 20°C 2h	
		S <sub>L</sub>	S <sub>e</sub> Tr <sub>2</sub> ---
Δ H <sub>pp</sub> en gauss	4,75	4,75	1,0
n <sub>OH/Cr</sub> ou n <sub>H/Cr</sub>	0,91	0,91	0,10

Tableau III 3c

Cu/Cr = 1 N° 135	H <sub>2</sub> 160°C 12h Tr <sub>1</sub> ---	Tr <sub>1</sub> + O <sub>2</sub> 20°C 2h	
		S <sub>L</sub>	S <sub>e</sub> Tr <sub>2</sub> ---
Δ H <sub>pp</sub> en gauss	4,95	4,95	1,1
n <sub>OH/Cr</sub> ou n <sub>H/Cr</sub>	1,06	1,06	0,12

Tableau III 4c

Cu/Cr = 1,5 N° 133	H <sub>2</sub> 160°C 12h Tr <sub>1</sub> ---	Tr <sub>1</sub> + O <sub>2</sub> 20°C 2h	
		S <sub>L</sub>	S <sub>e</sub> Tr <sub>2</sub> ---
Δ H <sub>pp</sub> en gauss	5,25	5,25	1,20
n <sub>OH/Cr</sub> ou n <sub>H/Cr</sub>	1,24	1,24	0,11



\* : Tr<sub>i</sub> = traitement n° i avec i = 1,2,3...n

III.4. ETUDE RMN DES RAIES OBSERVEES SUR LES "CHROMITES DE CUIVRE" REDUITS A 370°C

Nous avons choisi un solide Cu/Cr = 1 pour étudier plus finement l'évolution des raies large et étroite observées à 20°C après réduction, déshydratation puis oxydation (tableau III 5c).

tableau III 5c

Cu/Cr = 1 n° 121	H <sub>2</sub> 160°C 12h <u>Tr<sub>1</sub></u>	Tr <sub>1</sub> +		N <sub>2</sub> 100°C 2h <u>Tr<sub>3</sub></u>	O <sub>2</sub> 20°C 2h <u>Tr<sub>4</sub></u>	H <sub>2</sub> 160°C 15h <u>Tr<sub>5</sub></u>	Tr <sub>5</sub> +		O <sub>2</sub> 20°C 1h <u>Tr<sub>7</sub></u>
		O <sub>2</sub> 20°C 2h <u>Tr<sub>2</sub></u>	S <sub>L</sub>   S <sub>e</sub>				N <sub>2</sub> 240°C 15h <u>Tr<sub>6</sub></u>	S <sub>L</sub>   S <sub>e</sub>	
ΔH <sub>pp</sub> en gauss	5,15	5,16	1,4	5,15	5,15	5,2	4,25	4,25	1,10
n <sup>OH</sup> /Cr ou n <sup>H</sup> /Cr	1,03	1,03	0,11	1,03	1,01	1,1	0,55	0,55	0,12

Dans le paragraphe précédent, il a été montré que la raie étroite S<sub>e</sub> observée après oxydation à 20°C d'un échantillon réduit est liée à la présence d'un hydrogène H\* oxydable, retenu par le solide. Si ce solide, réduit puis oxydé, est traité sous courant d'azote à 100°C puis réoxydé à 20°C, la raie étroite S<sub>e</sub> n'apparaît plus. Mais, une nouvelle réduction conduit à la même raie large RMN. Une déshydratation alors réalisée à 240°C fait chuter le nombre d'ions hydroxyles n<sup>OH</sup>/Cr pratiquement de moitié tandis que la largeur de raie ΔH<sub>pp</sub> varie légèrement, passant de 5,15 à 4,25 gauss. Il est remarquable dans ce cas que la réoxydation à 20°C fait de nouveau apparaître la raie étroite avec la même intensité. L'espèce hydrogène H\* peut donc être facilement régénérée et une déshydratation jusqu'à 240°C le conserve intégralement dans le solide. Par contre, l'oxydation d'un solide réduit puis déshydraté à 300°C ne fait plus apparaître

de raie étroite (tableau III 6c).

tableau III 6c : Etude de déshydratation effectuée en dynamique sous N<sub>2</sub> sur un solide réduit

Cu/Cr = 1 n° 137	H <sub>2</sub> 150°C 15h <u>Tr<sub>1</sub></u>	Tr <sub>1</sub> + N <sub>2</sub> 200°C 30mn <u>Tr<sub>2</sub></u>	Tr <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> 200°C 3h30 <u>Tr<sub>3</sub></u>	Tr <sub>3</sub> + N <sub>2</sub> 200°C 14h <u>Tr<sub>4</sub></u>	Tr <sub>4</sub> + N <sub>2</sub> 240°C 20h <u>Tr<sub>5</sub></u>	Tr <sub>5</sub> + N <sub>2</sub> 300°C 20h <u>Tr<sub>6</sub></u>	Tr <sub>6</sub> + N <sub>2</sub> 300°C O <sub>2</sub> 20°C 3h <u>Tr<sub>7</sub></u>
Δ H <sub>pp</sub> en gauss	5,65	5	5	5	4	3,2	3,25
n <sup>OH</sup> /Cr ou n <sup>H</sup> /Cr	0,86	0,80	0,68	0,69	0,40	0,2	0,2

Ce résultat est intéressant car l'étude en RX du solide réduit puis déshydraté à 300°C sous flux d'azote montre que la phase X est détruite (3).

L'expérience de déshydratation a été refaite en statique et non plus en dynamique, afin de mieux préciser le rôle de l'eau physisorbée. Un solide Cu/Cr = 1 a été réduit à 160°C pendant 12 h puis traité en statique à 200°C pendant 12 h également (tableau III 7c). Son spectre RMN se compose de deux raies (Tr<sub>2</sub>), l'une large S<sub>L</sub> et l'autre étroite S'<sub>e</sub> qui est facilement éliminée à 100°C sous azote (Tr<sub>3</sub>). L'oxydation faite à 20°C par la suite fait réapparaître une nouvelle raie étroite S<sub>e</sub> (Tr<sub>4</sub>), de même intensité que celle observée dans le tableau IV 5c.

tableau III 7c

Cu/Cr = 1 n° 136 + 137	H <sub>2</sub> 160°C 12h Tr <sub>1</sub>	Tr <sub>1</sub> +		Tr <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> 120°C 2h dynamique Tr <sub>3</sub>	Tr <sub>3</sub> +		Tr <sub>4</sub> + N <sub>2</sub> 200°C 12h dynamique Tr <sub>5</sub>
		N <sub>2</sub> 200°C 12h stat.	N <sub>2</sub> 20°C 1h dyn.		N <sub>2</sub> 200°C 12h dyn.	O <sub>2</sub> 20°C 3h	
		S <sub>L</sub>	S <sub>e</sub>		S <sub>L</sub>	S <sub>e</sub>	
Δ H <sub>pp</sub> en gauss	5,65	5	0,8	4,6	4,6	1	3,25
n <sup>OH</sup> /Cr ou n <sup>H</sup> /Cr	0,98	0,83	0,2	0,82	0,80	0,1	0,2

La raie large, quant à elle, n'est pas modifiée entre le traitement à 200°C en statique et l'oxydation (Tr<sub>2</sub> et Tr<sub>4</sub>). Ainsi, de même qu'au cours de l'expérience de déshydratation réalisée en dynamique, l'hydrogène H\* retenu dans le solide réduit n'apparaît pas touché pendant l'expérience à 200°C en statique. Le premier signal étroit S'<sub>e</sub> observé après ce traitement statique est uniquement dû à l'eau physisorbée issue d'une partie des ions hydroxyles, alors que cette eau n'intervient aucunement dans le second signal étroit S<sub>e</sub>, provenant de l'oxydation H\*. Une déshydratation à 200°C en dynamique du catalyseur réduit puis oxydé fait chuter considérablement le nombre d'ions hydroxyles OH<sup>-</sup>, montrant ainsi que la déshydratation en dynamique après oxydation est beaucoup plus facile que celle obtenue après réduction (Tr<sub>2</sub> et Tr<sub>5</sub>).

L'état initial du catalyseur est régénéré par une nouvelle réduction (tableau III 8c, Tr<sub>6</sub>) et une nouvelle déshydratation est effectuée à 300°C en statique (Tr<sub>7</sub>). On observe également en RMN un spectre composé de deux raies S<sub>L</sub> et S'<sub>e</sub>. La raie étroite S'<sub>e</sub> est éliminée à 120°C sous azote en dynamique (Tr<sub>8</sub>). Une oxydation faite ensuite à 20°C fait alors réapparaître une raie étroite S<sub>e</sub> (Tr<sub>9</sub>) après ce traitement hydrothermique à 300°C et ceci contrairement au phénomène observé après le traitement en dynamique

à 300°C (tableau III 6c, Tr<sub>7</sub>). Le solide réduit et traité en statique à 300°C conserve donc l'hydrogène H\*. Cette présence de H\* semble donc liée à l'existence d'un nombre relativement plus important d'ions hydroxyles OH<sup>-</sup> dans le solide.

tableau III 8c

Cu/Cr = 1 n° 136+137 suite	Tr <sub>5</sub> +	Tr <sub>6</sub> +		Tr <sub>7</sub> +		Tr <sub>8</sub> +		Tr <sub>9</sub> +
	H 160°C 12h Tr <sub>6</sub>	N <sub>2</sub> 300°C 12h stat. Tr <sub>7</sub>		N <sub>2</sub> 120°C 2h dyn. Tr <sub>8</sub>		O <sub>2</sub> 20°C 1h Tr <sub>9</sub>		N <sub>2</sub> 120°C 4h dynamique Tr <sub>10</sub>
		S <sub>L</sub>	S <sub>e</sub>	S <sub>L</sub>	S <sub>e</sub>	S <sub>L</sub>	S <sub>e</sub>	
ΔH <sub>pp</sub> en gauss	5,65	4	0,8	4,03	-	4,03	1,1	3,65
n <sub>OH/Cr</sub> ou n <sub>H/Cr</sub>	0,96	0,70	0,28	0,68	-	0,69	0,1	0,6

Par ailleurs, il serait intéressant de savoir jusqu'à quelle température de réduction les espèces H\* retenues par le solide peuvent être mises en évidence par RMN. Il a été montré, en début de ce chapitre que la production des ions hydroxyles OH<sup>-</sup> commence à partir d'une température de réduction sous hydrogène de 130°C. De même, à cette température commence également l'insertion de H\* dans le solide. Cela implique-t-il que les deux phénomènes sont liés ? Ceci sera discuté ultérieurement au chapitre IV. Les résultats du tableaux III 9c indiquent qu'en RMN, H\* peut être aussi mis en évidence après des réductions à 180°C (Tr<sub>2</sub>) et à 200°C (Tr<sub>4</sub>), mais non à 260°C (Tr<sub>6</sub>). Ceci est à relier avec les travaux de G. WROBEL sur la structure dans lesquels il a été montré que la phase X était détruite à cette température. Il semble donc que l'existence de H\* soit conditionnée par l'existence de la phase X.

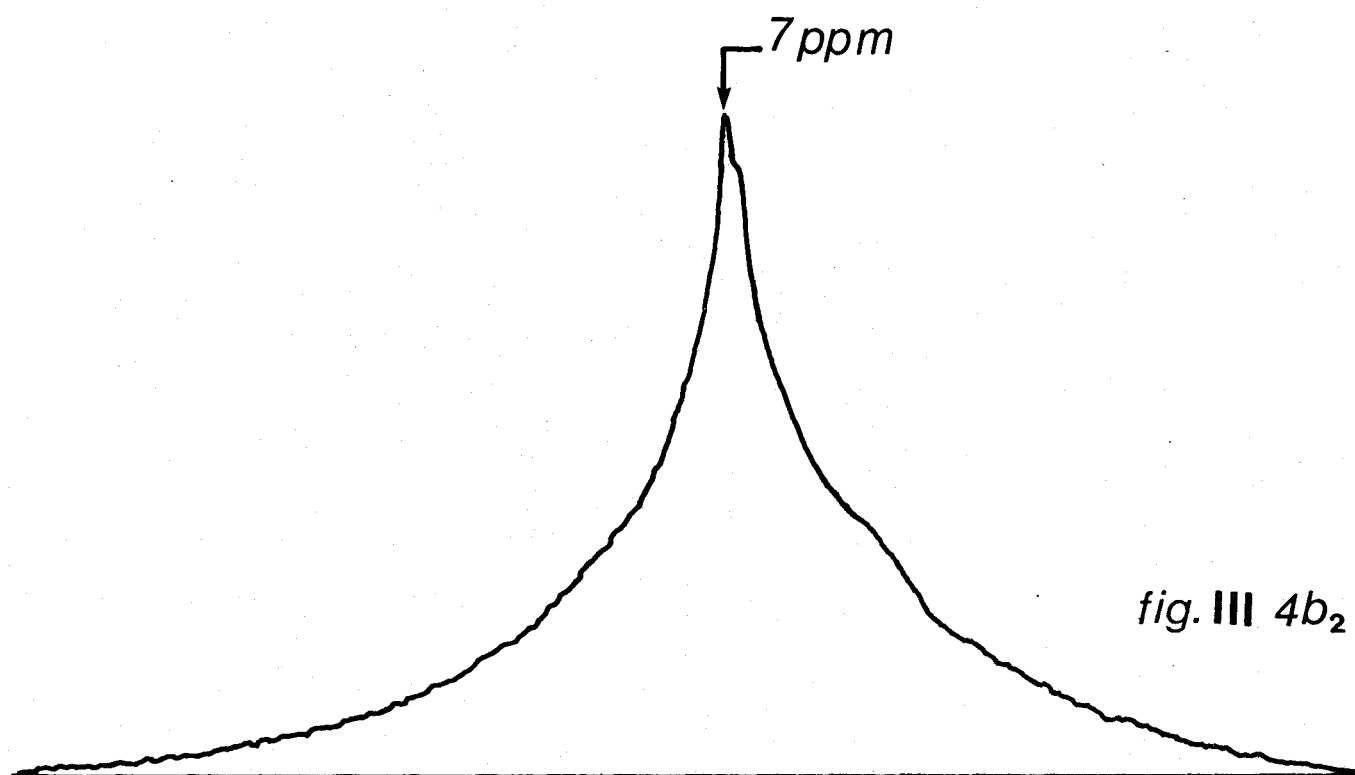
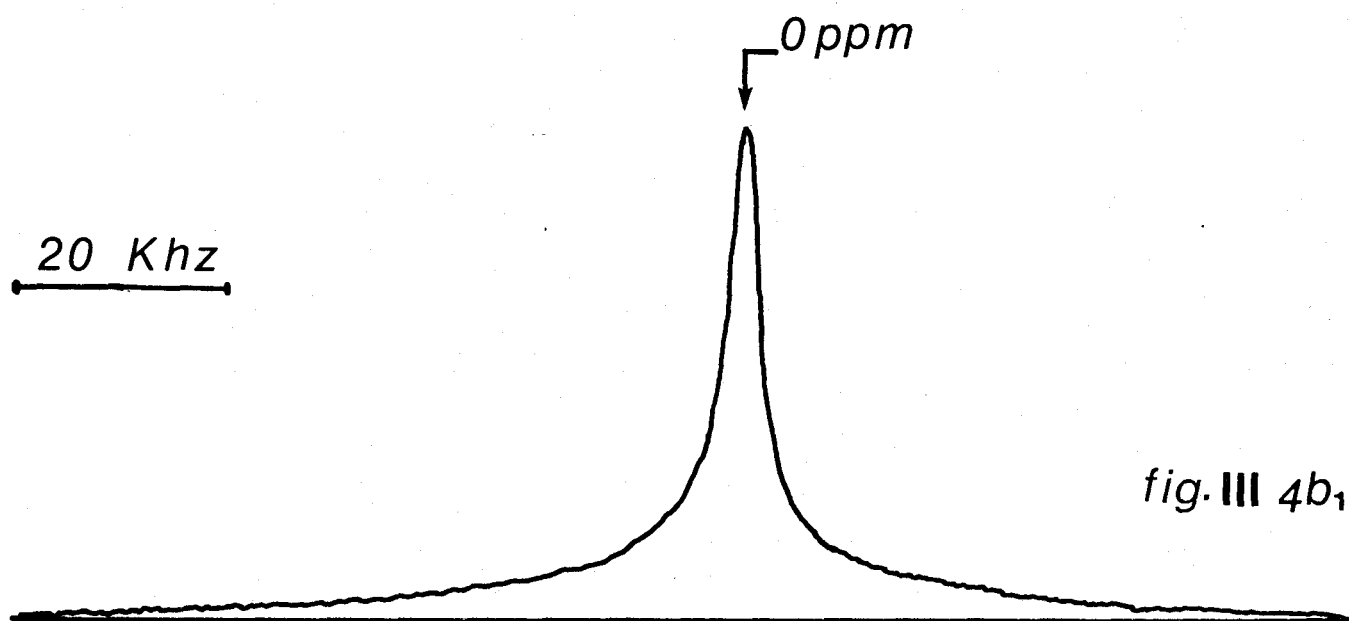
tableau III 9c

Cu/Cr = 1 n° 120	H <sub>2</sub> 160°C 13h30 <u>Tr<sub>1</sub></u>	Tr <sub>1</sub> +		Tr <sub>2</sub> +		Tr <sub>3</sub> +		Tr <sub>4</sub> +		Tr <sub>5</sub> +	
		O <sub>2</sub> 20°C 1/2h <u>Tr<sub>2</sub></u>	S <sub>L</sub>   S <sub>e</sub>	N <sub>2</sub> 200°C 4h H <sub>2</sub> 200°C 14h <u>Tr<sub>3</sub></u>	O <sub>2</sub> 20°C 1h <u>Tr<sub>4</sub></u>	S <sub>L</sub>   S <sub>e</sub>	H <sub>2</sub> 100°C 2h H 260°C 14h <u>Tr<sub>5</sub></u>	O <sub>2</sub> 20°C 1h <u>Tr<sub>6</sub></u>			
Δ H <sub>pp</sub>	4,43	4,43	1,1	4,43	4,43	1,1	4,43	4,43			
n <sub>OH/Cr</sub> ou n <sub>H/Cr</sub>	1,16	1,16	0,12	0,90	0,90	0,12	0,73	0,73			

### III.5. ETUDE RMN PAR TRANSFORMEE DE FOURIER DES "CHROMITES DE CUIVRE"

Nous venons de montrer, de manière indirecte, l'existence d'un hydrogène H\* par RMN à onde continue, communément appelée RMN large bande. Comme à l'état réduit, aucun signal de H\* n'est détectable avec l'appareil Varian 4502, nous avons alors tenté d'observer cet H\* en utilisant un appareil plus performant de RMN à transformée de Fourier à large fenêtre spectrale et à haute puissance, permettant l'étude des solides. Les mesures ont été effectuées au laboratoire de catalyse du Professeur DEROUANE à Namur sur un appareil RMN à Transformée de Fourier CXP 200 Bruker. Deux échantillons de "chromites de cuivre" Cu/Cr = 1 ont été préparés dont l'un réduit à 160°C sous H<sub>2</sub> et l'autre également réduit à 160°C sous H<sub>2</sub> puis réoxydé à 20°C sous O<sub>2</sub>. Ils sont ensuite mis respectivement dans 2 tubes scellés de 4 cm de hauteur et de 4 mm de diamètre. Le catalyseur réduit donne une raie très étroite sans glissement chimique, ayant pour largeur 4000 Hz soit environ 1 gauss (fig III 4b<sub>1</sub>). Cette raie se retrouve aussi avec le tube renfermant le solide réoxydé. Elle correspond à une eau très faiblement liée, sans interactions paramagnétiques, qui n'est pas détectable quand on utilise un appareil RMN à onde continue beaucoup moins sensible et ceci peut-être lié au mode de conditionnement du solide (tube scellé).

Sur le catalyseur réoxydé, outre la raie très étroite précédente,



SPECTRES RMN-T.F. de  $^1\text{H}$  à 200 Mhz

LARGEUR DE RAIE DU SPECTRE EN KHz. N.S. = 1000 P.W. = 1 $\mu$ s

FIG. III 4b<sub>1</sub> : ECHANTILLON REDUIT - FIG. III 4b<sub>2</sub> : ECHANTILLON OXYDE



on observe bien une autre raie provenant de l'oxydation de  $H^*$  et ayant une largeur de l'ordre de 10 000 Hz. Cette raie est légèrement déplacée par rapport à la première (fig. III 4b<sub>2</sub>) et montre en outre un effet d'anisotropie car sa largeur varie légèrement autour de la valeur de 10 000 Hz suivant la position de l'échantillon par rapport au champ magnétique.

Le signal des ions hydroxyles  $OH^-$  n'est donc pas observé. Ayant affaire à un échantillon paramagnétique, il était prévisible que la raie des ions hydroxyles  $OH^-$  deviendrait si large que son observation aussi bien à l'état réduit qu'oxydé, deviendrait impossible et ceci même avec un décalage du champ de plus ou moins 100 KHz. On peut en effet estimer, à partir de la proportionnalité entre la largeur de raie et le champ magnétique que la raie de résonance des ions  $OH^-$  à 200 MHz, aurait une largeur supérieure à 500 KHz. Ce résultat n'est donc pas surprenant et la RMN large bande reste encore la meilleure méthode pour étudier les hydroxyles des échantillons paramagnétiques. La RMN à transformée de Fourier ne permet donc pas non plus de mettre en évidence directement cet  $H^*$  sur les échantillons réduits, démontrant ainsi la relative restriction de mobilité de cette espèce ou la proximité des centres paramagnétiques ( $H^*$  est au moins aussi figé que le proton d'un  $OH^-$  et est en interaction paramagnétique au moins aussi forte). Nous allons essayer de mieux préciser ces phénomènes en nous intéressant à l'aspect physique des raies (effets dipolaires magnétiques et mobilité).

### III.6. DISCUSSIONS SUR L'ASPECT PHYSIQUE DES PHENOMENES OBSERVES EN RMN SUR LES "CHROMITES DE CUIVRE"

Du fait de la non observation de l'espèce  $H^*$ , mise en évidence indirectement, il serait intéressant d'analyser brièvement l'aspect physique des phénomènes RMN en abordant dans cette optique l'étude d'un certain nombre de paramètres qui semblent jouer un rôle important dans la RMN des chromites de cuivre telle la largeur de raie de pic à pic ou plus précisément le second moment. L'étude de ces paramètres, comme il a été précisé dans le chapitre I, revêt une grande importance car elle est liée aux interactions dipolaires magnétiques entre ces protons, donc à leurs distances, ainsi qu'à leur mobilité. L'observation ou la non observation d'une faible quantité de protons en RMN peut donc être liée à leur faible mobilité. De plus, dans notre cas, les chromites de cuivre sont fortement

paramagnétiques, et il n'est pas possible d'obtenir de façon indépendante de la fréquence, la valeur de la largeur de raie  $\Delta H_{pp}$  ou second moment  $M_2$ . Cette largeur de raie est représentative du seul champ magnétique créé au niveau du noyau par les protons environnants (I 28a) et sa connaissance permet d'apprécier l'importance de l'interaction dipolaire proton-proton. Nous avons donc mesuré la largeur de raie et dans quelques cas calculé le glissement et le second moment des différents solides en fonction de la fréquence.

Sur la figure III 5b, les largeurs de raie  $\Delta H_{pp}$  de l'échantillon reportées en fonction de la fréquence  $\nu$ , donnent des droites ayant une même pente positive pour les solides de différents rapports. L'effet paramagnétique de pseudo-contact (ch. I p. 17) des chromites de cuivre est aussi bien mis en évidence et est en outre le même quelque soit le rapport Cu/Cr, du fait de la similarité des pentes. Ceci confirme que seul le chrome intervient à ce niveau. L'extrapolation, à l'origine des différentes droites, donne la valeur à champ nul de  $(\Delta H_{pp})_0$ , à partir de laquelle on peut estimer grossièrement la valeur du second moment à champ nul  $M_2^0$  en appliquant la relation I 20a (si on assimile la raie à une gaussienne).

L'exploitation plus approfondie de la figure III 5b montre que plus le nombre d'ions hydroxyles  $\text{OH}^-$  par chrome décroît, plus  $(\Delta H_{pp})_0$  est faible. Ceci montre bien le lien qui existe entre la largeur de raie d'une part, les interactions dipolaires et éventuellement la mobilité entre protons d'autre part. En procédant à l'étude physique du solide, nous avons tenté de voir lequel de ces deux phénomènes intervient de façon prépondérante. De même, en exprimant la relation I 28a liant le second moment  $M_2$  au champ magnétique en fonction de la fréquence  $\nu_0$  et en regroupant les termes constants sous la lettre K, on obtient une expression du type:

$$M_2 = M_2^0 + \frac{K \nu_0^2}{(T + \theta)^2} \quad (\text{III } 1a)$$

Le report pour un catalyseur de rapport 1 des valeurs du second moment  $M_2$  en fonction de  $\nu_0^2$ , donne une droite (fig. III 6b) dont l'ordonnée à l'origine est égale à  $M_2^0 = 6,5$  gauss et la pente  $p = \frac{K}{(T + \theta)^2} = 2,410^{-14}$  rend compte de la loi paramagnétique à température ambiante.  $\theta$ , constante de Curie-Weiss est reliée à l'interaction d'échange des électrons. Plus

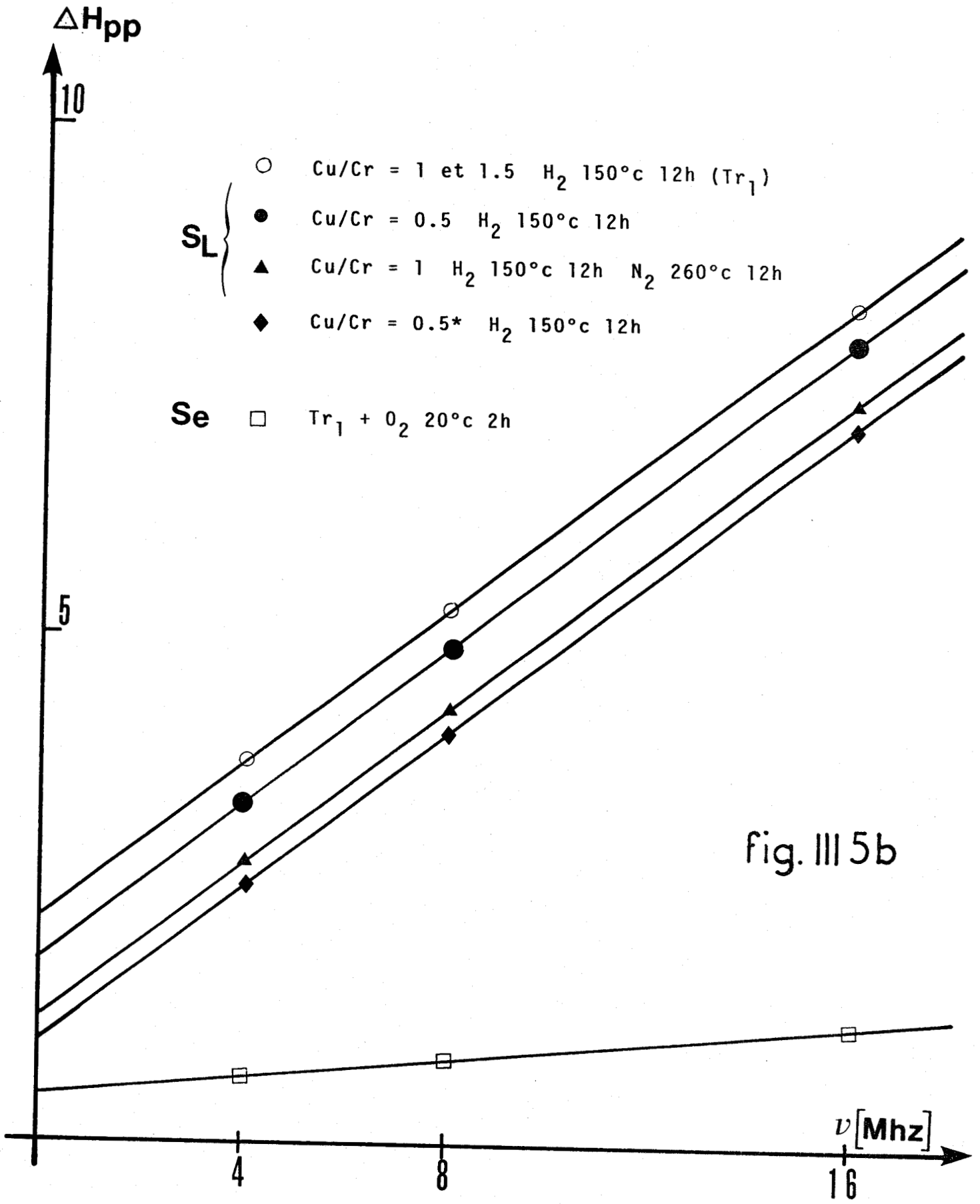


fig. III 5b



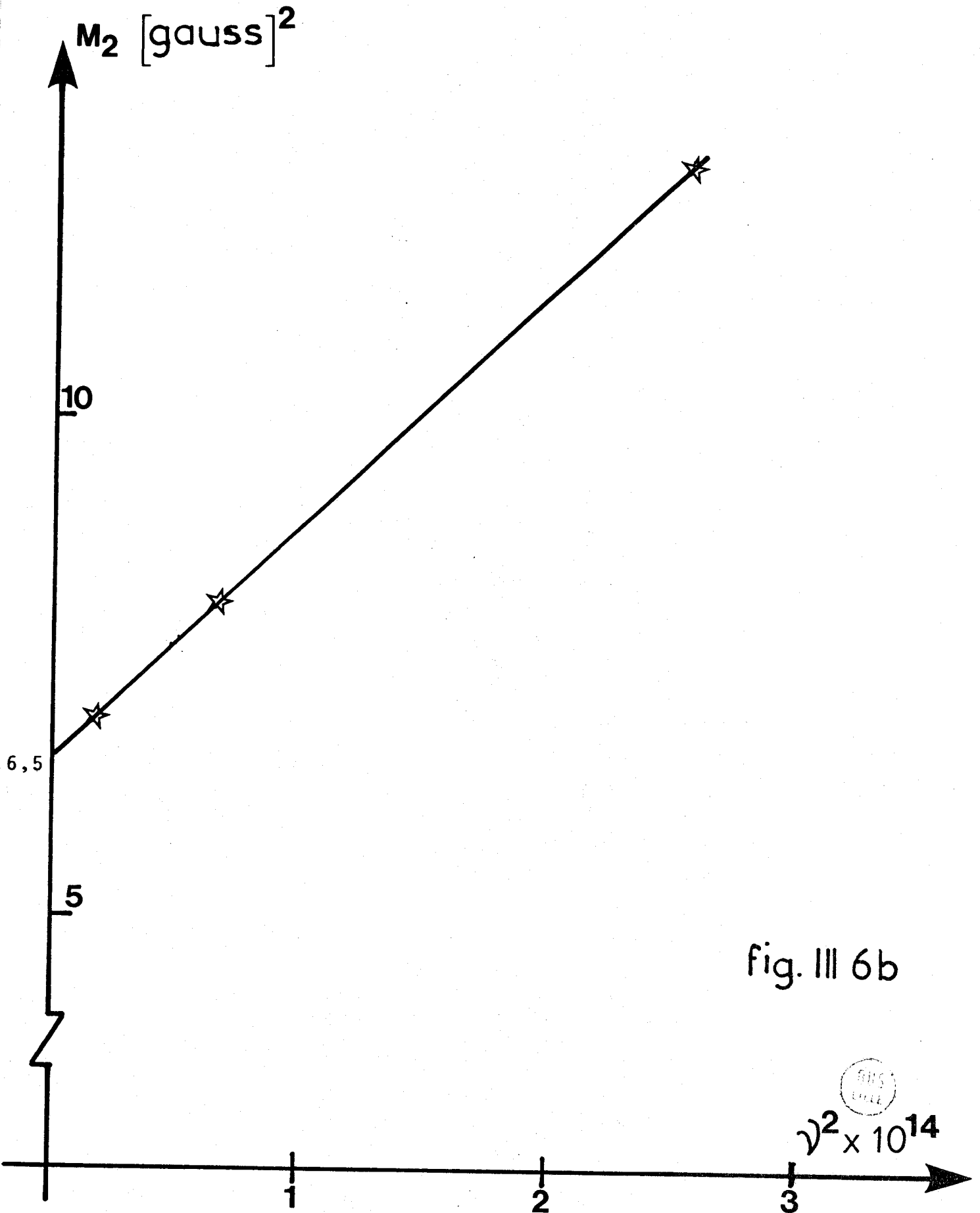


fig. III 6b



intéressante est la constante paramagnétique K qui englobe tous les termes sensibles aux phénomènes d'interactions dipolaires magnétiques avec Cr<sup>3+</sup>. Ayant déterminé la pente p, K peut être calculée si  $\theta$  est connu. L'expression I 28a du chapitre I, réécrite ci-dessus sous forme III 1a, peut être aussi formulée autrement (III 2a) de manière à permettre une étude en température et voir ainsi comment interviennent les effets dipolaires ou de mobilité.

$$\frac{1}{M_{2p} - M_{2p}^0} = \frac{1}{K \nu_0^2} (T + \theta)^2 \quad (\text{III } 2a)$$

En traçant donc  $\frac{1}{M_2 - M_2^0}$  en fonction de  $(T + \theta)^2$  (fig. III 7b) on devrait

trouver une relation linéaire avec la même valeur de K que précédemment, si seules interviennent les interactions dipolaires magnétiques. Pour ce faire, nous avons besoin de connaître la valeur de  $\theta$  qui peut être déterminée par une méthode d'approches successives. Une étude en température entre -160°C et +180°C a donc été faite sur un échantillon réduit à 135°C pendant 12 h. Nous avons préféré faire l'étude sur l'état réduit plutôt que sur l'état oxydé car ce dernier aurait fait apparaître un signal étroit supplémentaire dû à H\* dont la mobilité en fonction de la température pourrait fausser le phénomène qu'on désire observer. Sur la figure III 7b, pour une valeur donnée de  $\theta$ , seule une portion de chaque courbe présente une partie linéaire, ce qui ne permet pas de déterminer  $\theta$  sans ambiguïté. Néanmoins, cette étude montre que dans cet intervalle de température, de -160°C à +100°C, les effets dipolaires magnétiques proton-proton et proton -Cr<sup>3+</sup> doivent intervenir de façon prépondérante. Après 100°C et surtout à 180°C, l'effet de mobilité perturbe notablement la courbe. Les valeurs de K qui ont été reportées dans le tableau III 10c, montrent bien que quelque soit la valeur de  $\theta$ , l'ordre de grandeur est conservé, la valeur  $\theta = 100^\circ\text{C}$  semblant néanmoins donner le meilleur accord.

La variation de température peut donc avoir 2 effets : - soit paramagnétique soit de mobilité - sur les largeurs de raie RMN des ions hydroxyles OH<sup>-</sup>. Ainsi, à température ambiante où on travaille habituellement pour le signal des OH<sup>-</sup> à l'état réduit, on a affaire essentiellement au phénomène paramagnétique, la mobilité n'intervenant qu'à des températures plus élevées.

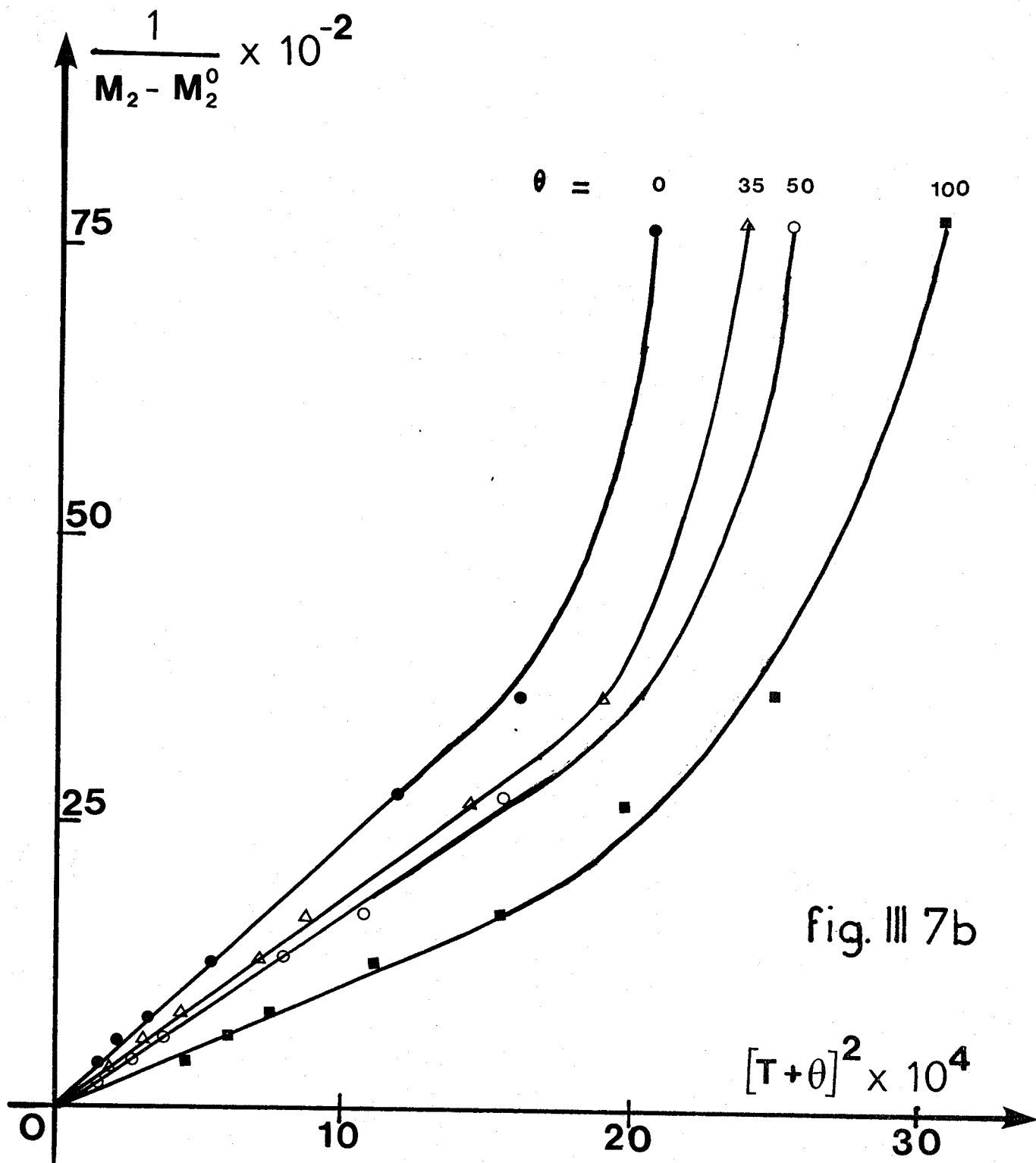


fig. III 7b



tableau III 10c

$\theta$	0	35	50	100
$p_1$ (III 7b)	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$1,88 \cdot 10^{-6}$	$1,75 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$
$K$ (III 7b)	$17,0 \cdot 10^{-10}$	$20,8 \cdot 10^{-10}$	$22,3 \cdot 10^{-10}$	$35,5 \cdot 10^{-10}$
$K$ (III 6b)	$20,6 \cdot 10^{-10}$	$25,8 \cdot 10^{-10}$	$28,2 \cdot 10^{-10}$	$37,0 \cdot 10^{-10}$

### III.7. COMPORTEMENT PARTICULIER DU SOLIDE $Cu/Cr = 0,5^*$ RECUIT A $500^\circ C$

Contrairement aux catalyseurs dont le précurseur est recuit à  $370^\circ C$  sous azote sec, le chromite de cuivre  $Cu/Cr = 0,5^*$  recuit à  $500^\circ C$ , présente un comportement différent en RMN aussi bien à l'état réduit qu'à l'état réoxydé (fig. III 8b). Son spectre à l'état réduit est composé de 2 raies larges  $S_{L1}$  dont la largeur de pic à pic  $\Delta H_{pp}$  à 8MHz est égale à 9,07 gauss et  $S_{L2}$  dont  $\Delta H_{pp} = 4,40$  gauss (fig. III 8b<sub>1</sub>). Si le spectre est enregistré à 4 MHz (fig. III 9b), il est toujours composé de 2 raies mais pour  $S_{L1}$ ,  $\Delta H_{pp} = 9$  gauss et pour  $S_{L2}$ ,  $\Delta H_{pp} = 2,2$  gauss. Nous avons donc affaire à 2 types de protons dont l'un  $S_{L1}$  est pratiquement insensible à la fréquence de mesure. Il semble évident que les protons de type  $S_{L2}$  compte tenu de la largeur de raie et du comportement magnétique, sont les mêmes que ceux observés dans les solides recuits à  $370^\circ C$  (signal large) et sont donc des ions hydroxyles liés au chrome. Quant aux protons de type  $S_{L1}$ , compte tenu de leur largeur de raie, ils proviennent vraisemblablement des protons d'une eau en réseau rigide. En effet, les valeurs du second moment trouvées sont très voisines de celles de la littérature pour une eau en réseau rigide (4) (5) et cette eau est probablement très proche d'un centre moins paramagnétique, ce qui fait que l'interaction proton-proton l'emporte sur l'interaction proton-chrome expliquant ainsi l'insensibilité de  $\Delta H_{pp}$  au champ magnétique. Après déconvolution des deux signaux (fig. III 8b<sub>1</sub>) l'intensité des protons de type  $S_{L2}$  a pu être déterminée

SONDE 8 Mhz

$H_0 = 1860 \text{ g.}$

$\Delta H = 25 \text{ g./25 mn}$

$Y = 10 \text{ mv/cm}$

$T_p. \text{ Rep.} = 10 \text{ s.}$

$\text{Cu/Cr} = 0.5^*$

$H_2 \text{ } 150^\circ\text{c } 12\text{h } (Tr_1)$

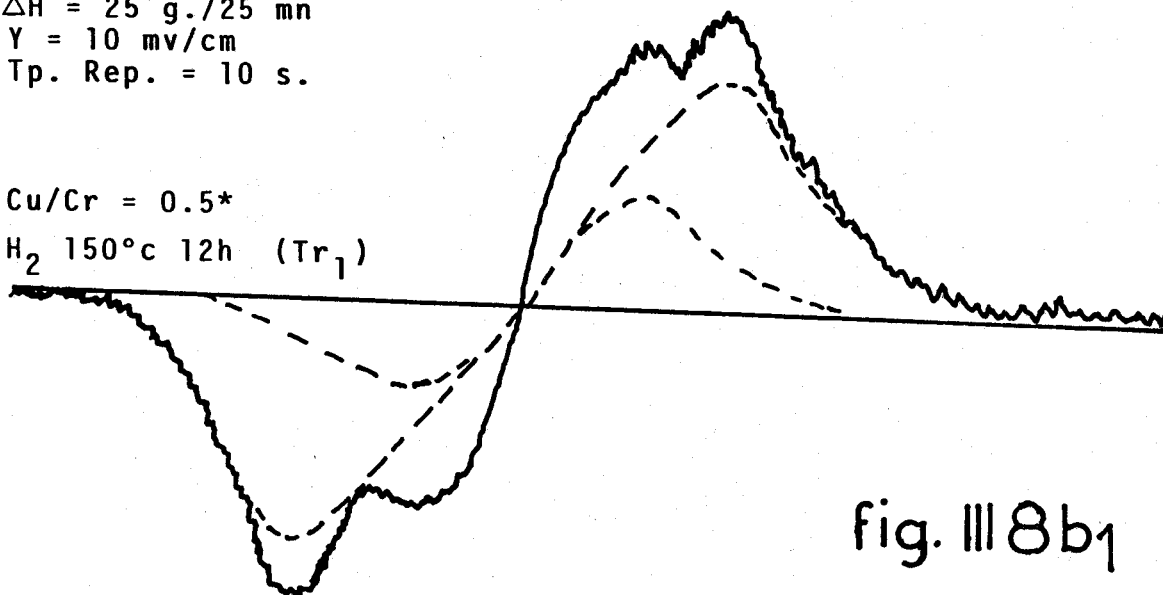


fig. III 8b<sub>1</sub>

$(Tr_1) + O_2 \text{ } 20^\circ\text{c } 2\text{h}$

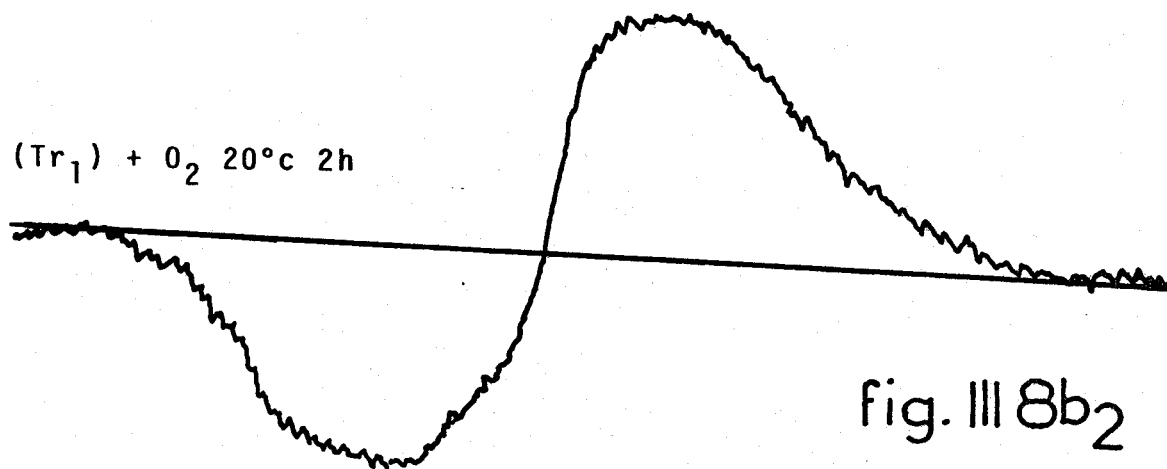


fig. III 8b<sub>2</sub>





SONDE 4 Mhz

$H_0 = 930 \text{ g.}$

$\Delta H = 25 \text{ g./25 mn}$

$Y = 10 \text{ mv/cm}$

$T_p. \text{ Rep.} = 10 \text{ s.}$

$\text{Cu/Cr} = 0.5^*$

$H_2 \text{ } 150^\circ\text{C } 12\text{h } (Tr_1)$

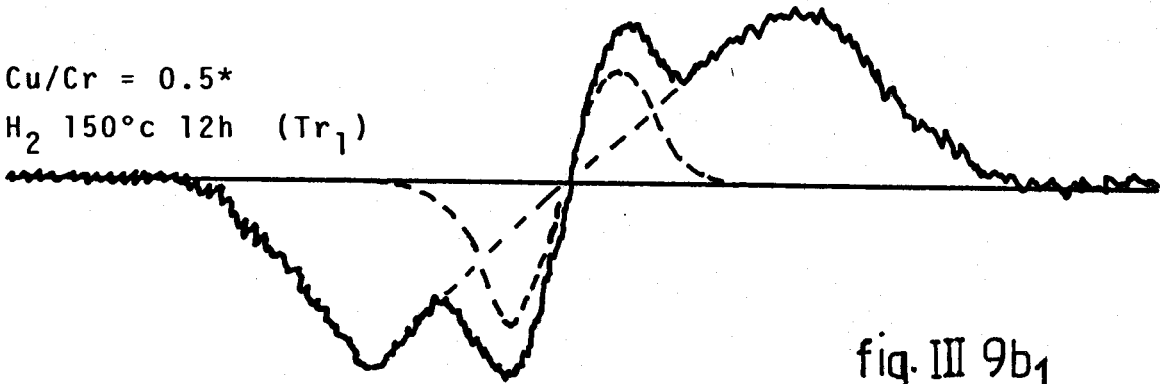


fig. III 9b<sub>1</sub>

$(Tr_1) + O_2 \text{ } 20^\circ\text{C } 2\text{h}$

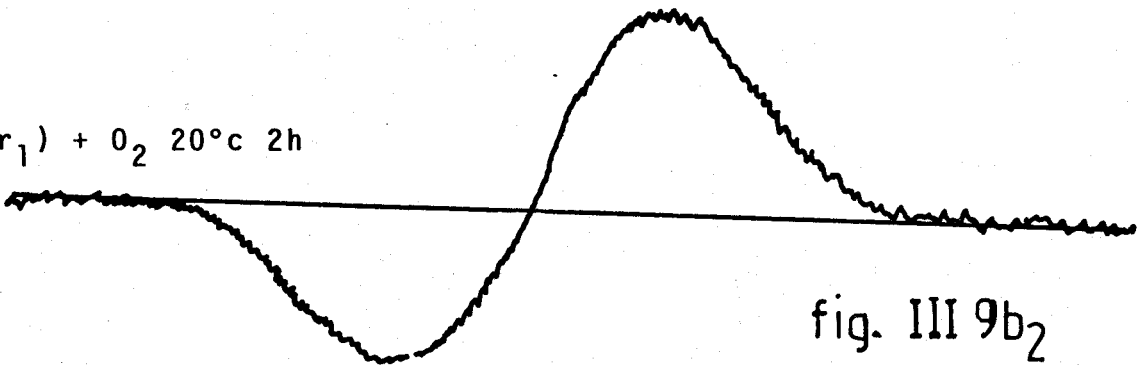
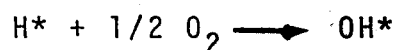


fig. III 9b<sub>2</sub>

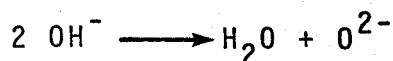


et évaluée à 0,2 H/Cr. Quant aux protons de type  $S_{L1}$ , du fait de leur comportement physique différent, leur facteur de réponse par rapport à la référence standard (chapitre II.2.31) dans les conditions habituelles d'observation risque de s'en trouver considérablement modifié. Cette imprécision peut toutefois être levée. En effet, quand on réoxyde le catalyseur réduit, les 2 raies  $S_{L1}$  et  $S_{L2}$  coalescent (fig. III 8b<sub>2</sub>) pour donner une seule raie de largeur intermédiaire  $\Delta H_{pp} = 6$  gauss. Nous avons donc utilisé une astuce de calcul reposant sur la formule de détermination de la largeur de raie moyenne proposée par KASANSKY et collaborateurs (I 24a) quand il y a coalescence pour calculer le nombre de protons par chrome qui s'élève à 0,16.

Après oxydation, l'évaluation directe du nombre d'ions hydroxyles par chrome donne 0,40 OH/Cr. Ce résultat important laisse donc supposer que le solide réduit contient bien également l'espèce hydrogène  $H^*$ , même si le signal étroit d'eau physisorbé après oxydation n'est pas observé il peut être exprimé par différence à 0,04  $H^*$  par chrome. Du fait du faible taux d'hydroxylation de ce solide, il est raisonnable de penser qu'au cours de la réaction d'oxydation, simplement la réaction suivante se produit:



qui n'est pas suivie dans ce cas de la réaction



L'ensemble de ces résultats sera confirmé par le dosage des espèces  $H^*$  par l'isoprène qui sera étudié dans le prochain chapitre.

tableau III 11c

Cu/Cr = 0,5* n° 140	H <sub>2</sub> 160°C 12h		H <sub>2</sub> 160°C 12h O <sub>2</sub> 20°C 2h
	S <sub>L1</sub>	S <sub>L2</sub>	
L <sub>pp</sub> en gauss	9,0	4,4	6
n <sup>OH</sup> /Cr ou n <sup>H</sup> /Cr	0,16	0,20	0,40

### III.8. ECHANGE ISOTOPIQUE

Le fait qu'il y ait plusieurs types d'hydrogène localisés différemment dans le solide réduit nous a conduit à étudier leur échange isotopique par le deuterium de l'eau lourde. On discutera ici uniquement la modification observée au niveau du solide en reportant dans le chapitre suivant l'étude concernant la réactivité avec l'isoprène.

Un échantillon de "chromite de cuivre" Cu/Cr = 1 a été réduit à 150°C pendant 12 heures puis déshydraté à 200°C durant 2h (tableau III 12c) et les ions hydroxyles OH<sup>-</sup> ont été progressivement substitués par des OD<sup>-</sup> en faisant passer dans le réacteur N<sub>2</sub> + D<sub>2</sub>O à saturation sous flux. Les résultats reportés au tableau III 12c montrent qu'à température ambiante, on peut substituer environ 80 % des ions hydroxyles par des OD<sup>-</sup> au bout de 48h. L'eau lourde réagit avec les ions hydroxyles suivant le schéma :



Le spectre RMN du catalyseur deutéré donne donc un signal composé de deux raies : l'une large représentant les OH<sup>-</sup> restants et l'autre étroite représentant H<sub>2</sub>O<sub>ads</sub>. Les intensités de ces deux raies diminuent régulièrement avec le temps de passage de D<sub>2</sub>O. Ainsi, si une partie de l'eau formée reste adsorbée sur le catalyseur, une bonne partie s'en va sous forme H<sub>2</sub>O<sub>ads</sub> → H<sub>2</sub>O<sub>gaz</sub>. Si le catalyseur réduit puis deutéré est ensuite oxydé à température ambiante, le spectre RMN ne donne plus qu'une seule raie. On n'observe donc pas de raie étroite prouvant l'existence de H\* non échangé dans le solide. L'isoprène est alors utilisé comme molécule réactive, laquelle donne des produits d'hydrogénation prouvant bien l'existence d'espèces (H\* ou D\*) après réduction puis deuteration par D<sub>2</sub>O. Les produits de réaction obtenus seront étudiés plus en détail dans le prochain chapitre. L'observation principale qui sera faite ici est qu'on obtient plus d'ions hydroxyles après réaction du solide réduit puis deutéré avec l'isoprène (tableau III 13c). Ce phénomène est essentiellement dû à la dilution isotopique. En effet, compte tenu de la quantité d'isoprène injecté et du temps de réaction, on peut s'attendre à ce qu'il y ait cet échange important entre les H de l'isoprène et les D du solide.

tableau III 12c

Cu/Cr = 1 n° 153	H <sub>2</sub> 150°C 14h N <sub>2</sub> 200°C 2h <u>Tr<sub>1</sub></u>	Tr <sub>1</sub> + D <sub>2</sub> O 20°C 3h <u>Tr<sub>2</sub></u>		Tr <sub>2</sub> + D <sub>2</sub> O 48h 20°C <u>Tr<sub>3</sub></u>		Tr <sub>3</sub> + O <sub>2</sub> 20°C 3h <u>Tr<sub>4</sub></u>		Tr <sub>4</sub> + N <sub>2</sub> 160°C 3h <u>Tr<sub>5</sub></u>	Tr <sub>5</sub> + H <sub>2</sub> 160°C 12h <u>Tr<sub>6</sub></u>	Tr <sub>6</sub> + O <sub>2</sub> 20°C 3h <u>Tr<sub>7</sub></u>	
	S <sub>L</sub>	S <sub>L</sub>	S <sub>e</sub>	S <sub>L</sub>	S <sub>e</sub>	S <sub>L</sub>	S <sub>e</sub>	S <sub>L</sub>	S <sub>L</sub>	S <sub>L</sub>	S <sub>e</sub>
Δ H <sub>pp</sub> gauss	5,0	4,4	0,67	4,1	0,67	3,2	-	3	5,0	5,0	1,0
n <sup>OH</sup> /Cr ou n <sup>H</sup> /Cr	0,9	0,51	0,27	0,25	0,025	0,20	-	0,1	0,8	0,8	0,11

tableau III 13c

Cu/Cr = 1 n° 135	H <sub>2</sub> 150°C 12h <u>Tr<sub>1</sub></u>	Tr <sub>1</sub> + D <sub>2</sub> O 20°C 48h <u>Tr<sub>2</sub></u>		Tr <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> 100°C 2h <u>Tr<sub>3</sub></u>		Tr <sub>3</sub> + <del>115°C 16h</del> <u>Tr<sub>4</sub></u>	Tr <sub>4</sub> + O <sub>2</sub> 20°C 2h <u>Tr<sub>5</sub></u>
	S <sub>L</sub>	S <sub>L</sub>	S <sub>e</sub>	S <sub>L</sub>	S <sub>e</sub>	S <sub>L</sub>	S <sub>L</sub>
Δ H <sub>pp</sub> gauss	5,1	4,1	0,67	2,8	-	3,2	3,2
n <sup>OH</sup> /Cr ou n <sup>H</sup> /Cr	1,0	0,25	0,025	0,22	-	0,37	0,37



## CONCLUSION

Nous avons mis en évidence par RMN large bande, l'existence d'une espèce hydrogène H\* différents des ions hydroxyles dans le "chromite de cuivre" réduit. Cet hydrogène H\* a été caractérisé grâce à sa réactivité avec l'oxygène et estimer quantitativement à partir de l'eau physisorbée formée. Une étude sur l'aspect physique du solide a été faite montrant les deux effets (paramagnétique et de mobilité) que peut avoir la variation de température. Enfin, l'analyse de la substitution isotopique nous a montré l'importance du phénomène d'échange existant entre les protons de ce solide.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) G. WROBEL, P. WALTER, J.P. BEAUFILS, CR. Acad. Sc. C 283, 335.
- (2) James A. IBERS, C.H. HOLM and C.R. ADAMS, Phys. Rev. Vol. 121, n° 6, March 15, (1961).
- (3) G. WROBEL, thèse d'ETAT, n° 570 (1983) Lille.
- (4) H. PFEIFER, "N.M.R. and Relaxation of Molecules Adsorbed on Solids" Vol. 7 p. 96 et 112, Ed. P. DIEHL, E. FLUCK, R. KOSFELD
- (5) HENRY A. RESING "N.M.R. Relaxation of Molecules Adsorbed on Surfaces" Advances in Molecular Relaxation Processes p. 109-154, Ed. ELSEVIER Publishing Company, Amsterdam (Netherlands)

C H A P I T R E    I V

DOSAGE DE L'HYDROGENE REACTIF H\*  
PAR L'ISOPRENE

--0000000--

## INTRODUCTION

Nous venons de mettre en évidence une espèce hydrogène  $H^*$  réactive dans les "chromites de cuivre" réduits. L'oxygène est connu comme molécule efficace pour doser les espèces d'hydrogène dans les solides, notamment dans les bronzes (1) mais il présente au moins deux inconvénients :

- Possibilité de réaction avec d'autres ions du solide réduit
- Incertitude sur la quantité d'eau physisorbée formée

L'oxygène ne réagira donc pas uniquement avec l'hydrogène  $H^*$  mais aussi avec le cuivre réduit (2), ce qui modifie les propriétés électroniques des composés et peut laisser planer une incertitude au niveau des mesures quantitatives RMN. De plus, l'évaluation de la concentration de  $H^*$  se faisant à partir de la concentration de l'eau physisorbée observable après oxydation, ceci suppose implicitement d'une part que la totalité des espèces  $H^*$  donne de l'eau physisorbée et d'autre part que la quantité d'eau désorbée dans ces conditions est négligeable.

C'est pourquoi, nous avons jugé indispensable d'utiliser l'hydrogénation d'un hydrocarbure polyinsaturé, peut être moins efficace cinétiquement mais qui présente la particularité de ne pas modifier les états d'oxydation du cuivre (cf ch. V) et qui permet, d'une part de montrer que  $H^*$  réduit sélectivement un diène et d'autre part de confirmer la validité du dosage quantitatif RMN. Nous avons choisi comme molécule-test l'isoprène.

### IV.1. DOSAGE DE L'HYDROGENE REACTIF $H^*$ PAR L'ISOPRENE

#### IV.1.1. MODE OPERATOIRE

Comme précédemment, une masse connue  $m$  de catalyseur est mise en lit catalytique dans le réacteur qu'on introduit à l'intérieur du four disposé horizontalement (fig. A.1. 1b). Après une réduction de 12 heures à  $150^\circ\text{C}$  sous flux d'hydrogène, le catalyseur est laissé sous flux d'azote sec pendant environ une heure de manière à éliminer toute trace d'hydrogène gazeux. Pour certaines expériences, la température du four est portée ensuite à  $200^\circ\text{C}$  pendant 4 heures sous courant d'azote sec afin d'abaisser le nombre d'ions hydroxyles formés. La température du four est ramenée



à 20°C, le réacteur est isolé et un contrôle RMN effectué de façon à le comparer au résultat RMN standard.

Le catalyseur réduit est remis en lit catalytique horizontal dans le réacteur. Une quantité connue d'isoprène calculée par excès sur la base du nombre d'atome d'hydrogène déterminé par RMN et susceptible de réduire le diène y est injectée (fig. A.1. 2b). On porte la température du four à 110°C, température à partir de laquelle la réaction d'hydrogénation se produit avec une vitesse appréciable. Après 12 heures, les produits de la réaction (isoprène restant + monoènes formés) sont entraînés par un courant d'azote sec dans un piège refroidi à environ -60°C à l'aide d'un mélange d'éthanol + azote liquide (fig. A.1. 2b). Une seconde (éventuellement troisième) charge en isoprène est alors envoyée sur le catalyseur dans les mêmes conditions et les produits sont à nouveau analysés. Enfin, un contrôle RMN (avant et après réoxydation à 20°C) est effectué (fig. IV 1b).

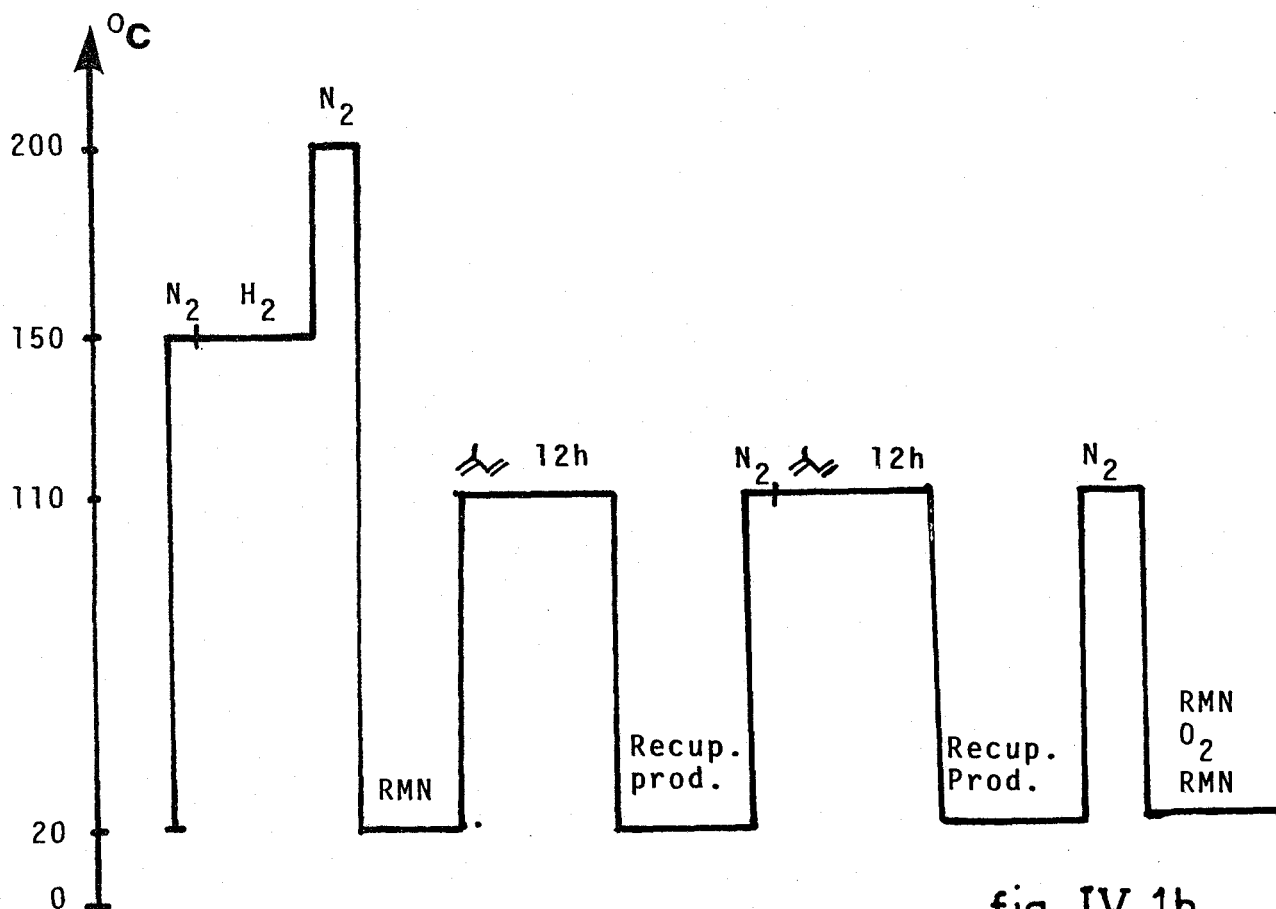


fig. IV 1b

#### IV.1.2. ANALYSE DES PRODUITS

Les produits de la réaction sont analysés à température ambiante par chromatographie en phase gazeuse à "détection FID" sur une colonne (10m, 1/8") de diméthylsulfolane (D.M.S.) à 20 % sur "Fire brick" (80 à 100 mesh). Le gaz vecteur utilisé est l'hélium.

#### IV.2. RESULTATS ET DISCUSSION

La réoxydation des catalyseurs réduits permet en RMN de les classer en deux catégories :

- 1) ceux dont la réoxydation conduit à une raie étroite
- 2) ceux dont la réoxydation ne donne pas de raie étroite

Nous avons fait réagir l'isoprène avec l'ensemble de ces deux catégories de catalyseurs dans les conditions définies au schéma IV 1b et les résultats sont reportés dans les tableaux IV 1c, IV 2c, IV 3c, IV 4c, IV 5c, IV 6c, IV 7c et IV 8c, on constate qu'il y a bien une hydrogénation sélective de l'isoprène en monoènes aussi bien pour les catalyseurs de la catégorie n° 1 que pour certains de la catégorie n° 2. Il existe donc dans certains solides réduits un hydrogène réactif H\* et donc l'absence d'une raie étroite en RMN après réoxydation n'implique pas nécessairement la non existence de cet hydrogène réactif (ex : 0,5\*).

La quantité de cet hydrogène H\* présent dans les catalyseurs appartenant à la catégorie n° 1 a été calculée. Les résultats montrent qu'il n'y a pas une consommation totale de l'hydrogène réactif lors de la première charge malgré la quantité de réactif supérieure à la stoechiométrie. Il faut une deuxième charge d'isoprène afin de consommer le reste d'hydrogène, la troisième charge n'entraînant plus de réaction d'hydrogénation. Les valeurs reportées dans le tableau n° IV 9c montrent une parfaite concordance entre le dosage par RMN et le dosage par isoprène pour les catalyseurs de la première catégorie.

Ainsi, pour les oxydes mixtes prétraités à 370°C, le dosage RMN par réoxydation du catalyseur réduit et le dosage par isoprène donnent la même quantité d'espèces hydrogène dans le solide, ce qui prouve la validité des deux méthodes.

TABLEAUX DE DOSAGE RELATIFS AUX CATALYSEURS DE LA 1ère CATEGORIE

tableau IV 1c : n° 157 Cu/Cr = 0,5  $m_c = 2,4$  g  $V_{\text{C}_2} = 84 \mu\text{l}$



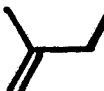
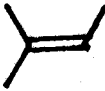
Produits de réaction					$\alpha_T$ en %	$n_H/g$
charge 1	-	11,4	20,4	68,2	79,4	0,70.10 <sup>-3</sup>
charge 2	-	32,1	19,0	48,9	18,4	
charge 3	-	13,0	17,4	69,6	1,5	

tableau IV 2c : Cu/Cr = 1 n° 162  $m_c = 2,7$  g  $V_{\text{C}_2} = 84 \mu\text{l}$


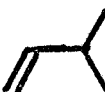
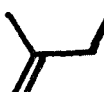
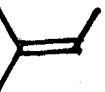


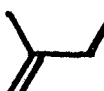
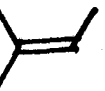
Produits de réaction					$\alpha_T$ en %	$n_H/g$
charge 1	-	0,8	8,5	90,7	79,4	0,72.10 <sup>-3</sup>
charge 2	-	12,2	15,8	72,0	34,8	
charge 3	-	13,0	22,0	65,0	1,5	

tableau IV 3c : Cu/Cr = 1,5 n° 139  $m_c = 2,8$  g  $V_{\text{C}_2} = 84 \mu\text{l}$

Produits de réaction					$\alpha_T$ en %	$n_H/g$
charge 1	0,7	15,6	17,2	66,5	44,4	0,43.10 <sup>-3</sup>
charge 2	-	17,0	19,0	64,0	25,3	
charge 3	-	26,6	23,3	50,1	1,5	

\* -  $\alpha_T$  : conversion totale par charge

- Les produits de réaction sont reportés en % sélectivité



TABLEAUX RELATIFS AUX CATALYSEURS DE LA 2ème CATEGORIE

tableau IV 4c : Cu/Cr = 0,5\* n° 124 (recuit 500°C)  $m_c = 3$  g



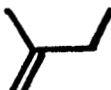
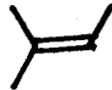

Produits traitements	Produits				$\alpha_T$	$n_{H/g}$
						
N <sub>2</sub> 135°C 2h H <sub>2</sub> 135°C 12h N <sub>2</sub> 135°C 2h  84 µl 110°C 15h	-	14,7	52,1	33	57,2	0,3 10 <sup>-3</sup>

tableau IV 5c : Cu/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1 % en Cu imprégné n° 10 A  $m_c = 3$  g


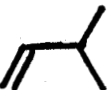
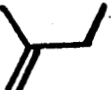
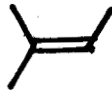



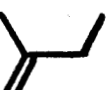
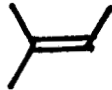

Produits traitements	Produits				$\alpha_T$	$n_{H/g}$
						
N <sub>2</sub> 150°C 2h H <sub>2</sub> 150°C 12h N <sub>2</sub> 110°C 2h  84 µl 110°C 15h	-	18,7	56,1	25,2	12,3	0,11 10 <sup>-3</sup>

tableau IV 6c : 2CuO + Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (mélange mécanique)  $m_c = 3$  g

Produits traitements	Produits				$\alpha_T$	$n_{H/g}$
						
N <sub>2</sub> 150°C 2h H <sub>2</sub> 150°C 12h N <sub>2</sub> 110°C 2h  84 µl 110°C 15h	8,3	20	13,3	58,3	6,0	0,04 10 <sup>-3</sup>

BUS  
VILLE

tableau IV 7c :  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  1 % en cuivre  $m_c = 2 \text{ g}$   $V_{\text{isoprène}} = 90 \mu\text{l}$



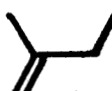
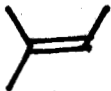

traitements	Produits				$\alpha_T$	$n_{\text{H/g}}$
						
$\text{N}_2$ 250°C 2h $\text{H}_2$ 250°C 12h $\text{N}_2$ 110°C 2h  110°C 15h	-	13,3	30,0	58,3	0,6	-

tableau IV 8c :  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  coprécipité  $m_c = 2 \text{ g}$   $V_{\text{isoprène}} = 90 \mu\text{l}$




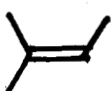

traitements	Produits				$\alpha_T$	$n_{\text{H/g}}$
						
$\text{N}_2$ 250°C 2h $\text{H}_2$ 250°C 12h $\text{N}_2$ 110°C 2h  110°C 15h	14,3	11,9	31,5	61,9	2,1	$0,02 \cdot 10^{-3}$

tableau IV 9c : Catalyseurs de première catégorie

Echantillons	$\text{Cu}/\text{Cr} = 0,5$ $\Phi X$	$\text{Cu}/\text{Cr} = 1$ $\Phi X$	$\text{Cu}/\text{Cr} = 1,5$ $\Phi X$
$n_{\text{H/g}}$ par RMN	$0,72 \cdot 10^{-3}$	$0,77 \cdot 10^{-3}$	$0,48 \cdot 10^{-3}$
$n_{\text{H/g}}$ par dosage isoprène	$0,70 \cdot 10^{-3}$	$0,72 \cdot 10^{-3}$	$0,43 \cdot 10^{-3}$

B/S  
L/EF

De plus, le dosage RMN effectué en introduisant l'oxygène à 20°C sur le solide Cu/Cr = 1, après le dosage partiel par l'isoprène limité à la première charge, laisse apparaître un signal étroit estimé à  $0,18 \cdot 10^{-3}$  H\*/g (fig. IV 2b). La quantité d'isoprène hydrogéné correspondant dans ce cas à  $0,57 \cdot 10^{-3}$  H\*/g, nous vérifions la parfaite additivité des deux dosages. Ceci montre donc sans aucune ambiguïté que c'est bien la même espèce H\* qui réagit avec l'oxygène ou l'isoprène.

Le dosage par isoprène conduisant en outre à une certaine distribution des monoènes formés, ce point sera maintenant brièvement discuté en tenant compte des deux classes de solides précédemment définies.

#### IV.2.1. REMARQUES SUR LA DISTRIBUTION DES MONOENES OBTENUS

##### IV.2.11 Catalyseurs dont la réoxydation conduit en RMN à une raie étroite

On observe que, pour ces catalyseurs, le produit principal de la réaction, quelque soit le rapport Cu/Cr est l'isomère le plus stable thermodynamiquement : le méthyl-2 butène-2 ( $M_2 B_2$ ), puis viennent ensuite pratiquement dans la même proportion, le méthyl-2 butène-1 ( $M_2 B_1$ ) et le méthyl-3 butène-1 ( $M_3 B_1$ ). DUFAU (3) dans l'étude de l'hydrogénation de l'isoprène sur un "chromite de cuivre" de rapport Cu/Cr = 1, trouve comme produit principal le  $M_2 B_1$ , puis venaient par ordre d'importance le  $M_3 B_1$  et le  $M_2 B_2$ . DAAGE (4) dans l'étude de la sélectivité de différents "chromites de cuivre" en régime dynamique trouve aussi comme produit principal le  $M_2 B_1$ . Cette différence de comportement est évidemment due aux conditions expérimentales qui ne sont pas les mêmes notamment au niveau de :

- la phase réactionnelle : phase liquide pour l'étude de DUFAU, phase gazeuse en régime dynamique pour DAAGE et phase gazeuse en régime stationnaire dans notre cas.

- et surtout les temps de réaction qui varient de 0,1 s dans les expériences de DAAGE, quelques minutes chez DUFAU à environ 12 heures dans les nôtres.

Un temps de contact très long en régime stationnaire favorise la formation de l'isomère thermodynamiquement le plus stable qu'est le méthyl-2 Butène-2.

SONDE 8 Mhz

$H_0 = 1860 \text{ g.}$

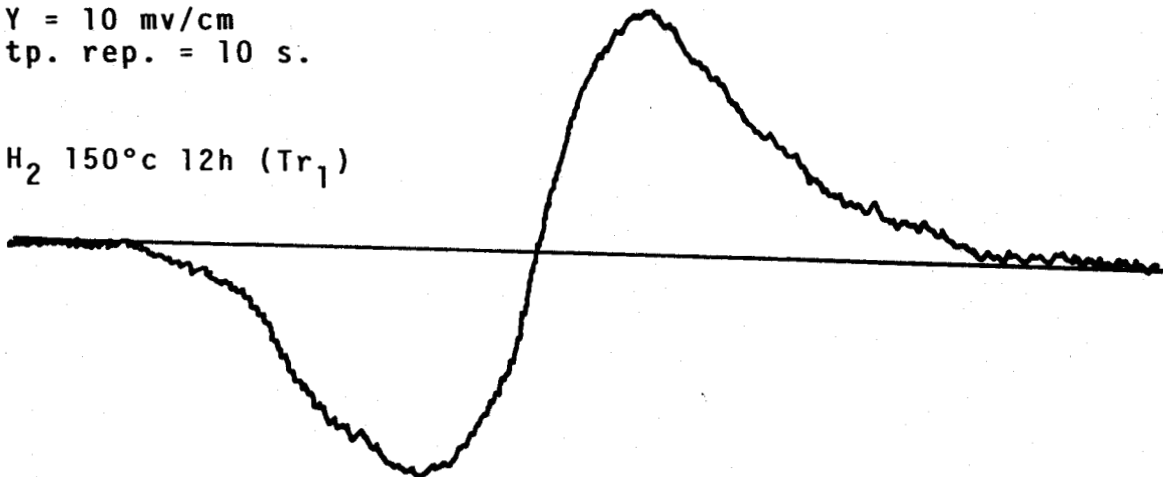
$\Delta H = 25 \text{ g./25 mn}$

Mod. Lev. = 100x500

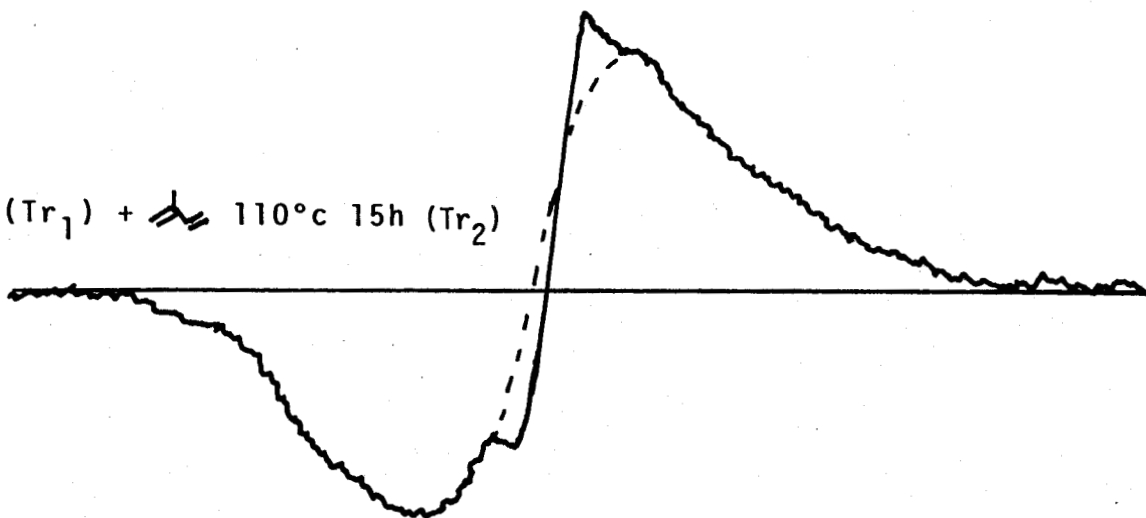
$Y = 10 \text{ mv/cm}$

tp. rep. = 10 s.

$H_2 \text{ } 150^\circ\text{c } 12\text{h (Tr}_1\text{)}$



$(\text{Tr}_1) + \text{CH}_2=\text{CH}_2 \text{ } 110^\circ\text{c } 15\text{h (Tr}_2\text{)}$



$(\text{Tr}_2) + \text{CH}_2=\text{CH}_2 \text{ } 110^\circ\text{c } 12\text{h}$

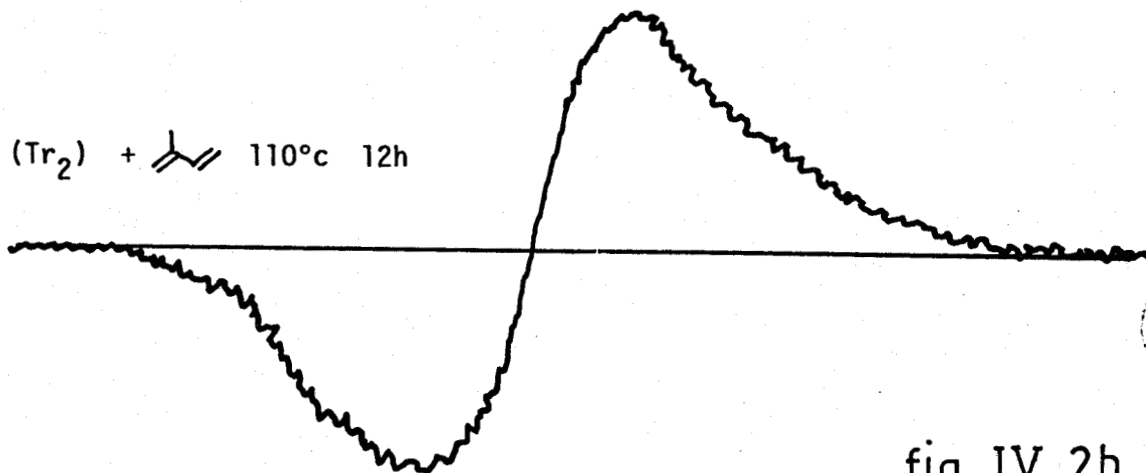






fig. IV 2b

Les expériences de DAAGE ayant lieu en phase gazeuse comme les nôtres, on peut tenter de comparer les résultats obtenus dans les deux cas. Nous avons calculé une distribution moyenne Sm par produit obtenu pour les différents catalyseurs que nous reportons dans le tableau IV 10c.

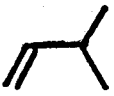

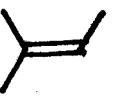
tableau IV 10c : distribution moyenne des produits obtenus pour les différents catalyseurs.

Produits de réaction Cu/Cr				
0,5	-	18,8	18,9	62,2
1	-	8,5	15,3	75,8
1,5	0,2	19,7	19,9	60

On constate une distribution similaire pour les rapports 0,5 et 1,5 alors que le "chromite de cuivre" de rapport Cu/Cr = 1 apparaît un peu plus sélectif en faveur du monoène le plus stable, le méthyl-2 butène-2. Quand on compare les résultats de ce tableau à ceux obtenus par DAAGE (tableau IV 11c) quand il étudie la sélectivité des différents catalyseurs en régime dynamique, on observe que le produit principal de la réaction devient ici le méthyl-2 butène-1 (monoène cinétiquement le plus favorisé). BECHARA (5) a montré, en outre, toujours dans ces conditions, que le "chromite de cuivre" de rapport Cu/Cr = 1 est le plus actif. Le fait que ce catalyseur dans les conditions proches de la thermodynamique est le plus sélectif pour l'isomère le plus stable est à corrélérer à sa plus grande activité.



tableau IV 11c : distribution des produits sur les différents catalyseurs en régime dynamique.



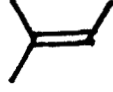
Cu/Cr				activité relative à l'état stationnaire	$n_{H/g}$
0,5	8,6	83,1	8,3	0,54	$0,70 \cdot 10^{-3}$
1	6,9	85,1	8,0	1	$0,72 \cdot 10^{-3}$
1,5	11,1	79,9	9	0,63	$0,43 \cdot 10^{-3}$
0,5*	8,8	79,8	11,4	0,12	$0,3 \cdot 10^{-3}$

#### IV.2.12 Catalyseurs dont la réoxydation ne donne pas en RMN une raie étroite

Parmi les solides étudiés, il convient encore de distinguer 2 cas : ceux qui contiennent du chrome et du cuivre (tableaux IV 4c, IV 5c et IV 6c) et ceux qui contiennent de l'aluminium et du cuivre (tableaux IV 7c et IV 8c). Les taux de conversion obtenus dans ce dernier cas sont si faibles que la conclusion qui s'impose est qu'il n'existe pratiquement pas d'espèces  $H^*$  dans ces solides dans des conditions de réduction et de réaction identique. Par contre, les résultats des solides contenant le chrome sont intéressants. En effet, le mélange mécanique  $2Cu + Cr_2O_3$  (tableau IV 6c) donne très peu de conversion alors qu'il contient autant de cuivre que de chrome, tandis que le solide  $Cu/Cr_2O_3$   $\alpha$  avec 1 % du cuivre imprégné (tableau IV 5c) donne une conversion relativement élevée (12%) pour un taux de cuivre très faible. Cela montre que l'existence de  $H^*$  est liée à la formation d'une phase particulière  $Cu,Cr,O$  dans les chromites de cuivre : dans le cas de  $Cu/Cr_2O_3$   $\alpha$  avec 1 % en cuivre imprégné, il y a vraisemblablement modification superficielle de phase. Le cas du chromite

de cuivre Cu/Cr = 0,5\* recuit à 500°C est le plus intéressant dans cette série de solide. En effet, tout comme en RMN (III.7) son comportement est particulier quand on le compare aux catalyseurs recuits à 370°C. Sur le plan quantitatif, le nombre de H\* par gramme contenu dans ce catalyseur est beaucoup plus faible ( $0,31 \cdot 10^{-3}$  au lieu de  $0,70 \cdot 10^{-3}$  lorsque le recuit est effectué à 370°C), ceci est à corrélérer avec son activité catalytique plus faible (tableau IV 11c) : activité relative de 0,12 au lieu de 0,54 pour le solide de même rapport Cu/Cr mais recuit à 370°C. Ceci explique également la production du méthyl-2 butène-1 comme produit principal, c'est à dire le produit favorisé cinétiquement et non thermodynamiquement (tableau IV 12c).

tableau IV 12c

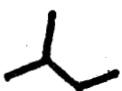
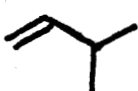
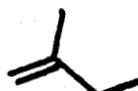

Cu/Cr = 0,5*			
régime dynamique	8,8	79,8	11,4
régime stationnaire	14,7	52,1	33

#### IV.2.2. REGENERATION DES ESPECES H\* DANS LES CATALYSEURS

Dans l'industrie, un catalyseur n'est pas seulement intéressant pour ses propriétés catalytiques présentes mais aussi pour la facilité avec laquelle ses propriétés essentielles peuvent être conservées ou régénérées après désactivation. Dans le cas des "chromites de cuivre" (catégorie I) après avoir consommé totalement l'hydrogène H\* par les deux charges successives d'isoprène, nous réduisons une nouvelle fois le catalyseur après avoir purgé le réacteur et effectuons à nouveau un dosage à l'isoprène dans les mêmes conditions que précédemment mais en nous limitant à la première charge. Les résultats obtenus sur les catalyseurs de rapport

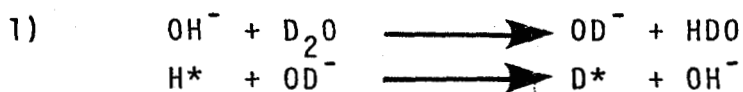
Cu/Cr = 0,5 et 1 (tableau IV 13c) montrent que l'état initial en H\* est pratiquement régénéré. On peut les rapprocher de ceux obtenus par DAAGE ( 4 ) qui a aussi montré que les espèces hydrogènes H\* sont réintroduites à 150°C, tout au moins en surface. Ainsi, d'après le dosage effectué, on voit que les espèces H\* sont aussi régénérées dans la masse (à 150°C sous H<sub>2</sub>).

tableau IV 13c

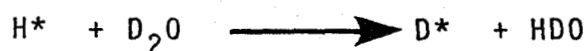
Produits de réaction Cu/Cr					<sup>n</sup> H/g
0,5 n° 162	-	17,9	22,1	59,2	0,50 10 <sup>-3</sup>
1 n° 157	-	7,8	14,1	78,0	0,56 10 <sup>-3</sup>

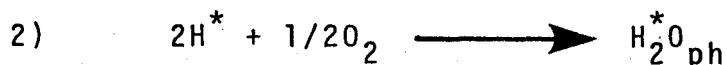
#### IV.2.3. EFFET DE D<sub>2</sub>O

Dans le chapitre précédent, l'utilisation de l'eau lourde D<sub>2</sub>O avait montré qu'on pouvait substituer environ 80 % des ions hydroxyles OH<sup>-</sup> par des OD<sup>-</sup> et dans ces conditions, le test à l'oxygène ne faisait plus apparaître de signal RMN étroit provenant de H\* (tableau III 13c). Ceci amène à envisager deux hypothèses concernant l'espèce H\* :

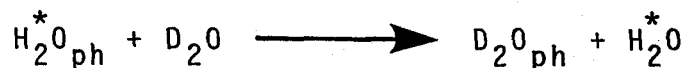


ce qui peut se traduire globalement par la réaction





et ensuite



Deux expériences ont été effectuées pour permettre éventuellement de choisir entre ces deux hypothèses. D'abord, un "chromite de cuivre" de rapport Cu/Cr = 1 réduit est soumis à 20°C à un traitement sous courant d'hélium saturé d'eau pendant une trentaine d'heures. L'espèce H\* n'est pas éliminée car la réaction avec l'isoprène est positive et le dosage donne  $0,72 \cdot 10^{-3}$  H\*/g. Ensuite, à la place de l'eau, on utilise D<sub>2</sub>O et on répète la même expérience. Les résultats du tableau IV 14c montrent, non seulement, que le diène a réagi, mais que la quantité de H\* est bien inférieure à celle à laquelle on aurait pu s'attendre :  $0,47 \cdot 10^{-3}$  H\*/g au lieu de  $0,72 \cdot 10^{-3}$  soit 65 % de la valeur initiale. Ainsi, outre l'échange entre les OH<sup>-</sup> et les OD<sup>-</sup> observé en RMN, cet important effet isotopique démontre qu'il existe aussi un échange entre H\* et D\*. Dès lors, il apparaît donc que l'échange doit avoir lieu avant l'oxydation (hypothèse 1). Au cours de l'étude de la réaction d'hydrogénation, les systèmes catalytiques peuvent être caractérisés par l'existence des espèce H\* et OH<sup>-</sup>. A partir du système D\*, OD<sup>-</sup>, obtenu par une réduction sous flux de deutérium, JALOWIECKI (6) ET DAAGE (4) ont montré que la distribution isotopique déterminée par spectroscopie de masse pour chaque produit et pour le réactif isoprène, est partiellement brouillée par l'existence d'une réaction d'échange. Dans ce cas, le seul paramètre significatif de la réaction d'hydrogénation est le nombre moyen de deuterium introduit par molécule hydrogénée  $\bar{n}_D$ . Ce nombre est obtenu par la formule :

$$\bar{n}_D = \frac{\sum_i \bar{n}_i \alpha_i}{\alpha_H}$$


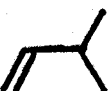
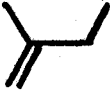
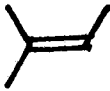


où  $\bar{n}_i$  est le nombre moyen de deuterium dans la molécule i

$\alpha_i$  et  $\alpha_H$  sont respectivement les conversions en produit i et en produits hydrogénés.

Ainsi, un système D\*,OD conduit à une valeur de  $\bar{n}_D$  égale à 2. Lorsque le catalyseur est traité par de la vapeur d'eau lourde, le  $\bar{n}_D$

obtenu est analogue à celui trouvé pour le catalyseur réduit sous deutérium. En conséquence, le traitement à la vapeur d'eau lourde aboutit à un système D\*,OD. Ceci prouve bien sans ambiguïté que des deux hypothèses précédemment énoncées, la première est la bonne. L'échange H\*,D\* a lieu donc avant oxydation et ceci justifie l'absence d'observation de raie étroite en RMN.

tableau IV 14c : Cu/Cr = 1 (n° 135)  $m_c = 2,5 \text{ g}$   $V_{\text{isoprène}} = 84 \mu\text{l}$

Produits traitements					$\alpha_T$	$N_{H/g}$
H <sub>2</sub> 160°C 12h D <sub>2</sub> O 20°C 32h N <sub>2</sub> 100°C 2h  115°C 16h	0,15	10,1	40,5	49,2	71,4	0,47 10 <sup>-3</sup>
N <sub>2</sub> 100°C 2h  115°C 16h	0,1	5,9	35,5	58,4	33,3	

### CONCLUSION

Le dosage avec l'isoprène confirme, non seulement l'existence de l'hydrogène réactif H\* mis en évidence dans les "chromites de cuivre" par RMN large bande, mais montre aussi que c'est la même espèce H\* qui réagit avec l'oxygène et l'isoprène d'une part, et qu'il est possible de corrélérer sa concentration à l'activité du catalyseur d'autre part. De plus, l'étude du catalyseur réduit, soumis à 20°C à un traitement sous courant d'hélium saturé d'eau lourde, nous a permis de montrer qu'il existe un échange entre H\* et D\* qui s'effectue avant oxydation excluant la possibilité d'observer une raie étroite en RMN.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) D. TINET, J.J. FRIPPIAT, J. Chim. Phys. 76, 867 (1979).
- (2) G. WROBEL, thèse d'ETAT, n° 570 (1983) Lille.
- (3) G. DUFAU, thèse de 3ème cycle, n° 435 (1973) Lille.
- (4) M. DAAGE, thèse d'ETAT, n° 573 (1983) Lille.
- (5) BECHARA, DEA (1982) Lille.
- (6) L. JALOWIECKI, DEA (1982) Lille.

C H A P I T R E V

ETUDE RPE DES "CHROMITES DE CUIVRE"

--0000000--

## INTRODUCTION

Nous avons mis en évidence précédemment une espèce hydrogène réactive  $H^*$  avec l'oxygène dans les "chromites de cuivre" réduits grâce à la RMN large bande. En étudiant l'hydrogénation de l'isoprène en monoènes en présence de ces catalyseurs et ceci en absence d'une phase gaz hydrogène, l'existence de cette espèce  $H^*$  dans les solides réduits a été confirmée. Toutefois, la localisation, la charge de cet hydrogène sont inconnus et des études supplémentaires concernant la structure intime du matériau sont donc nécessaires.

Plusieurs méthodes spectroscopiques ont été utilisées dans notre laboratoire pour caractériser la structure des composés étudiés.

G. WROBEL (1), grâce à la gravimétrie, l'analyse par diffraction X, la réflectance diffuse, la spectroscopie IR et les mesures de susceptibilité magnétique, a précisé la structure cristallographique de ces catalyseurs, la nature et la répartition des ions dans les précurseurs oxydes et échantillons réduits.

A. D'HUYSSER (2) a utilisé la méthode XPS pour analyser les premières couches atomiques du solide. Ceci l'a conduit à s'intéresser à la détermination des états chimiques des éléments présents à la surface du catalyseur.

Dans ce chapitre, nous allons utiliser la RPE pour obtenir des informations plus fines sur la nature des interactions magnétiques entre ions afin de compléter celles provenant des mesures de susceptibilité magnétique.

### V.1. RESUME DE L'ETUDE STRUCTURALE DES CHROMITES DE CUIVRE

Quelques informations essentielles sur l'état structural des "chromites de cuivre" ( $Cu/Cr = 0.5, 1, 1.5$ ) ont été obtenues par G. WROBEL et A. D'HUYSSER :

- Dans les conditions de préparation rappelées dans l'annexe I, le composé de rapport  $Cu/Cr = 0,5$  présente un diagramme de rayons X analogue au chromite de cuivre  $CuCr_2O_4$ , bien connu de structure spinelle



et de symétrie quadratique (1). Par contre, les composés de rapport Cu/Cr = 1 et 1,5 présentent un diagramme proche de celui du composé  $Cr_2O_3$  de structure spinelle également mais de symétrie cubique.

- Alors que la coordinance des ions  $Cr^{3+}$  dans les réseaux de type spinelle est essentiellement octaédrique B les spectres de réflectance diffuse indiquent dans les 3 cas précédents, la présence d'ions  $Cr^{3+}$  dans les sites tétraédriques A du réseau.

- Les spectres IR de ces solides prouvent l'existence d'ions  $Cr^{6+}$ . Ces ions  $Cr^{6+}$  contribuent à l'élaboration et à la stabilité de la phase spinelle de symétrie cubique. Leur disparition entraîne une démixion progressive du solide en chromite cuivrique et oxyde de cuivre.

- Un traitement à 150°C sous hydrogène entraîne la réduction d'une partie des ions cuivriques jusqu'au degré d'oxydation 0. Il y a alors formation de cristallites de cuivre métal en surface. La phase oxyde est aussi profondément modifiée et tous les composés donnent une structure spinelle de symétrie cubique avec disparition des ions  $Cr^{6+}$  qui sont réduits à l'état d'oxydation III et localisés en sites octaédriques B (tableau V 1c).

tableau V 1c

Cu/Cr	T° recuit	Précurseur Oxyde	Solide Réduit
0,5	370°C	Spinelle Quadratique	Spinelle Cubique
0,5*	500°C	Spinelle Quadratique	Spinelle Cubique
1	370°C	Spinelle Cubique	Spinelle Cubique
1,5	370°C	Spinelle Cubique	Spinelle Cubique

En utilisant l'ensemble des données gravimétriques, des résultats de spectroscopie XPS, RMN large bande, Infra-Rouge, de Diffraction X et de Réflectance diffuse, G. WROBEL a proposé les distributions ioniques

suivantes pour les solides :

ETAT OXYDE

tableau V 2c

Cu/Cr	Formules brutes	Formules ioniques	$\frac{Cr^{6+}}{Cr^{3+}}$
0,5*	$Cu_{0,95}Cr_{2,05}O_4$	$Cu_{0,08}^{+}Cu_{0,80}^{2+}Cr_{0,12}^{3+} Cu_{0,07}^{2+}Cr_{1,93}^{3+} O_4^{2-}$	
0,5	$Cu_{0,96}Cr_{1,92}O_4$	$Cu_{0,81}^{2+}Cr_{0,19}^{3+} [Cu_{0,15}^{2+}Cr_{0,10}^{6+}Cr_{1,63}^{3+} \square_{0,12}] O_4^{2-}$	0,06
1	$Cu_{1,32}Cr_{1,32}O_4$	$Cu_{0,74}^{2+}Cr_{0,26}^{3+} [Cu_{0,58}^{2+}Cr_{0,47}^{6+}Cr_{0,57}^{3+} \square_{0,36}] O_4^{2-}$	0,55
1,4	$Cu_{1,52}Cr_{1,08}O_4$	$Cu_{0,74}^{2+}Cr_{0,26}^{3+} [Cu_{0,78}^{2+}Cr_{0,57}^{6+}Cr_{0,25}^{3+} \square_{0,40}] O_4^{2-}$	1,12

ETAT REDUIT

tableau V 3c

Cu/Cr	Formules ioniques
0,5*	$0,37Cu^0 + H_{0,08}^{*} (Cu_A^{2+})_{0,53} (Cu_B^{+})_{0,10} Cr_2^{3+} O_{3,27}^{2-} (OH^{-})_{0,72}$
0,5	$0,52Cu^0 + H_{0,16}^{*} (Cu_A^{2+})_{0,29} (Cu_B^{+})_{0,15} Cr_{1,92}^{3+} O_{2,79}^{2-} (OH^{-})_{0,90}$
1	$0,59Cu^0 + H_{0,16}^{*} (Cu_A^{2+})_{0,15} (Cu_B^{2+})_{0,31} (Cu_B^{+})_{0,27} Cr_{1,32}^{3+} O_{1,97}^{2-} (OH^{-})_{1,20}$

A l'état réduit, les catalyseurs présentent donc une structure lacunaire similaire à celle du composé  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  stabilisée par des ions  $\text{OH}^-$ . C'est d'ailleurs après réduction, qu'en RMN large bande, nous avons mis en évidence une importante quantité d'ions hydroxyles. Si au niveau des composés de rapport  $\text{Cu}/\text{Cr} = 0,5^*$  et 1, les deux méthodes gravimétrique et RMN large bande, donnent sensiblement les mêmes quantité d'ions  $\text{OH}^-$  celles ci sont assez différentes pour le rapport  $\text{Cu}/\text{Cr} = 0,5$ .

La particularité de ces catalyseurs "chromites de cuivre" réside donc d'une part dans l'existence de l'espèce  $\text{H}^*$  après réduction et d'autre part de l'équilibre facile entre  $\text{Cu}_B^{2+}$  et  $\text{Cu}_B^+$ . Dès lors, il est à noter l'extrême importance des paramètres tels la température de recuit du précurseur et du rapport  $\text{Cu}/\text{Cr}$ . Parmi les "chromites de cuivre" étudiés, il ressort que c'est le solide recuit à  $370^\circ\text{C}$  et de rapport  $\text{Cu}/\text{Cr} = 1$  qui permet d'obtenir une plus grande quantité d'ions  $\text{Cu}_B^+$ . L'étude RPE qui sera entreprise doit apporter des informations plus précises sur le comportement magnétique de ces solides, en particulier sur les interactions entre ions  $\text{Cr}_B^{3+}$  et  $\text{Cu}_B^{2+}$  et permettre une justification supplémentaire des formules ioniques des différents solides étudiés. Mais avant d'entreprendre cette étude RPE des différents composés, il convient d'abord de faire quelques rappels bibliographiques.

## V.2. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

### V.2.1. RPE DU CUIVRE

Les solides étudiés étant à base de cuivre et de chrome, seuls les ions dérivant de ces éléments sont susceptibles d'être observés en RPE. Si le chrome a été très étudié en RPE, beaucoup moins d'auteurs ont utilisé cette technique pour l'étude des ions  $\text{Cu}^{2+}$  dans différentes matrices solides. On peut néanmoins retenir les travaux de KEEFFE et STONE (3), LUMBACK et VOITLANDER (4), DEEN et coll. (5) puis JACOBSON et SELWOOD (6), qui ont permis de mieux définir l'état de dispersion des ions cuivre sur un support alumine. De plus, la raie de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  (fig. V 2b<sub>1</sub>) supporté présente généralement une anisotropie trop importante pour permettre une exploitation quantitative précise.

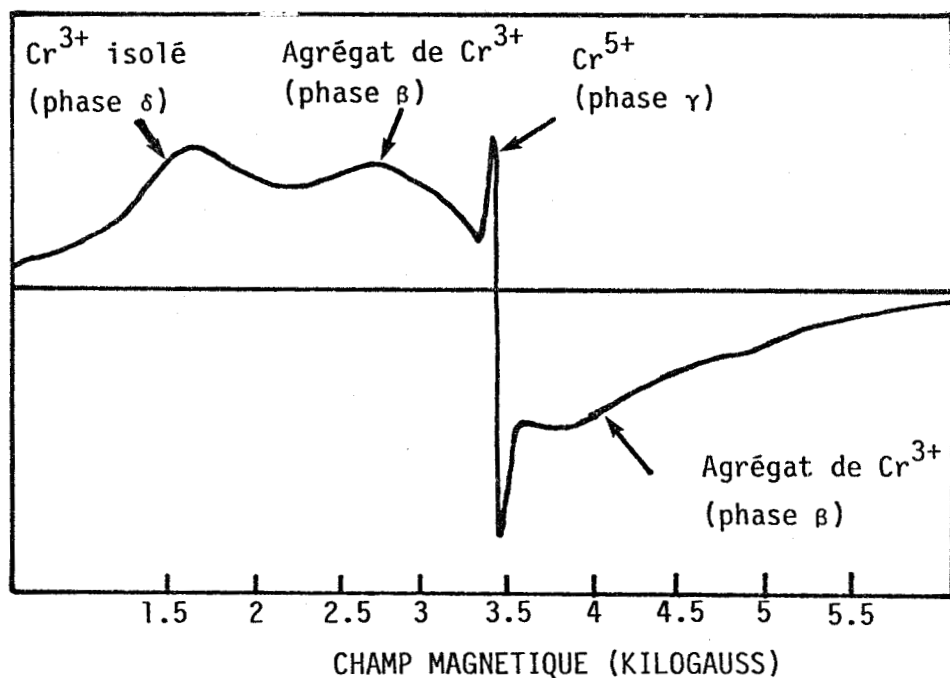
### V.2.2. RPE DU CHROME

Le chrome donne un signal RPE important dans le domaine paramagnétique au dessus de la température de Curie  $T_c$  et un très faible signal dans le domaine antiferromagnétique au dessous de  $T_c$  (7,8,9,10). Ce comportement a été étudié en détail par DAYHOFF (11,12) et FONER (13,14) qui l'ont interprété à l'aide de la théorie du champ moléculaire de l'antiferromagnétisme (15). RODE et coll. (16) ont entrepris l'étude des oxydes intermédiaires formés pendant la thermo-décomposition de l'anhydride chromique. Le décachromate de chrome, le dichromate de chrome et l'hydroxyde de chrome à température ambiante, de même que les composés ferromagnétiques de monochromate et le dioxyde de chrome au dessus de leur point de Curie à  $130^\circ\text{C}$ , donnent une raie d'absorption symétrique de  $L_{pp}$  entre 130 et 150 gauss avec un facteur  $g = 1,97$ . Mais les études les plus connues en RPE du chrome ont été faites notamment sur du chrome déposé sur alumine ou des coprécipités chrome-alumine, par POOLE et coll. (17,18), FONER et coll. (19,20), O'REILLY et Mac IVER (21,22).

Les études de O'REILLY et Mac IVER ont été réalisées sur des échantillons préparés par imprégnation de  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  avec du nitrate de chrome séchés à  $110^\circ\text{C}$ , calcinés à  $500^\circ\text{C}$  puis réduits sous  $\text{H}_2$  à  $500^\circ\text{C}$ . Ils présentent un spectre composé de 2 raies dont l'une importante et symétrique est centrée autour de 3500 gauss et l'autre assymétrique apparaît autour de 1500 gauss (fig. V 1b<sub>1</sub>). La première raie est notée  $\beta$  et la deuxième  $\delta$ . Le degré d'oxydation du chrome dans les 2 cas est égale à III. Nous nous intéresserons plus particulièrement au signal le plus important  $\beta$  et dont la largeur de pic à pic varie entre 500 et 1300 gauss. C'est la résonance des ions  $\text{Cr}^{3+}$  groupés. Son spectre ressemble à celui de  $\alpha\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\alpha\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  au dessus du point de Curie avec des largeurs de raie quelque peu différentes dues à une structure cristalline imparfaite et désordonnée. Sa largeur et sa forme sont les mêmes dans la bande X et Q indiquant que la largeur est gouvernée par les mécanismes d'élargissement dipôle-dipôle et de rétrécissement d'échange. La forme de la raie  $\beta$  est lorentzienne dans le domaine de température de  $-160^\circ\text{C}$  à  $200^\circ\text{C}$ .

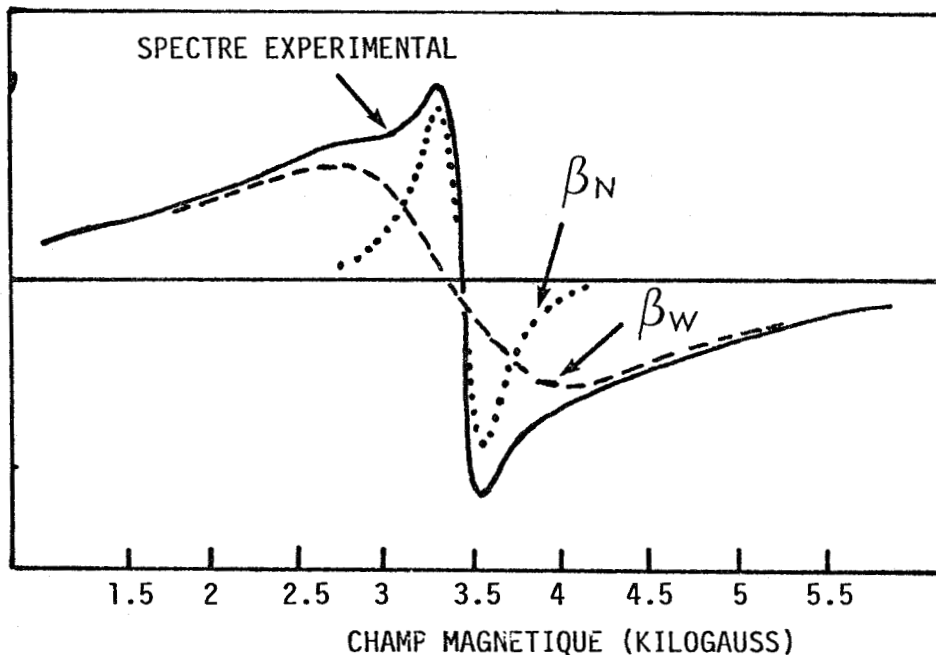
Une étude plus approfondie de POOLE et coll. (17) a montré que la résonance de la phase  $\beta$  se traduit parfois en réalité par une superposition d'une raie étroite notée  $\beta_N$  de largeur variant entre 300 et 750

fig. V 1b<sub>1</sub>



SPECTRE RPE D'UN ECHANTILLON  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (5,3 mole %) calciné à 750°C

fig. V 1b<sub>2</sub>



SPECTRE RPE D'UN ECHANTILLON  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (9,2 mole %).  
SPECTRE DECONVOLUE DE MANIERE A OBTENIR SES DEUX RAIES COMPOSANTES.



gauss et d'une raie large notée  $\beta_W$  avec  $L_{pp} \sim 1500$  gauss (fig. V 1b<sub>2</sub>). La phase correspondant à la raie  $\beta_N$  est antiferromagnétique à température ambiante tandis que celle correspondant à la raie  $\beta_W$  reste paramagnétique même à basse température. La température de Curie de la phase correspondant à la raie  $\beta_N$  est de 38°C. Son identification a été faite par diffraction X qui a indiqué la présence de  $\alpha\text{Cr}_2\text{O}_3$  dans la plupart des solides préparés par coprécipitation de chrome et d'alumine.

La phase correspondant à la raie  $\beta_W$  est, quant à elle, pratiquement indépendante de la concentration de chrome. Sur la base des études de diffraction X, il a été suggéré par POOLE que cette résonance serait due à une solution solide de chrome-alumine ayant des ions  $\text{Cr}^{3+}$  suffisamment concentrés pour que l'élargissement de la raie soit appréciable, mais néanmoins sans couplage antiferromagnétique important.

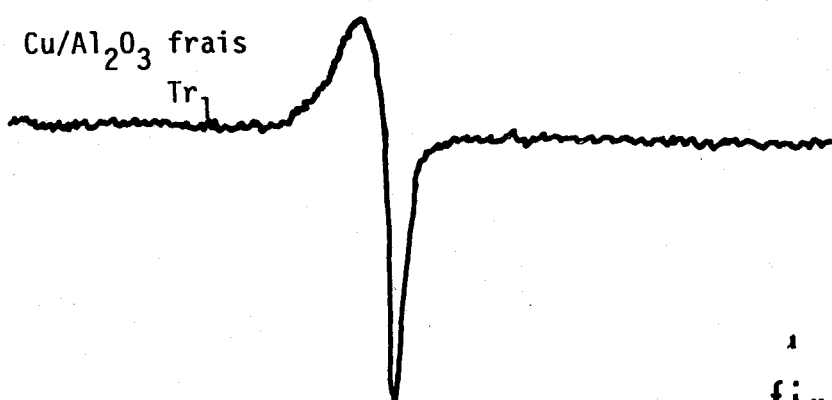
Il faut retenir enfin que, de façon générale, la dépendance de la largeur de raie de la phase  $\beta$  en fonction de la concentration en chrome dépend principalement de la manière dont les échantillons ont été préparés.

### V.3. RPE DES SOLIDES PREPARES AU LABORATOIRE

#### V.3.1. $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Le solide  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  où la concentration du cuivre en poids est de 1% a été préparé (A.I.1.5) et étudié. Ses spectres RPE à l'état initial, réduit ( $\text{H}_2$ , 250°C, 12h) et réoxydé à 20°C sont reportés sur les figures V 2b<sub>1</sub>, 2b<sub>2</sub> et 2b<sub>3</sub>, donnent une raie de largeur  $L_{pp} = 280$  gauss avec un  $g_{\perp} = 2,08$  et un  $g_{\parallel} = 2,33$ . Cette raie est très similaire à celle observée dans des composés contenant du cuivre par KNEUBUHL (23), VANNGARD et ASSA (24). Comme MATSUNAGA (25), BERGER et ROTH (26), nous l'attribuons à l'ion  $\text{Cu}^{2+}$ . On peut constater que les caractéristiques de cette raie ne varient pas beaucoup entre la réduction et la réoxydation.

L'hydroxyde de cuivre donne un signal de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  (fig. V 3b) plus symétrique mais extrêmement large. La raie de résonance du cuivre dans ce composé se situe aux alentours de 2900 gauss ( $g \approx 2,33$ ) avec une largeur de raie importante (1370 gauss). Cette raie de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  diffère de celle



H = 3370 gauss  
 $\Delta H = 5$  Kgauss/10 mm  
Mod. Lev. 200x200  
 $\gamma = 10$  mv/cm  
Tp. Rep. 1x1

1  
fig. **V** 2b<sub>1</sub>

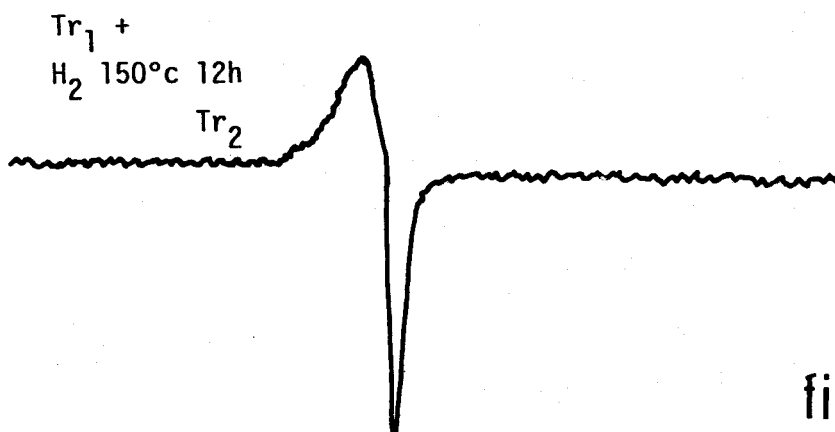


fig. **V** 2b<sub>2</sub>

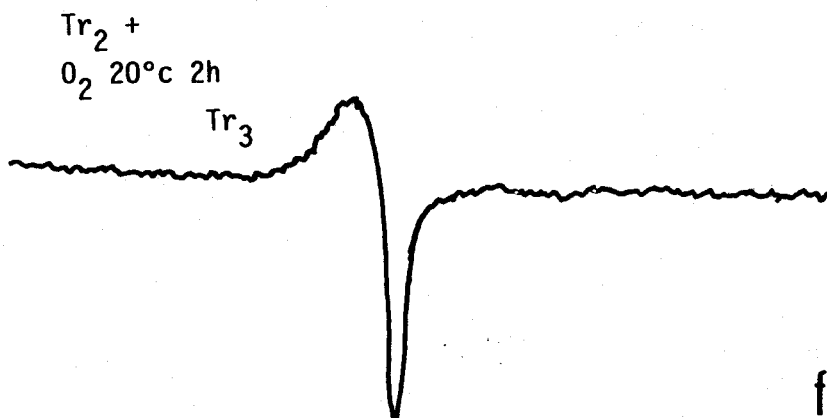
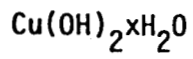


fig. **V** 2b<sub>3</sub>





H = 3370 gauss  
 $\Delta H = 5 \text{ Kgauss}/5 \text{ mn}$   
Mod. Lev. = 200x1000  
Y = 10 mv/cm  
Tp. Rep. = 1x1

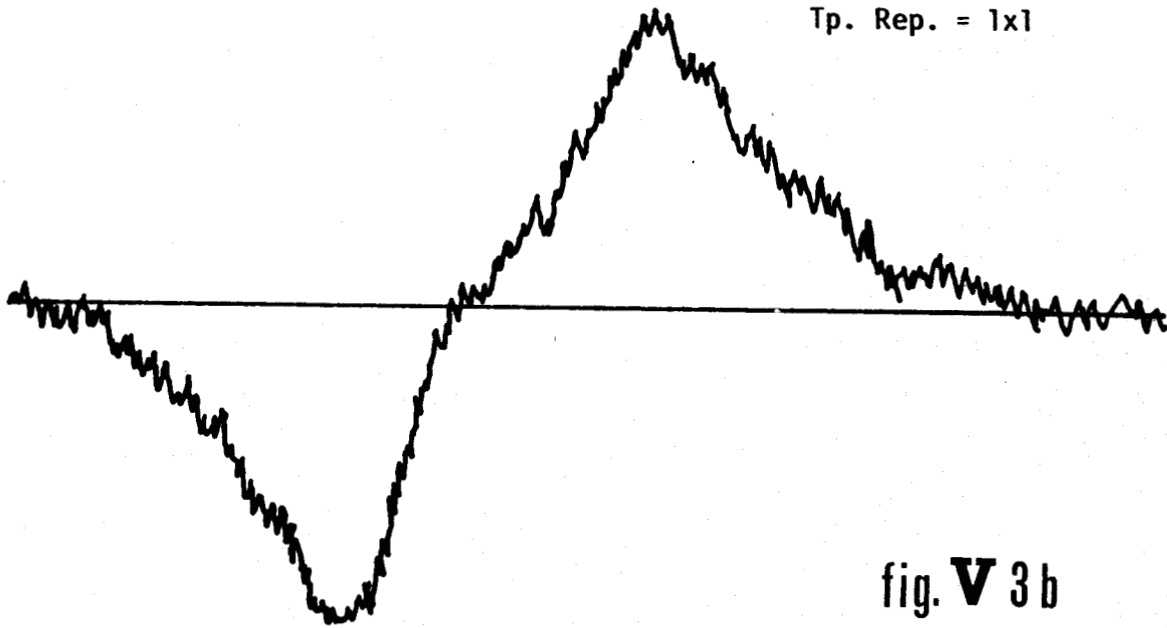


fig. V 3 b





observée dans les cuivre-alumine du fait de la nature du solide. Il convient en effet de rappeler que l'oxyde cuivrique auquel aboutit la déshydratation de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  ne présente plus aucun signal RPE, le temps de relaxation  $T_1$  étant dans ce cas trop court, même à très basse température.

### V.3.2. $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ET LE PRECURSEUR $\text{Cu}/\text{Cr} = 1$

L'hydroxyde de chrome  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et le précurseur amorphe ( $\text{Cu}/\text{Cr} = 1$  non traité à  $370^\circ\text{C}$  sous  $\text{N}_2$ ) ont été préparés (A.I.1.1 et 3) et étudiés par RPE. Le spectre du précurseur présente une raie de résonance aux alentours de 3370 gauss de forme lorentzienne avec un facteur  $g = 1,98$  et une largeur de raie  $L_{pp} = 890$  gauss (fig. V 4b<sub>1</sub>). Celui de l'hydroxyde de chrome monohydraté présente également une raie de résonance à 3370 gauss de forme lorentzienne avec  $g = 1,98$  et  $L_{pp} = 475$  gauss (fig. V 4b<sub>2</sub>). D'après le résumé bibliographique précédent, il s'agit d'un signal dû au chrome III comparable à celui de la phase  $\beta_W$ . La largeur plus faible observée dans le cas de  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  est due vraisemblablement à une plus faible interaction dipolaire entre les ions  $\text{Cr}^{3+}$  (distances plus importantes dans le gel). Une étude de la déshydratation en fonction du temps et de la température a été effectuée pour ces deux solides. Pour  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , le facteur  $g$  demeure constant quelque soit la température et égal à 1,98. Par contre, sa largeur de raie varie de 475 gauss à  $20^\circ\text{C}$  à 800 gauss à  $200^\circ\text{C}$ . Cette augmentation s'explique par le fait que les ions hydroxydes s'éliminant sous forme d'eau au cours de la déshydratation, les liaisons  $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$  se raccourcissent, ce qui favorise les interactions dipolaires entre les ions  $\text{Cr}^{3+}$ .

Le précurseur, quant à lui, présente un tout autre comportement. Sa largeur de raie passe de 885 gauss à  $20^\circ\text{C}$  à 1610 gauss à  $200^\circ\text{C}$  avant de retomber aux environs de 1250 gauss à  $250^\circ\text{C}$  puis à 1000 gauss à  $510^\circ\text{C}$ . Ceci montre la complexité des modifications des interactions d'échange et dipolaires qui interviennent à ce niveau. Le facteur  $g$  varie également fortement ; il vaut 1,98 à  $20^\circ\text{C}$ , 2,103 à  $200^\circ\text{C}$ , demeure stable aux environs de 2,50 entre 245 et  $378^\circ\text{C}$  avant de redescendre à 2,382 à  $510^\circ\text{C}$  (tableaux V 4c et V 5c). Il faut noter que cette étude ayant été réalisée par étapes successives sur un même échantillon, cela justifie le fait que  $g$  soit différent de celui obtenu par traitement direct et qui est égal à 1,98 à  $370^\circ\text{C}$ . Par ailleurs, cette augmentation du facteur  $g$ , donnant des valeurs

Lpp = 890 gauss

H = 3370 gauss

$\Delta H = 2,5 \text{ Kgauss/ } 5 \text{ mn}$

Mod. Lev. = 200x25

Tr. Rep. = out x 0,1

Y = 10 mv/cm

Cu/Cr = 1 précurseur frais

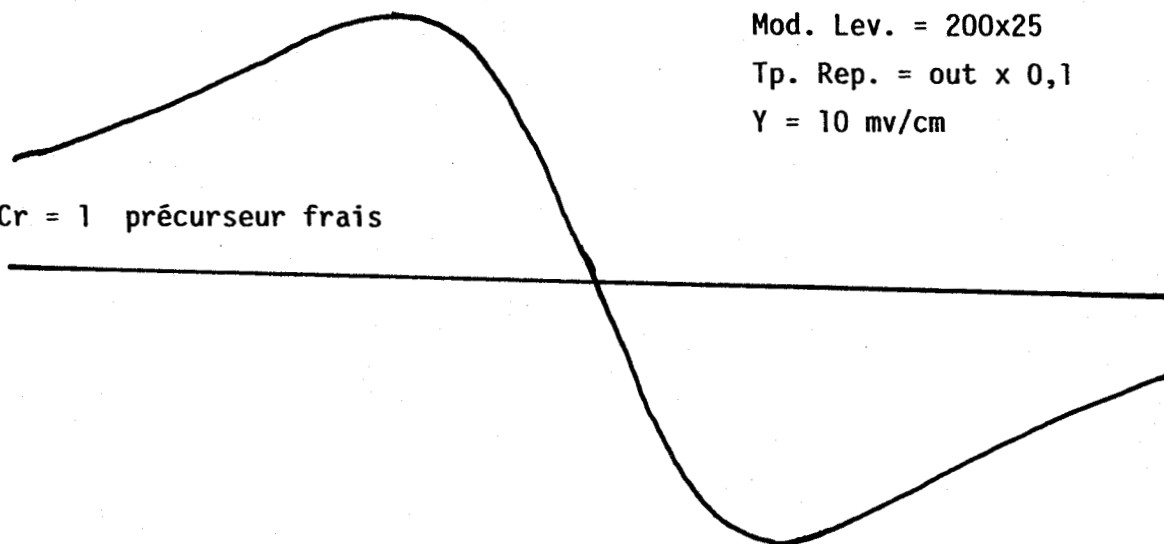


fig. V4b<sub>1</sub>

Lpp = 475 gauss

H = 3370 gauss

$\Delta H = 2,5 \text{ Kgauss/ } 5 \text{ mn}$

Mod. Lev. = 200x5

Tr. Rep. = out x 0,1

Y = 10 mv/cm

Cr(OH)<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O

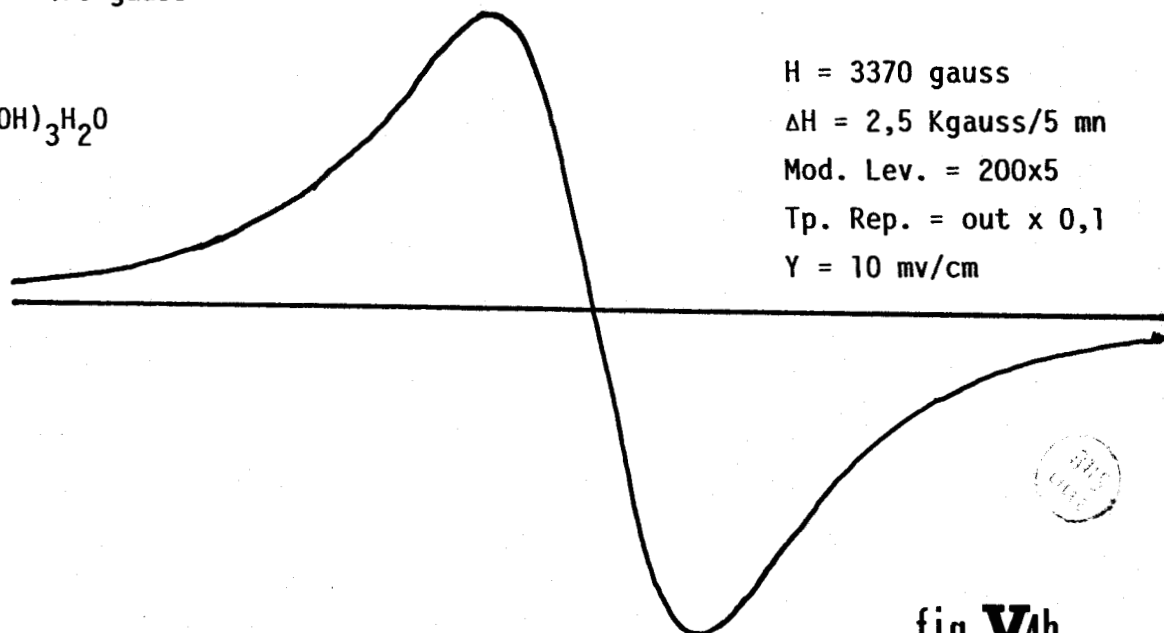


fig. V4b<sub>2</sub>

largement supérieures à 2, semble indiquer une influence non négligeable de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  (vraisemblablement par échange électronique  $\text{Cu}^{2+} - \text{Cr}^{3+}$ ) et laisse donc présager d'un échange électronique de type AB dans ces types de solides.

tableau V 4c : Précurseur en fonction de t°C et du temps de déshydratation  
Cu/Cr = 1 n° 122

Traitement	20°C	100°C 3h	200°C 5h30	245°C 5h	260°C 5h	378°C 4h	510°C 4h
g	1,98	2,003	2,103	2,477	2,477	2,525	2,382
Δ Hpp en gauss	885	1250	1610	1330	1170	1180	1000

tableau V 5c :  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en fonction de t°C et du temps de déshydratation

Traitement	20°C	100°C 1h	135°C 1h	200°C 2h	200°C 12h
g	1,98	1,98	1,98	1,98	1,98
Δ Hpp en gauss	475	525	550	800	1100

### V.3.3. RPE DES "CHROMITES DE CUIVRE"

Les résultats précédents illustrent bien combien la température et le mode de traitement des précurseurs sont importants pour l'obtention d'une phase donnée (caractérisée ici par les interactions magnétiques entre ses ions). Quatre échantillons de "chromites de cuivre" ont été

principalement étudiés : Cu/Cr = 0.5, 1 et 1.5 dont le précurseur est recuit à 370°C pendant 4h sous N<sub>2</sub> et Cu/Cr = 0.5\* recuit à 500°C dans les mêmes conditions.

Le spectre RPE de ces solides à l'état non réduit présente une raie très large (plusieurs Kilogauss) dans le cas des composés de rapport Cu/Cr = 0.5 0.5\* et 1.5, d'intensité variable mais en général très faible et de forme plutôt gaussienne. Le facteur g est égal à 1,98 pour les solides de rapport Cu/Cr = 0.5 et 0.5\* et 2,34 pour celui de rapport Cu/Cr = 1.5. Quant au "chromite de cuivre" de rapport Cu/Cr = 1, aucun signal notable n'est observé (tableau V 6c).

Après réduction par l'hydrogène à une température supérieure ou égale à 130°C mais inférieure à 230°C, tous les échantillons donnent une raie de forme quasi lorentzienne dont la largeur se situe entre 700 et 800 gauss avec un facteur g = 1,98 (tableau V 7c).

Réoxydée à 20°C, la même raie de facteur g = 1,98 est toujours observée mais sa forme est devenue beaucoup plus gaussienne et sa largeur a très nettement augmenté. Ce phénomène est très sensible sur le composé de rapport Cu/Cr = 1 (tableau V 8c). Ainsi, le précurseur frais, chauffé directement à 370°C, présente, dans le cas de l'observation d'un signal, une raie où seuls les ions Cr<sup>3+</sup> sont en interaction visible. Avant d'interpréter tous ces phénomènes, nous allons d'abord faire une étude de l'influence de la déshydratation sur la raie RPE.

tableau V 6c : solides non réduits

Cu/Cr	0,5	1	1,5	0,5*
g	1,98	-	2,34	1,98
Lpp	3550	-	970	-
n <sub>Cr<sup>3+</sup></sub> /g	3,82 10 <sup>20</sup>	-	0,32 10 <sup>20</sup>	0,03 10 <sup>20</sup>
Forme { % LORENTZ % GAUSS	16 84	-	26 74	16 84

tableau V 7c : Solides réduits à 135°C H<sub>2</sub>

Cu/Cr	0,5	1	1,5	0,5*
g	1,98	1,98	1,98	1,98
Δ Hpp	885	765	805	725
n <sub>Cr<sup>3+</sup></sub> /g	13,2 10 <sup>20</sup>	10,5 10 <sup>20</sup>	10,5 10 <sup>20</sup>	1,79 10 <sup>20</sup>
Forme { % LORENTZ % GAUSS	60 40	56,5 43,5	66 34	63 37

tableau V 8c : Solides réduits puis réoxydés à 20°C O<sub>2</sub>

Cu/Cr	0,5	1	1,5	0,5*
g	1,98	1,98	1,98	1,98
Δ Hpp	1370	2260	1610	1250
n <sub>Cr<sup>3+</sup></sub> /g	7,1 10 <sup>20</sup>	3 10 <sup>20</sup>	5,7 10 <sup>20</sup>	0,98 10 <sup>20</sup>
Forme { % LORENTZ % GAUSS	34 66	35 65	38 62	33 67

V.3.4. EFFET DE LA DESHYDRATATION SUR LE CHROMITE DE CUIVRE Cu/Cr = 1

Plusieurs phénomènes agissent sur la raie RPE et contribuent à la modifier considérablement. Nous avons voulu dans ce paragraphe voir comment certains paramètres caractérisant la raie, évoluent après une déshydratation plus poussée. En effet, certains auteurs ont montré que la présence d'ions OH<sup>-</sup> (par exemple dans le composé CrO(OH)) pouvait entraîner la variation des propriétés magnétiques par le biais des interactions

d'échange (21,22).

Le "chromite de cuivre"  $\text{Cu/Cr} = 1$  est réduit à  $150^\circ\text{C}$  pendant 12h sous courant d'hydrogène. Son spectre RPE présente une raie de largeur  $L_{pp} = 790$  gauss et un facteur  $g = 1,98$ . On lui fait ensuite subir un traitement thermique sous azote sec pendant 12h à des températures allant de  $200$  à  $300^\circ\text{C}$  (tableau V 9c).

tableau V 9c

cata n° 137 $\text{Cu/Cr} = 1$	$150^\circ\text{C H}_2$ 12h $\underline{\text{Tr}_1}$	$\text{Tr}_1 +$ $200^\circ\text{C N}_2$ 12h $\underline{\text{Tr}_2}$	$\text{Tr}_2 +$ $240^\circ\text{C N}_2$ 12h $\underline{\text{Tr}_3}$	$\text{Tr}_3 +$ $300^\circ\text{C N}_2$ 12h $\underline{\text{Tr}_4}$
g	1,98	1,98	1,98	1,98
$\Delta$ Hpp en gauss	766	1400	1775	2100
nb de Spins/g	$8,3 \cdot 10^{20}$	$3,85 \cdot 10^{20}$	$2,25 \cdot 10^{20}$	$0,5 \cdot 10^{20}$



Le facteur  $g$  demeurant constant quelque soit la température comprise entre  $150$  et  $300^\circ\text{C}$ , on peut conclure à la non existence de signal dû à des paires d'ions différents  $\text{Cu}^{2+} - \text{Cr}^{3+}$  qui interagissent fortement. Par contre, la largeur de raie augmente considérablement avec la température. Ayant vu dans le chapitre III que l'augmentation de la température faisait diminuer de façon appréciable le nombre d'ions hydroxyles, il serait donc tentant de rapprocher ces deux phénomènes. Mais le fait que nous travaillons sous flux d'azote U (6ppm de  $\text{O}_2$  résiduel) d'une part et connaissant l'extrême réactivité de nos catalyseurs vis à vis de l'oxygène d'autre part, on peut penser à une oxydation partielle des solides. Pour étayer cette hypothèse, nous avons, après réduction d'un échantillon à  $150^\circ\text{C}$  sous  $\text{H}_2$  pendant 12h, fait une étude thermique comparative à  $200^\circ\text{C}$  en fonction du temps d'abord

sous flux de  $N_2$  en dynamique puis en statique, ceci ayant pour but de limiter l'oxygène résiduel à une quantité négligeable devant la masse de solide utilisée. Les résultats sont résumés dans les tableaux V 10c et V 11c.

tableau V 10c : Cu/Cr = n° 137

Traitement en dynamique	$H_2$ 150°C 12h <u>Tr<sub>1</sub></u>	$N_2$ 200°C 1/2h <u>Tr<sub>2</sub></u>	$N_2$ 200°C 1h30 <u>Tr<sub>3</sub></u>	$H_2$ 200°C 3h30 <u>Tr<sub>4</sub></u>	$N_2$ 200°C 6h30 <u>Tr<sub>5</sub></u>	$N_2$ 200°C 40h <u>Tr<sub>6</sub></u>
g	1,98	1,98	1,98	1,98	1,98	1,98
$\Delta H_{pp}$ en gauss	766	1050	1300	1400	1500	1500
Nb spins/g	$8,3 \cdot 10^{20}$	$5,25 \cdot 10^{20}$	$4,9 \cdot 10^{20}$	$4,20 \cdot 10^{20}$	$3,55 \cdot 10^{20}$	$3,55 \cdot 10^{20}$
$n_{OH/Cr}^{3+}$	0,86	0,80	0,75	0,68	0,69	0,68

Les résultats du tableau V 10c montrent que la largeur de raie du solide réduit puis déshydraté à 200°C augmente avec le temps et se stabilise aux environs de 1500 gauss après 6h. Mais, en statique, cette largeur reste pratiquement constante pour un temps de chauffage à 200°C identique, suivi d'une élimination à 120°C pendant 2 heures de l'eau ainsi mobilisée. Le taux d'ions  $OH^-$  est alors identique à celui obtenu par le traitement en dynamique. Ceci prouve bien l'influence de l'oxygène résiduel se trouvant dans l'azote et il est de plus en plus réactif quand la température croît (tableau V 9c). D'autre part, les résultats RMN nous ont montré qu'à 200°C sous  $N_2$ , l'hydrogène réactif  $H^*$  est conservé. Le cuivre réduit se trouve donc être le plus réactif vis à vis de cet oxygène résiduel, jouant probablement le rôle de "four à cuivre", compte tenu de la masse

importante de catalyseur mise en jeu dans nos expériences et de la très faible quantité d'oxygène résiduel contenu dans l'azote.

En conclusion, il apparaît que dans les solides étudiés, la largeur de raie RPE ne dépend pas du taux des OH<sup>-</sup>.

tableau V 11c

Traitement en statique	H <sub>2</sub> 150°C 12h <u>Tr<sub>1</sub></u>	N <sub>2</sub> 200°C 12h <u>Tr<sub>2</sub></u>	N <sub>2</sub> 20°C 3h <u>Tr<sub>3</sub></u>	N <sub>2</sub> 120°C 2h <u>Tr<sub>4</sub></u>	N <sub>2</sub> 200°C 4h <u>Tr<sub>5</sub></u>	N <sub>2</sub> 200°C 12h <u>Tr<sub>6</sub></u>
g	1,98	1,98	1,98	1,98	1,98	1,98
ΔHpp en gauss	825	900	1000	950	1000	1530
Nb spins/g	7,5 10 <sup>20</sup>	6,7 10 <sup>20</sup>	2,9 10 <sup>20</sup>	2,70 10 <sup>20</sup>	7 10 <sup>20</sup>	3 10 <sup>20</sup>
$\begin{cases} n_{OH/Cr^{3+}} \\ n_{H/Cr^{3+}} \end{cases}$	0,98	0,83 0,2	0,8 0,2	0,8	0,8 0,2	0,70

### V.3.5. RESULTATS DES MESURES DE SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE

Le chromite de cuivre stoechiométrique préparé à température élevée a un comportement ferrimagnétique (27,28,29). Du fait de l'agitation thermique, le solide est paramagnétique à haute température tandis qu'à basse température, la représentation de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température présente une courbure qui s'explique par une interaction entre les deux sous-réseaux ioniques A et B. G. Wrobel (1) a mesuré la susceptibilité magnétique des chromites de cuivre Cu/Cr = 0.5, 1 et 1.5 réduits et réoxydés et a reporté sur les figures V 5b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub> et b<sub>3</sub> l'inverse de la susceptibilité magnétique 1/X en fonction de la température. A l'état réduit, pour le solide Cu/Cr = 1, 1/X = f(T) est pratiquement



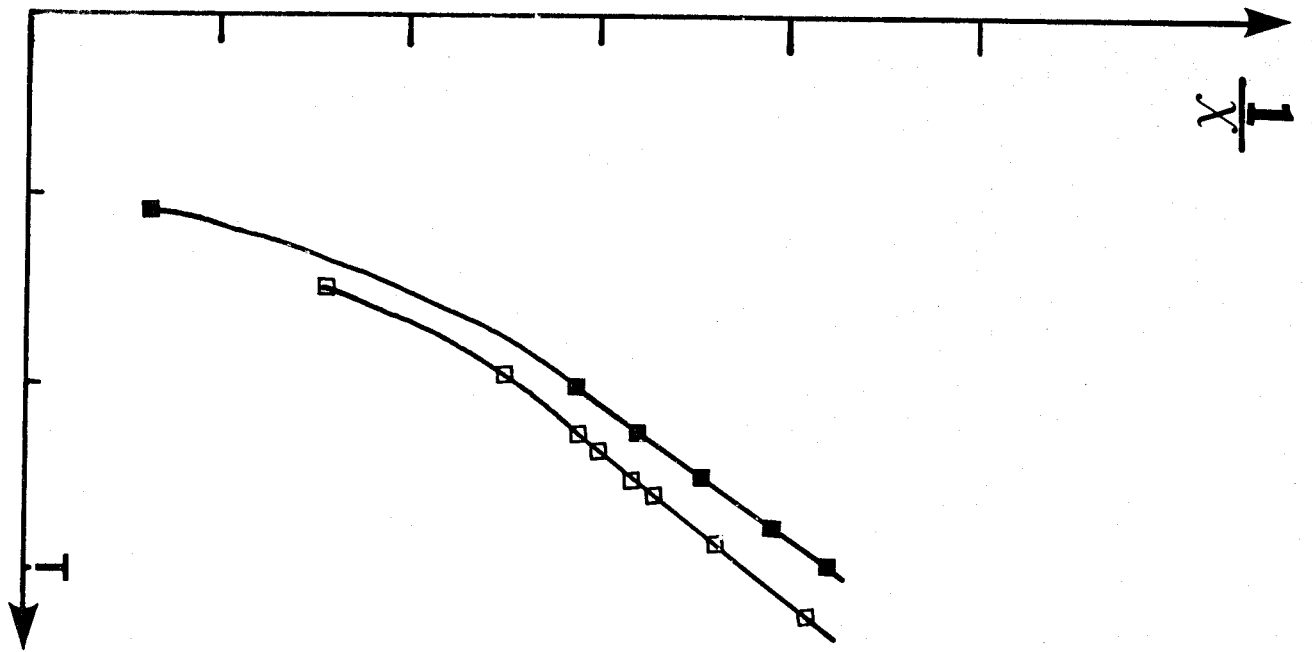


fig. V 5 b<sub>1</sub> : Cu/Cr = 0,5

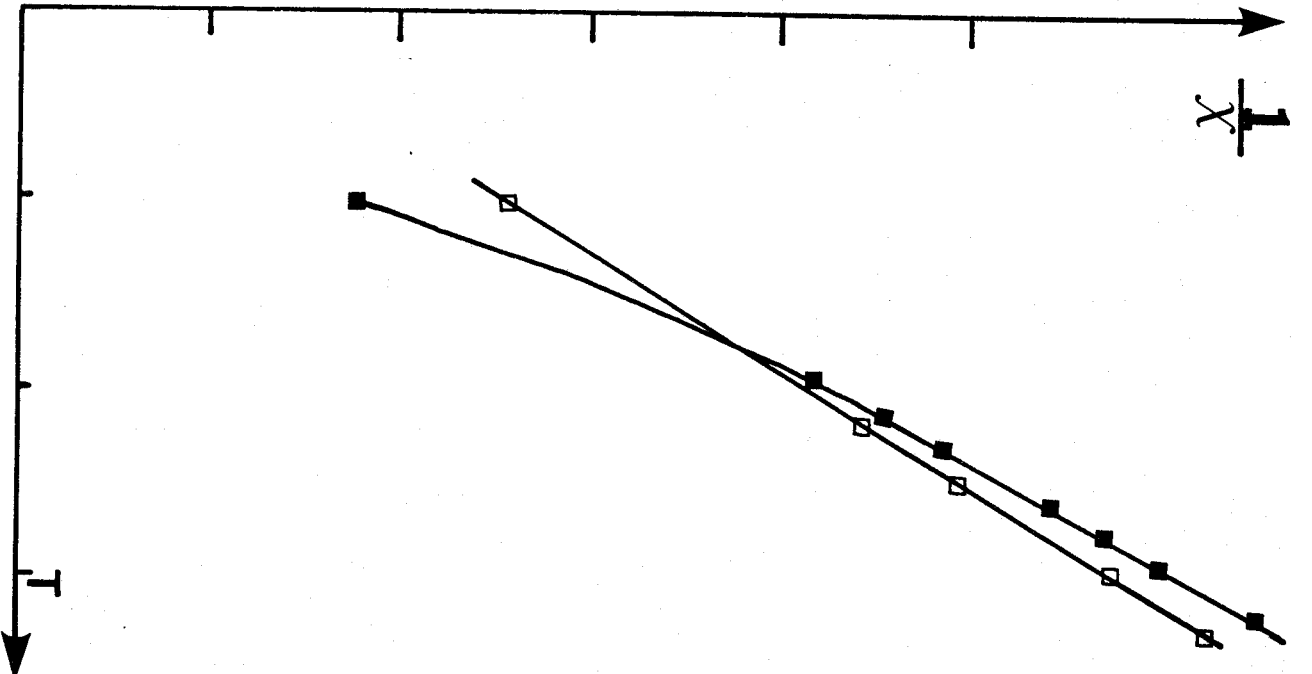


fig. V 5 b<sub>2</sub> : Cu/Cr = 1

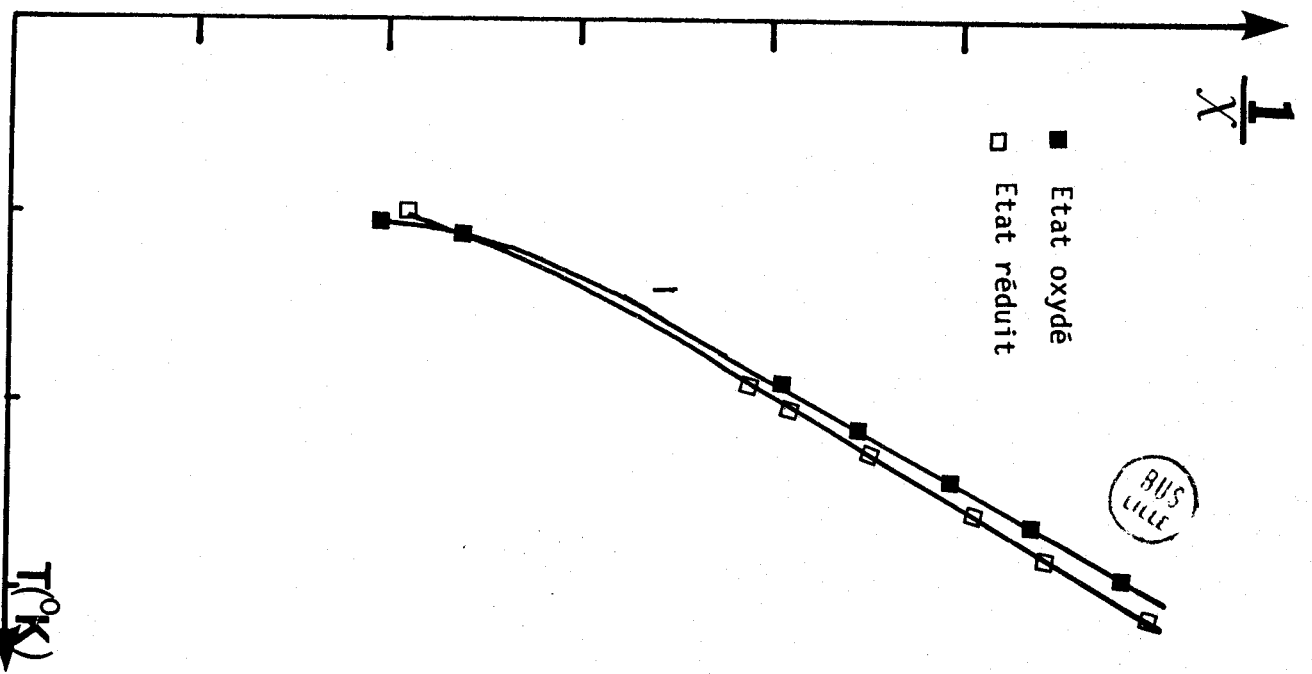


fig. V 5 b<sub>3</sub> : Cu/Cr = 1,5

BUS LILLE

une droite alors que pour les solides Cu/Cr = 0.5 et 1.5, seul le domaine des hautes températures est linéaire, le domaine des basses températures présentant plutôt une courbure. On peut ainsi conclure que le solide Cu/Cr = 1 est, à l'état réduit, paramagnétique de la température ambiante jusqu'aux hautes températures tandis que les solides Cu/Cr = 0.5 et 1.5 sont paramagnétiques aux températures élevées, avec une légère tendance ferrimagnétique à basse température. A l'état oxydé, les courbures observées pour les 3 solides, sont beaucoup plus accentuées qu'à l'état réduit. Cela traduit une interaction ferrimagnétique AB plus forte. L'analyse de ces phénomènes pourra être reliée à la discussion que nous allons faire sur les résultats obtenus en RPE.

#### V.4. DISCUSSION

L'exploitation des résultats RPE reportés dans les tableaux V 6c, 7c et 8c et des mesures magnétiques dont nous venons de parler permet de mieux connaître l'environnement magnétique des ions  $\text{Cr}^{3+}$  des solides étudiés. En effet, le phénomène important observé dans l'étude RPE des chromites de cuivre se trouve être la mise en évidence de la seule raie des ions  $\text{Cr}^{3+}$ . Cette raie semble très sensible à l'environnement de l'ion  $\text{Cr}^{3+}$  et son comportement en atmosphère réductrice et oxydante pourra donner de précieuses informations sur cet environnement. Nous allons considérer chacun des états des solides et analyser l'intensité, la largeur et la forme des raies afin d'en déduire les types d'interactions qui interviennent.

##### V.4.1. CHROMITES DE CUIVRE A L'ETAT NON REDUIT

Les résultats reportés au tableau V 6c montrent qu'aussi bien à température ambiante qu'à plus haute température (300°C), le solide Cu/Cr = 1 ne présente pas de signal RPE des ions  $\text{Cr}^{3+}$  quand il est à l'état non réduit. Nous devons donc considérer que cette raie est tellement large qu'elle est non mesurable. Par contre, les chromites de cuivre Cu/Cr = 0.5, 0.5\* et 1.5 présentent une raie faible, très large mais mesurable ( $L_{pp} \sim 3000$  gauss) et de forme approximativement gaussienne. Il s'agit d'interactions dipolaires fortes ou de superéchange assez important entre ions différents ( $\text{Cr}_A^{3+}$  ou B,  $\text{Cu}_A^{2+}$  ou B). En effet, l'analyse structurale (tableau V 2c, 3c)

des solides montre l'existence de  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cr}^{3+}$  dans des sites tétraédriques et octaédriques. Tous les types d'interactions et de superéchange sont donc possibles : A-B, B-B et A-A avec une prépondérance pour les interactions A-B, comme dans tout réseau spinelle de type ferrite.

Il convient de noter, du fait des facteurs  $g$  différents (1,98 pour les composés  $\text{Cu}/\text{Cr} = 0.5$  et  $0.5^*$  et largement supérieur à 2 pour le composé  $\text{Cu}/\text{Cr} = 1.5$ ) qu'il s'agit dans le cas du composé  $\text{Cu}/\text{Cr} = 1.5$ , d'une raie représentative de paires d'ions différents  $\text{Cu}^{2+}-\text{Cr}^{3+}$ , ce qui peut se comprendre aisément du fait de la plus forte concentration en cuivre de ce solide.

Ces résultats RPE semblent bien en accord avec les mesures de susceptibilité magnétique où il a été montré que des interactions ferrimagnétiques résiduelles AB existent bien à température ambiante dans l'état non réduit de ces solides (2,30). Ces observations de magnétisme peuvent donc être reliées qualitativement à l'absence totale de signal RPE d'ions  $\text{Cr}^{3+}$  dans le rapport  $\text{Cu}/\text{Cr} = 1$  et à la présence de signaux extrêmement larges dans les autres.

#### V.4.2. CHROMITES DE CUIVRE A L'ETAT REDUIT

Le tableau V 7c montre qu'un signal RPE apparaît après réduction à  $135^\circ\text{C}$  sous  $\text{H}_2$  pour tous les solides. Si dans l'état non réduit, la forme de la raie était gaussienne traduisant les interactions dipolaires, ici, elle devient lorentzienne indiquant qu'on a plutôt affaire aux interactions d'échange entre sites identiques. Le traitement réducteur modifie considérablement l'état d'oxydation du cuivre dans les différents solides. En effet, dans le tableau V 3c, d'importantes quantités d'ions cuivre dans les sites A sont réduites sous courant de  $\text{H}_2$  pour donner du cuivre métal et dans les sites B pour donner des ions  $\text{Cu}^+$  dans le réseau spinelle. De plus, ces ions  $\text{Cr}^{3+}$  qui préexistaient dans des sites tétraédriques (A) avant réduction, disparaissent après réduction pour se retrouver dans des sites octaédriques. Les mesures de susceptibilité magnétique montrent que les interactions de superéchange AB deviennent plus faibles (fig. V 4b) et ceci explique parfaitement l'apparition d'un grand signal RPE des  $\beta_{\text{W}}\text{Cr}_B^{3+}$  dont la forme de raie est plutôt lorentzienne : la forte diminution des interactions de superéchange AB est indirectement liée à l'augmentation des interac-

tions de superéchange BB (31,32) et c'est ce qui provoque un net rétrécissement des signaux des  $\text{Cr}_B^{3+}$ .

Néanmoins, la comparaison entre les intensités des signaux et le nombre total de chrome montre qu'une quantité notable d'ions  $\text{Cr}^{3+}$  reste invisible. Il s'agit probablement de ceux qui sont encore masqués par les interactions de superéchange AB et BB des cuivre-chrome. Ceci rend une discussion quantitative fort délicate.


#### V.4.3. CHROMITES DE CUIVRE A L'ETAT REOXYDE

La réoxydation des "chromites de cuivre" réduits (tableau V 8c) provoque une forte augmentation de la largeur de raie, l'augmentation la plus importante étant observée pour le composé  $\text{Cu/Cr} = 1$ . Les éléments susceptibles de réagir avec l'oxygène sont les  $\text{Cu}^0$ ,  $\text{Cu}^+$  et l'hydrogène réactif  $\text{H}^*$ . Nous verrons ci-dessous que  $\text{H}^*$  n'influe pas sur la largeur de raie des  $\text{Cr}^{3+}$  et ne modifie donc pas son environnement magnétique. Les résultats de l'ESCA (1) montrent que  $\text{Cu}^0$  en réduction, provient de la réduction des ions  $\text{Cu}_A^{2+}$  en sites tétraédriques tandis que l'ion  $\text{Cu}^+$  responsable du pic Auger de plus basse énergie cinétique, reste à l'intérieur du réseau dans lequel il peut s'oxyder "in situ". Ainsi, à température ambiante, la réaction d'oxydation modifie principalement les ions cuivre en sites octaédriques et  $\text{Cu}_B^+$  donne  $\text{Cu}_B^{2+}$ . Sachant par ailleurs, que les mesures de susceptibilité magnétique (2) montrent qu'à  $20^\circ\text{C}$ , l'oxygène restaure l'interaction de superéchange ferromagnétique AB, nous pouvons expliquer les deux modifications essentielles observées dans la réoxydation des chromites de cuivre réduits en RPE : la chute de l'intensité du signal des ions  $\text{Cr}_B^{3+}$  peut s'expliquer effectivement par cette augmentation de l'interaction de superéchange AB, tandis que l'important élargissement de la largeur de raie des  $\text{Cr}^{3+}$  dont la forme devient plus gaussienne peut donc être attribué à la diminution des interactions de superéchange BB. Il est d'ailleurs remarquable de constater que c'est le solide  $\text{Cu/Cr} = 1$  où ces deux effets sont les plus importants (forte chute en intensité et élargissement plus important de la raie avec tendance gaussienne) qui contient en relatif le plus d'ions  $\text{Cu}_B^+$ . Nous avons même vérifié que le phénomène d'élargissement de la raie RPE observé après réoxydation varie linéairement avec le rapport  $\text{Cu}_B^+/\text{Cr}_B^{3+}$  dans les différents solides étudiés (tableau

V 12c, fig. V 6b).

tableau V 12c

Cu/Cr	L <sub>red</sub>	L <sub>ox</sub>	Δ L	Cu <sub>0</sub> <sup>+</sup> 10 <sup>-3</sup> mole/g	Cr <sup>3+</sup> 10 <sup>-3</sup> mole/g	Cu <sub>0</sub> <sup>+</sup> /Cr <sup>3+</sup> %
0,5*	725	1250	525	0,6	8,6	7,0
0,5	850	1500	650	0,75	8,5	8,8
1	768	2260	1495	1,25	6,1	20,5
1,5	800	1775	975	0,76*	5,3	14,3

\* D'après l'activité d'hydrogénation de 

En effet, la variation de la largeur de raie des ions Cr<sup>3+</sup> entre l'état réduit et l'état oxydé  $\Delta L = L_{ox} - L_{red}$  rend compte de l'importance des effets magnétiques qui ont lieu dans l'environnement des ions Cr<sup>3+</sup> et qui sont dus aux ions Cu<sub>0</sub><sup>+</sup>. La diminution de l'interaction d'échange RPE a été quantitativement étudiée par ANDERSON et WEISS (33). Pour  $\alpha$  Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la largeur de raie (34) résultant du champ magnétique dipolaire local est environ de 6000 gauss et les interactions d'échange le ramènent à environ 600 gauss (22). Comme les largeurs de raie des ions Cr<sup>3+</sup> sont à corréluer à la concentration des plus proches voisins paramagnétiques d'un ion Cr<sup>3+</sup> (Z) et à l'intégrale d'échange entre ces ions Cr<sup>3+</sup> (J), nous avons,  $L_{pp} \sim Z^2$  et pour de faibles variations de Z :  $\Delta L \sim \Delta Z$ . Ceci découle de la formule I 12a que nous rappelons :

$$L_{pp} \sim \frac{H_p^2}{J} \sim \frac{Z}{J} \quad \text{avec} \quad J = \frac{3k\theta'}{2ZS(S+1)}$$

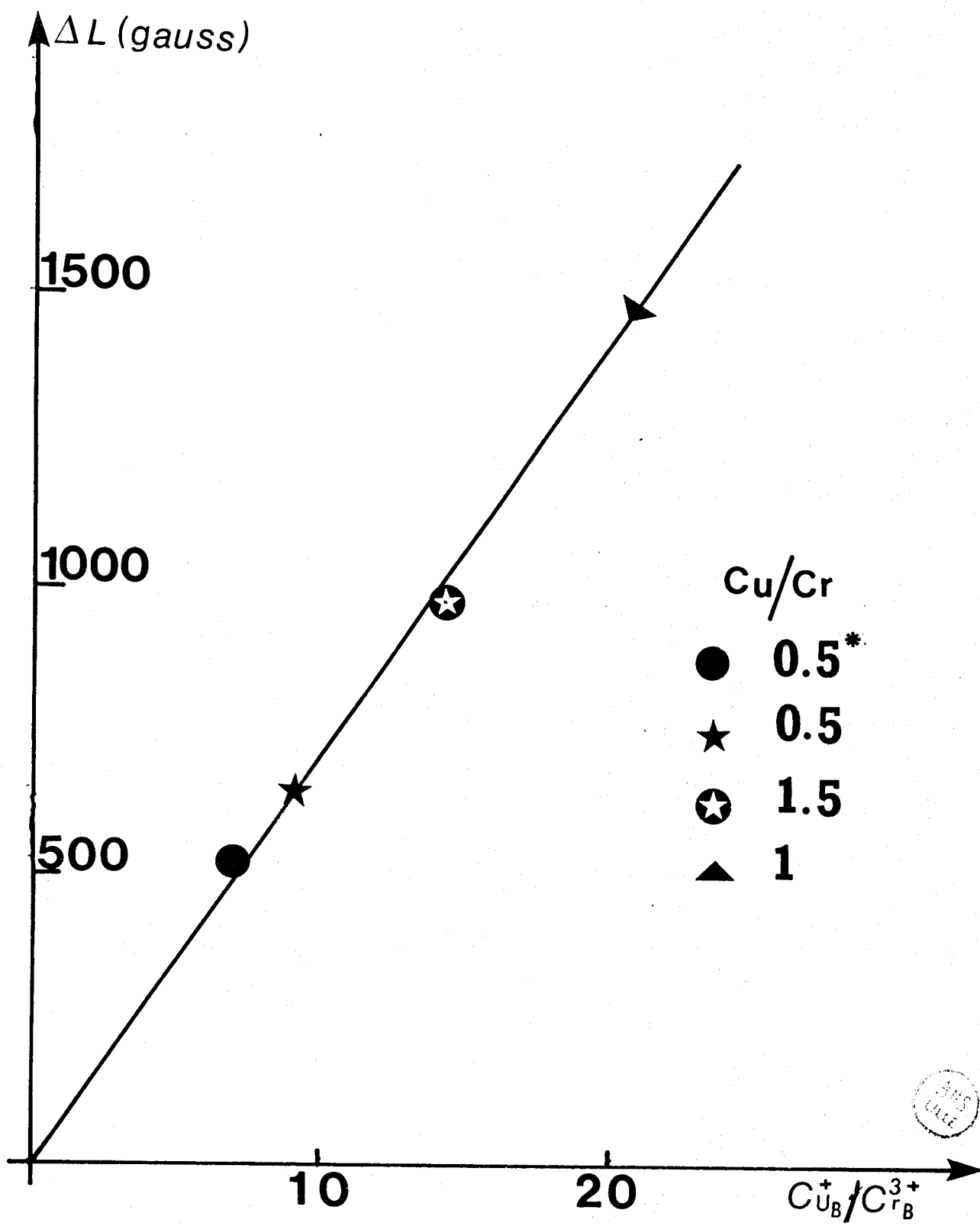


fig. V 6b

Dans la structure spinelle du "chromite de cuivre", Z correspond à la fois aux ions  $\text{Cu}_{A,B}^{2+}$  et  $\text{Cr}_B^{3+}$ , mais la réoxydation ne modifie que la concentration des ions  $\text{Cu}_B^{2+}$ , qui proviennent de l'oxydation totale des ions  $\text{Cu}_B^+$ . Donc,  $\Delta Z$  est proportionnel à  $\text{Cu}_B^+$  et la variation linéaire de  $\Delta L$  en fonction du rapport  $\text{Cu}_B^+/\text{Cr}_B^{3+}$  montre bien qu'il existe une simple corrélation entre le nombre des ions  $\text{Cu}_B^{2+}$  provenant de la réoxydation totale des ions  $\text{Cu}_B^+$  et la diminution de l'intégrale d'échange  $J_{BB}$  qui est directement liée à l'élargissement du signal RPE des ions  $\text{Cr}_B^{3+}$  (plus les électrons des ions  $\text{Cr}_B^{3+}$  seront échangés avec ceux des ions  $\text{Cu}_B^{2+}$ , moins ils pourront s'échanger avec d'autres ions  $\text{Cr}_B^{3+}$  et  $J_{BB}$  décroîtra). Ainsi, la RPE est dans ce cas précis une technique très sensible pour une analyse fine des ions  $\text{Cu}_B^+$  en sites octaédriques par simple observation de l'élargissement de la raie de résonance attribuée aux ions  $\text{Cr}_B^{3+}$ , après réoxydation des différents solides réduits.

La très bonne corrélation avec les dosages ESCA et l'activité catalytique qui concerne la surface des catalyseurs démontre l'homogénéité de ces solides.

#### V.4.4. REACTION DES "CHROMITES DE CUIVRE" REDUITS AVEC L'ISOPRENE

Tous les solides réduits étudiés contiennent de l'hydrogène  $\text{H}^*$ , différent des groupements  $\text{OH}^-$  et qui sont capables d'hydrogéner sélective-

tableau V 13c

Traitement	$\text{H}_2$ 130°C 9h <u>Tr<sub>1</sub></u>	$\text{Tr}_1 +$ 110°C 17h $\text{N}_2$ 180°C 2h <u>Tr<sub>2</sub></u>	$\text{Tr}_2 +$ $\text{O}_2$ 20°C 2H <u>Tr<sub>3</sub></u>
g	1,98	1,98	1,98
Lpp	800	850	2700
Nb spins/g	$8 \cdot 10^{20}$	$6,7 \cdot 10^{20}$	$2,2 \cdot 10^{20}$

ment l'isoprène en monoènes. Après la réaction avec l'isoprène, aucune modification visible du signal RPE des ions  $\text{Cr}^{3+}$  n'est observée (tableau V 13c). Le facteur g reste invariant et égal à 1,98, de même que la largeur de raie. L'environnement magnétique des ions  $\text{Cr}^{3+}$  n'aurait donc pas changé et on peut déduire à partir des discussions faites ci-dessus qu'aucune modification observable en RPE n'intervient au niveau des ions  $\text{Cr}_B^{3+}$  ou  $\text{Cu}_B^+$  quand on enlève  $\text{H}^*$  du catalyseur.

### CONCLUSION

La RPE des "chromites de cuivre" nous a permis d'étudier les différentes interactions qui interviennent dans les différents états de nos solides (non réduits, réduits, oxydés et réaction avec l'isoprène). Les résultats obtenus ont permis d'affirmer que la liaison directe de l'espèce réactive  $\text{H}^*$  avec les cations paramagnétiques comme on le rencontre dans les bronzes paraît difficile à envisager. En effet,  $\text{H}^*$  n'est pas lié aux ions  $\text{Cr}_B^{3+}$  car on aurait vraisemblablement détecté en RPE une variation de l'intégrale d'échange électronique (35). Il n'apparaît pas non plus lié aux ions  $\text{Cu}_A^{2+}$  car son départ devrait entraîner une variation des interactions AB. Il reste comme seules possibilités qu'il soit lié aux anions, aux  $\text{Cu}_B^+$  ou aux  $\text{Cr}_A^{3+}$  résiduels.



BIBLIOGRAPHIE

- (1) G. WROBEL, thèse d'ETAT, n° 570 (1983) Lille.
- (2) A. D'HUYSSER, thèse d'ETAT, n° 534 (1982) Lille.
- (3) M. O'KEEFE and FS. STONE, Proc. Roy. Soc. (London) A 267, 501 (1962).
- (4) H. LUMBECK and J. VOITLANDER, J. of Cat. 13, 117-122 (1969).
- (5) R. DEEN, P.I. Th SCHELTUS and G. de VRIE, J. of Cat. 41, 218-226 (1976).
- (6) P. E. JACOBSON and P.W. SELWOOD, J. Am. Chem. Soc. 76, 2641 (1954).
- (7) E.P. TROUNSON, D.F. BLEIL, R.K. WANGNESS, L.R. MAXWELL, Phys. Rev. 79, 542 (1950).
- (8) L.R. MAXWELL, Am. J. Phys. 20, 80 (1952).
- (9) K. HONDA, T. SONE, Sci. Rept. TOHOKU Univ., First Ser 3, 223 (1914).
- (10) T.R. Mc GUIRE, E.J. SCOTT and F.H. GRANNIS, Phys. Rev. 102, 1000 (1956).
- (11) E.S. DAYHOFF, Phys. Rev. 107, 84 (1957).
- (12) A.A. POPOVA, INST. KRISTAL, 4, 148 (1964).
- (13) S. FONER and S.J. HOU, J. Appl. Phys. Suppl. 33, (1962).
- (14) S. FONER, Phys. Rev. 130, 183 (1963).
- (15) C. KITTEL, Phys. Rev. 82, 565 (1951).
- (16) T.V. RODE, V.B. KAZANSKII and Yu. I. PECHERSKAYA, Zh. Eksperimi i Teor FIZ, 35, 2310 (1961).
- (17) C.P. POOLE, W.L. KEHL and D.S. MAC IVER, J. Catal. 1, 407 (1962).
- (18) C.P. POOLE and J.F. ITZEL, J. Chem. Phys. 41, 287 (1964).
- (19) S.J. FONER, Phys. Radium, 20, 336 (1959).
- (20) S.J. FONER, J. Phys. Soc. JAPAN, 17, Suppl. B-1, 424 (1962).
- (21) D.E. O'REILLY, Advan. Catal. 12, 31 (1960).
- (22) D.E. O'REILLY and K.S. MAC IVER, J. Phys. Chem. 66, 276 (1962).
- (23) F.K. KNEUBUHL, J. Chem. Phys. 33, 1074 (1960).
- (24) T. VANNGARD et R. ASSA, "Paramagnétique Résonance" (W. LOWED.) Vol. 2, p. 509.

- (25) Y. MATSUNAGA, Bull. Chem. Soc. JAPAN 34, 1293 (1961).
- (26) P.A. BERGER and J.F. ROTH, J. Phys. Chem. 71, 4307 (1967).
- (27) W.G. SCHINDLER, T.R. Mc GUIRE, L.N. HOWARD, J.S. SMART, Phys. Rev. 86, 599 (1952).
- (28) B. FRICOU, thèse d'ETAT, (1972) Paris.
- (29) R. KOHLMULLER, H. OMALY, Bull. Soc. Chim. 11, 4383 (1968).
- (30) G. WROBEL, V. ARSENE, M. LENGLET, A. D'HUYSSER et J.P. BONNELLE Materials Chemistrë 6, 319 (1981).
- (31) R.J. WADAS, Magnetism in spinels, garnets and perovskites WARSZAWA p. 252 (1974).
- (32) KITTEL, Introduction to solid state Physics p. 474 J. WILEY and SORS N.Y. (1968).
- (33) P.W. ANDERSON, P.R. WEISS, Rev. Mod. Phys. 25, 209 (1953).
- (34) J.H. VANVLECK, Phys. Rev. 74, 1168 (1968).
- (35) R.G. MEISENHEIMER, J.P. SWALEN, Phys. Rev. 123 (3), 831 (1961).

CONCLUSION GENERALE

--0000000--

La spectroscopie RMN large bande a permis de mettre en évidence une espèce hydrogène  $H^*$  dans les oxydes mixtes de cuivre et de chrome réduits. Cette espèce  $H^*$  est extrêmement réactive vis à vis de l'oxygène; elle réagit beaucoup plus lentement avec les diènes conduisant à la formation de monoènes avec une sélectivité proche de 100 %.

Les "chromites de cuivre" préparés au laboratoire fonctionnent donc comme un réservoir d'hydrogène quand ils sont réduits. Comme d'autres réservoirs d'hydrogène tels les composés intermétalliques (1) ou d'autres bronzes (2,3,4), ils peuvent avoir d'importantes implications du point de vue catalytique. Toutefois, la quantité d'hydrogène mise en évidence étant faible, on ne peut pas envisager de les utiliser industriellement en tant que composés de stockage d'hydrogène.

Les récentes études faites sur ce type de solide et portant sur les corrélations possibles entre l'activité d'hydrogénation et les différents sites catalytiques possibles montrent que ces catalyseurs sont encore peu connus. En étudiant les bronzes de  $WO_3$  et  $MoO_3$ , FRIPIAT et collaborateurs (5) ont apporté quelques réponses à certaines des questions posées notamment le rôle catalytique de l'hydrogène ou le degré de réversibilité de cet hydrogène emmagasiné. L'étude catalytique réalisée au laboratoire a montré que dans le cas des "chromites de cuivre", l'activité d'hydrogénation ne dépend pas du cuivre métallique, mais est liée aux concentrations des espèces  $H^*$  et  $Cu_B^+$ . L'activation de l'hydrogène moléculaire se fait par un processus de rupture hétérolytique conduisant à la formation de l'hydrure  $Cu-H$  à partir du  $Cu^+$  et à la formation d'un groupement hydroxyle en partant des ions  $O^{2-}$  du réseau oxyde. On a pu ainsi établir que le site actif est un hydrure de cuivre en site octaédrique (6).

L'étude en Résonance Paramagnétique Electronique des ions  $Cr^{3+}$  a permis d'effectuer de façon indirecte le dosage des ions  $Cu_B^+$  permettant de relier leur concentration aux modifications des interactions magnétiques observées lors de la réoxydation des solides. Une bonne corrélation d'homogénéité a pu être établie entre les  $Cu$  de surface et ceux de la masse.

Ce travail constitue donc une contribution à l'identification

et à la détermination du rôle des espèces actives existant dans les "chromites de cuivre" réduits qui fonctionnent comme un réservoir d'hydrogène. Certes, il reste à connaître le rôle du cation ( $\text{Cr}^{3+}$ ) dans la localisation et la mobilité des  $\text{H}^*$  mais de nombreux horizons s'ouvrent ainsi à l'étude de ces espèces notamment celle de l'hydrogène dans les bronzes dont on peut maintenant observer et analyser les effets réactionnels.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) W.E. WALLACE, Chem. Tech. 753 (1982).
- (2) G.C. BOND, P.A. SERMON, Catal. Rev. Sci. Eng. 8, 211 (1973).
- (3) G.C. BOND, P.A. SERMON, J.B. TRIPATHI, Ind. Chim. Belge 38, 506 (1973).
- (4) P.A. SERMON, G.C. BOND, Trans. Faraday Soc. 76, 889 (1980).
- (5) J.P. MARCQ, W. WISPENNINCKX, G. PONCELET, D. KERAUIS, J.J. FRIPPIAT, J. Catal. 73, 309 (1982).
- (6) M. DAAGE, thèse d'ETAT, n° 570 (1983) Lille.

A N N E X E I  
PARTIE EXPERIMENTALE

--0000000--

### A.I.1. PREPARATION DES SOLIDES

Les différents solides étudiés dans ce travail ont été préparés au laboratoire par Madame C. GUELTON. Leur étude texturale et structurale à l'aide des techniques de Thermogravimétrie, Analyse thermique Différentielle, Infra Rouge, Microscopie et Diffraction Electroniques, ayant été l'objet de la thèse de G. WROBEL (1), nous rappellerons seulement ici le mode de leur préparation ainsi que les résultats généraux concernant leur structure.

#### A.I.1.1. CHROMITES DE CUIVRE (Cu/Cr = 0.5, 1, 1.5 et 0.5\*)

Les solides mixtes de cuivre et de chrome sont obtenus par coprécipitation des hydroxydes de cuivre et de chrome par l'ammoniaque dans les conditions mises au point par G. WROBEL. La coprécipitation est effectuée à partir d'un mélange de solutions de nitrates de cuivre et de chrome 0,1 M et 0,2 M dans des proportions désirées, à 60°C, sous agitation constante par addition d'ammoniaque 3,5 N de façon à maintenir la fin du pH de précipitation aux alentours de 6,2. On obtient un précipité vert sombre, à aspect de gel. Le précipité est rincé à l'eau distillée et filtré sur büchner, puis séché dans une étuve à 75-80°C pendant une douzaine d'heures. Il est ensuite broyé, tamisé et décomposé pendant 4 heures à 370°C sous flux d'azote purifié d'eau. On peut observer un dégagement de vapeur d'eau et de vapeur nitreuse lors de la montée en température. Au bout des quatre heures de traitement sous azote, on obtient une poudre noire très fine dont l'aire spécifique est de l'ordre de 40 à 50 m<sup>2</sup>/g.

Dans ce travail, 3 catalyseurs à base de cuivre et de chrome ainsi préparés ont été plus particulièrement étudiés. Il s'agit des solides de rapport Cu/Cr = 0.5, 1 et 1.5. Les solides de rapport Cu/Cr = 1 et 1.5 présentent en diffraction électronique, une structure spinelle cubique particulière qui sera appelée phase X (1). La plupart des raies coïncident avec celles de l'oxyde de chrome  $\alpha$  Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, qui est quant à lui difficile à préparer car peu stable (2). Le composé de rapport Cu/Cr = 0,5 présente une structure spinelle quadratique analogue à celle du chromite de cuivre pur CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Des dosages chimiques ont été effectués, par dissolution des solides en milieu acide et dosage des cations par absorption atomique. Les dosages directs des filtrats par absorption atomique ont montré que les coprécipités ont une composition pratiquement égale à celle du mélange



de solutions de départ avec une perte en cuivre dans les filtrats inférieurs à 0,02 %.

Un autre échantillon de chromite de cuivre de rapport Cu/Cr = 0,5\* a été préparé de la même façon que ci-dessus mais la température de recuit du coprécipité a été portée à 500°C (au lieu de 370°C). Sa structure observée en diffraction de rayon X est également un spinelle quadratique.

#### A.I.1.2. HYDROXYDE DE CUIVRE

L'hydroxyde de cuivre a été préparé à partir d'une solution de nitrate de cuivre 0,1 M qu'on précipite par de l'ammoniaque  $\frac{M}{5}$ . Après filtration sur büchner, le précipité est recueilli, lavé à l'eau distillée puis séché à l'étuve à 80°C pendant 3 jours. Ce précipité de couleur bleu verdâtre, qui est l'hydroxyde de cuivre hydraté est ensuite broyé et tamisé sur tamis 21 AFNOR.

#### A.I.1.3. HYDROXYDE DE CHROME

L'hydroxyde de chrome est préparé à partir d'une solution de nitrate de chrome 0,2 M précipité par de l'ammoniaque  $\frac{M}{5}$ . La solution obtenue est filtrée sur büchner donnant un précipité qui est lavé à l'eau distillée puis séché à l'étuve à 80°C pendant 3 jours. L'hydroxyde de chrome de couleur verdâtre ainsi obtenu est également broyé et tamisé sur tamis AFNOR 21. Sa formule a été déterminée grâce à des mesures thermogravimétriques (1) soit  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

#### A.I.1.4. MELANGE MECANIQUE D'OXYDES DE CUIVRE ET DE CHROME

Les hydroxydes de cuivre et de chrome préparés comme indiqué précédemment subissent un traitement thermique sous azote pendant 4 h respectivement à 375°C et 500°C. Le premier conduit à CuO et le second à  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Ces deux oxydes mélangés dans des proportions désirées donnent le "mélange mécanique".

#### A.I.1.5. CUIVRE SUR ALUMINE IMPREGNE

Dans un bécher contenant une certaine quantité d'alumine  $\gamma \text{Al}_2\text{O}_3$

préalablement traitée pendant 6 h à 730°C sous air, on ajoute une solution de nitrate de cuivre 0,2 M dans des proportions connues et l'on agite pendant deux heures. Après évaporation, le solide obtenu est séché à l'étuve à 80°C pendant 2 jours puis broyé et tamisé sur tamis 21 AFNOR.

### A.I.2. TRAITEMENT DES SOLIDES

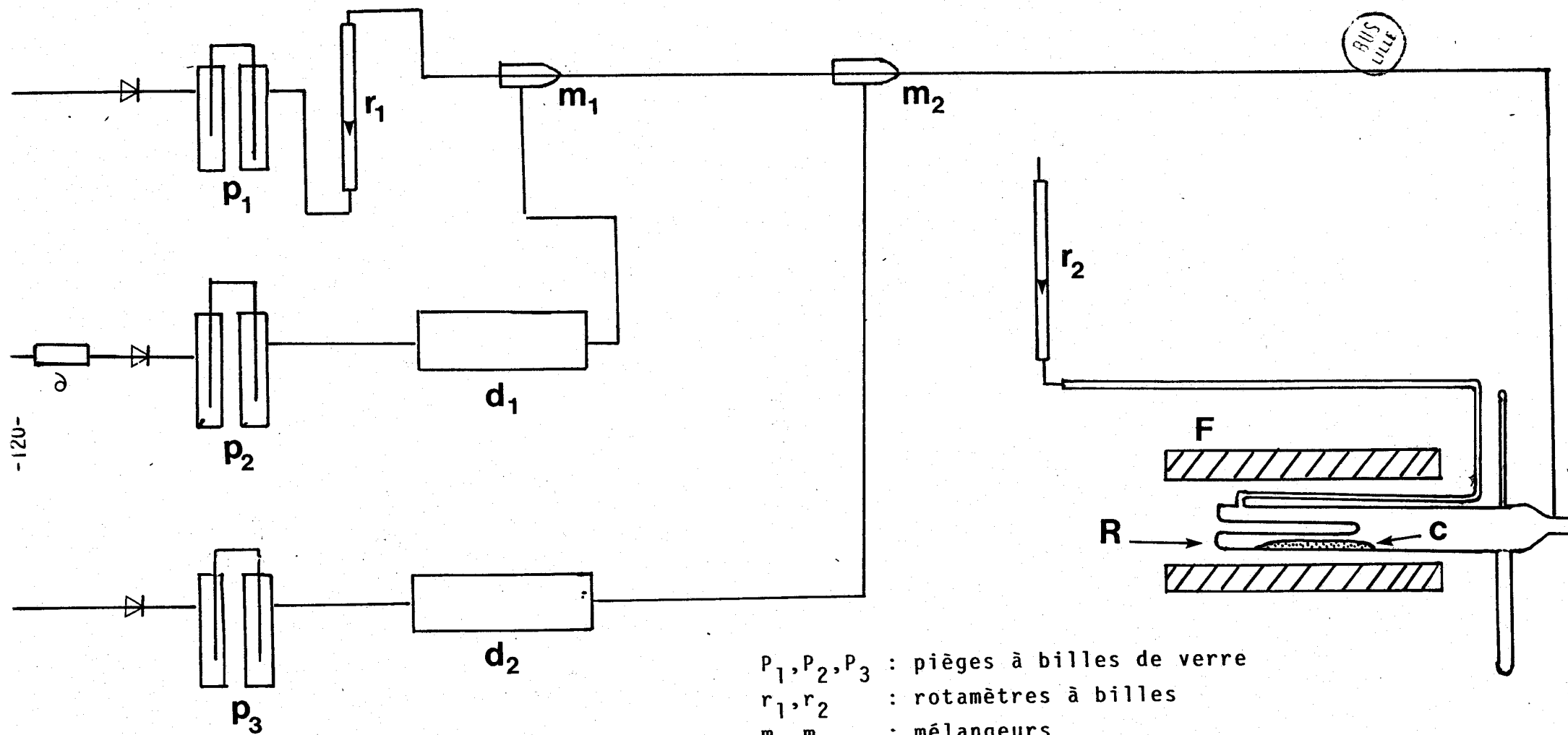
Les solides ainsi préparés sont d'abord réduits sous  $H_2$  puis subissent ensuite soit une déshydratation, soit une réoxydation soit encore un traitement en présence d'isoprène à 110°C en statique. Nous avons conçu à cet effet un montage à flux gazeux (fig. I 1b) permettant d'isoler le réacteur afin de le transporter dans l'appareillage de RMN ou de RPE. Le gaz vecteur  $N_2$  traverse un double piège à billes de verre P plongeant dans un mélange réfrigérant constitué de carboglace et d'acétone (-78°C). Un rotamètre à bille r est placé à la sortie du piège. Deux mélangeurs sont ensuite insérés dans le circuit dont l'un est relié à l'arrivée d'hydrogène et l'autre à l'arrivée d'oxygène. Pour les expériences d'échange avec le deutérium, un saturateur contenant de l'eau lourde est inséré dans le circuit principal après le 2ème mélangeur.

L'hydrogène et l'oxygène traversent respectivement les pièges  $P_2$  et  $P_3$  et les débitmètres thermiques  $d_1$  et  $d_2$  avant d'aboutir aux mélangeurs  $m_1$  et  $m_2$ .

Le solide est étalé dans le réacteur qui, disposé horizontalement à l'intérieur d'un four, est relié au circuit principal. Un rotamètre est branché sur le réacteur, à la sortie du four de manière à contrôler le débit gazeux. Pour certaines expériences effectuées en statique, ce réacteur est remplacé par un autre à très faible volume mort.

### A.I.3. DOSAGES CATALYTIQUES

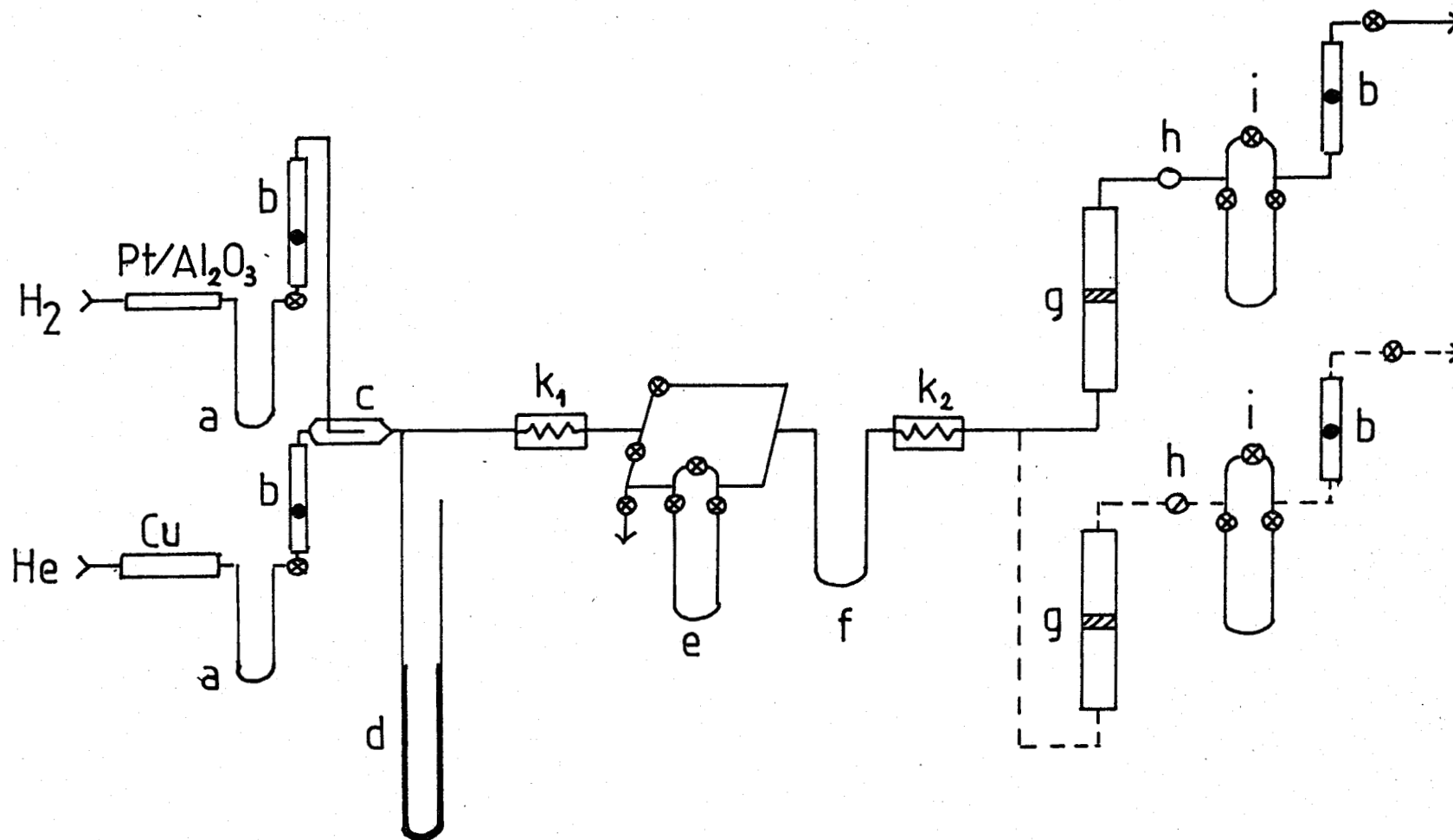
Les résultats du chapitre IV sur le dosage de l'hydrogène  $H^*$  par l'isoprène ont été obtenus par réactions catalytiques opérées en dynamique à l'aide du montage de la figure I 2b. Il s'agit d'un système à flux, exempt de graisse où les réactions catalytiques sont effectuées à pression constante d'isoprène. Après dégazage sous vide à la température de l'azote liquide où essentiellement de l'oxygène est éliminé, les produits injectés



-120-

- $P_1, P_2, P_3$  : pièges à billes de verre
- $r_1, r_2$  : rotamètres à billes
- $m_1, m_2$  : mélangeurs
- $d_1, d_2$  : débitmètres thermiques pour  $O_2$  et  $H_2$
- F : four
- R : réacteur
- C : catalyseur
- $\nabla$  : microfuite
- $\theta$  : deoxo

fig. A I 1b



a : Piège à eau (-80°C)

b : Débitmètre

c : Injecteur

d : Manomètre

k<sub>1</sub> : Référence Catharomètre

k<sub>2</sub> : Mesure Catharomètre

e : Piège d'injection

f : Piège à distillation

g, g' : Microréacteur à implusion

h, h' : Septum

i, i' : Piège de récupération des produits

⊗ : Vannes ou Robinets rotaflo

fig. A I 2b

dans le tube en (E) sont entraînés dans un autre tube F. Ce tube F plonge dans un bain réfrigérant qui est un mélange à base d'alcool éthylique distillé et d'azote liquide. La température du bain est déterminée de façon à obtenir la tension de vapeur souhaitée sur le catalyseur déposé sur une plaque frittée (G).

#### A.I.4. TEST DE DURETE DE L'ISOPRENE

L'isoprène utilisé au cours des dosages effectués au chapitre IV s'enrichit avec le temps par évaporation en stabilisants et oligomères. On se sert alors du système de détection de la fig. A I 2b pour déterminer la quantité effective d'isoprène qui réagit. Il s'agit d'un catharomètre qui détecte la variation de conductivité thermique, laquelle est fonction de la variation de concentration lors du passage de l'hydrocarbure. Cette détection conduit à l'obtention au niveau de l'enregistreur, d'un palier dont la hauteur  $h$  est proportionnelle à la pression d'hydrocarbure

Le dosage du volume réel  $V_r$  exprimé en  $\mu l$  se fait par étalonnage du catharomètre et selon l'expression théorique :  $\mu l$

$$V_r = \frac{\varphi_{Hc}}{22400} \times \frac{M}{d} \times 10^3$$

où 
$$\varphi_{Hc} = \frac{P_{Hc}}{P_{at}} \times \phi \times t$$

$\varphi_{Hc}$  = quantité d'hydrocarbure

$P_{at}$  = pression atmosphérique

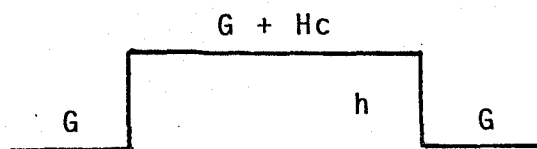
$\phi$  = débit exprimé en ml/mn

$t$  = temps en mn

$M$  = masse de l'hydrocarbure

$d$  = densité de l'hydrocarbure

$P_{Hc}$  = pression de l'hydrocarbure



$$h \sim P_{Hc}$$

### A.I.5. SPECTROMETRE UTILISE

Le même spectromètre (Varian 4502) est utilisé pour effectuer les mesures RPE et RMN. Dans le cas de la RPE, on adaptera un pont hyperfréquence V et dans le cas de la RMN large bande, un pont de Radio Fréquence V.

#### A.I.5.1. ELEMENTS DU SPECTROMETRE RPE (fig. I 3b)

##### A.I.5.11 Le Klystron

C'est un tube électronique qui produit une onde hyperfréquence  $H_1$  monochromatique dont la fréquence  $\nu$  est stabilisée par un dispositif de contrôle automatique de fréquence (AFC).

##### A.I.5.12 Guide d'onde, cavité résonante, Té hybride

Un guide d'onde relie le klystron à la cavité résonante contenant l'échantillon par l'intermédiaire d'un Té magique ou hybride.

Le Té hybride dirige d'une part l'onde incidente vers la cavité et d'autre part l'onde réfléchie vers le cristal détecteur. Ainsi, en absence d'absorption, une énergie relativement faible atteint le cristal.

La conception de la cavité est telle que l'échantillon est placé dans une région où le champ magnétique oscillant de l'onde hyperfréquence  $H_1$  est maximum. Un dispositif de balayage avec mesure de champ magnétique par sonde à effet Hall permet de faire varier ce champ linéairement en fonction du temps, jusqu'à obtenir la condition de résonance. Dès lors, la puissance hyperfréquence réfléchie par la cavité varie ainsi que l'intensité  $i$  du courant sur le cristal détecteur. La variation de  $i$  en fonction du champ magnétique constitue alors la courbe d'absorption de l'échantillon (fig. AI 4b<sub>1</sub>). Mais pour des raisons d'ordre pratique, on n'étudie pas  $i$  mais sa dérivée par rapport au champ magnétique (fig. AI 4b<sub>2</sub>). En effet, le champ  $H_0$  est modulé au moyen de petites bobines disposées parallèlement aux pièces polaires de l'électroaimant avec une fréquence de 100 KHz. L'amplitude de modulation est faible devant la largeur de raie. L'amplitude du signal de sortie du détecteur, lui aussi modulé à 100 KHz, est proportionnelle à l'amplitude du signal de modulation et à la pente de la courbe

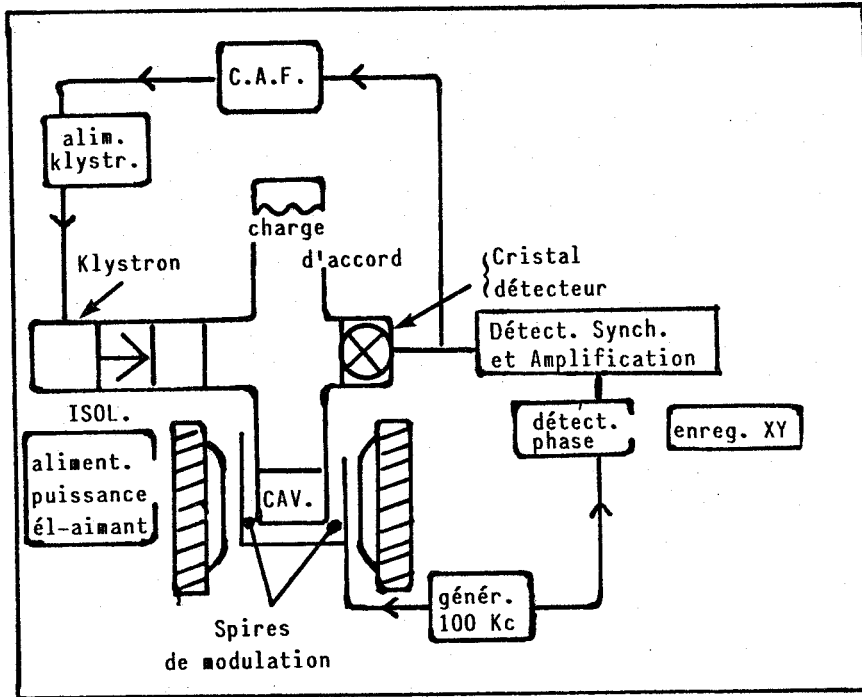


Fig. I 3b : SCHEMA DE PRINCIPE D'UN APPAREIL R.P.E.

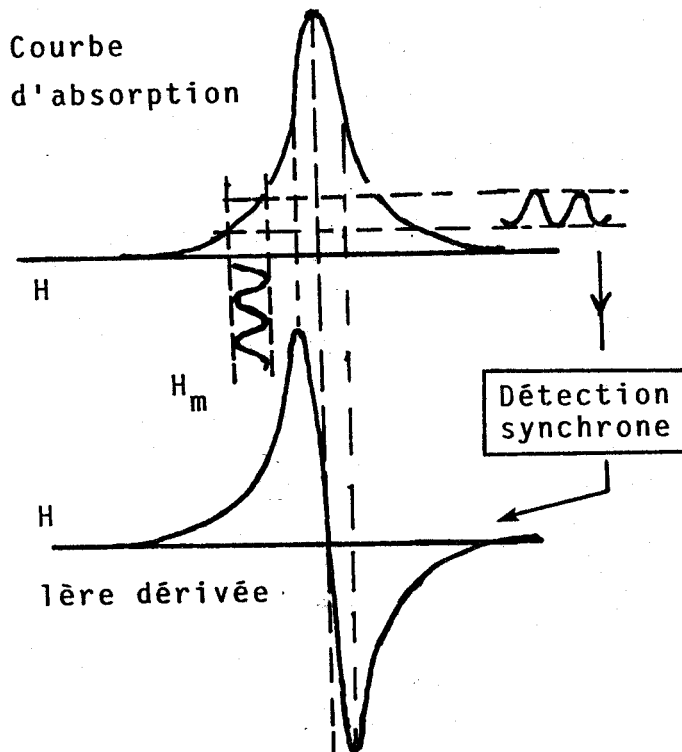


Fig. I 4b<sub>1</sub>

Fig. I 4b<sub>2</sub>



Fig. I 4b : SYSTEME DE MODULATION

d'absorption ou à sa dérivée.

Le spectre de résonance est obtenu sur un enregistreur xy. L'axe x est asservi au balayage de champ et l'axe y à la dérivée du courant du cristal par rapport au champ.

Le spectromètre Varian, comme la majorité des spectromètres commerciaux, fonctionne dans la bande X, gamme de fréquence la plus pratique à utiliser) et dont le champ de résonance est de l'ordre de 3390 gauss pour  $g = 2,008$ .

#### A.I.5.2. MESURES RMN LARGE BANDE

Le spectromètre précédent V 4502 est facilement converti pour être utilisé en RMN large bande. On remplace l'unité hyperfréquence Varian (V 4500) par l'unité de radiofréquence Varian (V 4210A) à fréquence variable. Cette unité permet un réglage continu de la fréquence rf de 2 MHz à 16 MHz. L'échantillon à analyser est mis dans un tube de verre de 8 mm de diamètre intérieur qu'on place dans une sonde reliée à l'unité rf et dont la fréquence est accordée avec celle affichée sur l'unité rf.



BIBLIOGRAPHIE

- (1) G. WROBEL, P. WALTER et J.P. BEAUFILS, CR. Acad. Sc. Paris, Série C, 283, 335 (1976).
- (2) A.W. LAUBENGAYER et H.W. Mc. Cune, J. Am. Chem. Soc. 74, 2362 (1951).

A N N E X E    I I

DETERMINATION DE L'AIRE DES RAIES RMN ET RPE

METHODES DE DECONVOLUTION

--0000000--

Les espèces dosées (protons en RMN large bande ou ions  $\text{Cr}^{3+}$  en RPE) résonnent à un champ déterminé et donnent un signal RMN ou RPE dont l'intensité est proportionnelle à leurs concentrations. Le calcul de l'aire de ces signaux permet de déterminer la concentration de chaque espèce et d'en étudier l'évolution.

#### A.II.1. METHODE DE DETERMINATION DE L'AIRES DE LA RAIE RMN OU RPE

La figure A II 1b représente le type de raie d'ions hydroxyles  $\text{OH}^-$  obtenue après réduction où on note une légère dissymétrie des deux lobes  $L_1$  et  $L_2$ .

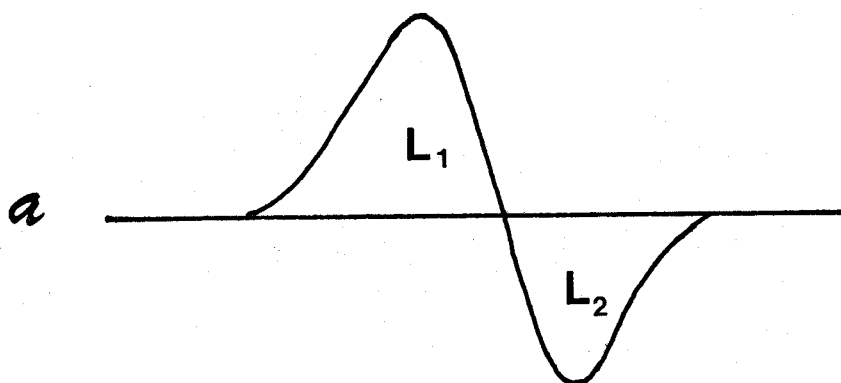


fig. A II 1b

La méthode de calcul consistera à considérer chaque lobe et son symétrique, d'en effectuer la double intégration et d'écrire que l'aire de la raie d'absorption est égale à :

$$a = \frac{a_1 + a_2}{2}$$

La double intégration se fait par la méthode des

trapèzes. Un programme  $P_1$  est conçu à cet effet puis traité sur un ordinateur M 100 ACE.GT.12 utilisant le langage basic et on obtient l'aire  $a$

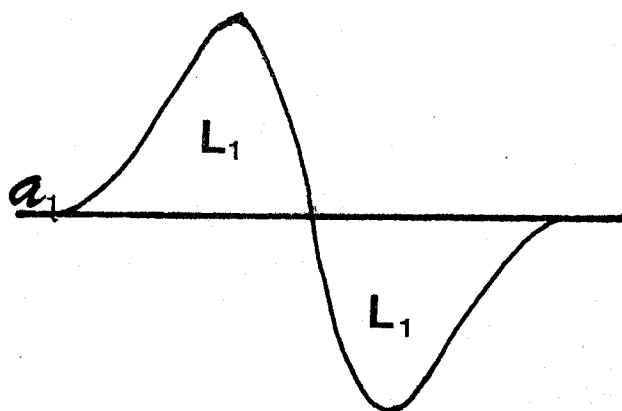


fig. A II 2b

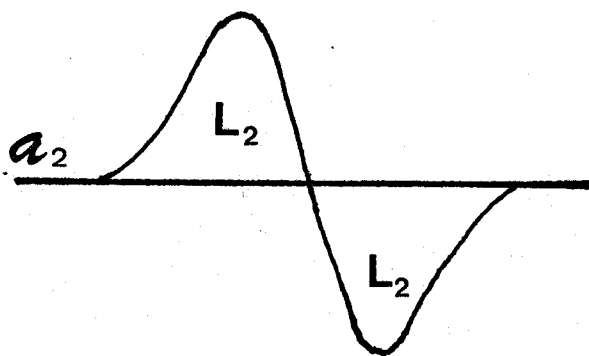


fig. A II 3b

#### A.II.2. FORME DES RAIES RMN OU RPE

La raie RPE ou RMN observée à la figure A II 1b n'est pas rigoureusement de forme gaussienne ou lorentzienne. Sa première intégrale donne la courbe d'absorption qui est donc un mélange de Gauss et de Lorentz (fig. A II 4b) et est définie par 3 paramètres : la hauteur  $Y_0$ , la largeur  $X_0$  et la largeur à mi-hauteur  $\Delta X_{1/2}$ . Cette courbe d'absorption est obtenue en accolant au 1er lobe intégré  $L_1$ , le 2ème lobe intégré  $L_2$  préalablement retourné.

On cherche à définir le pourcentage de forme gaussienne et lorentzienne dans cette courbe expérimentale. Pour ce faire, on évalue approximativement  $X_0$ ,  $Y_0$  et  $\Delta X_{1/2}$ . A partir des formules de Gauss et de Lorentz des tableaux A II 1c et A II 2c, on calcule l'écart type par rapport à la courbe expérimentale et la méthode des moindres carrés permet d'ajuster les meilleurs coefficients  $X_0$ ,  $Y_0$  et  $\Delta X_{1/2}$  pour obtenir la meilleure courbe de Gauss d'une part (fig. A II 5b<sub>1</sub>) et la meilleure courbe de Lorentz d'autre part (fig. A II 5b<sub>2</sub>). Une combinaison des meilleures courbes de

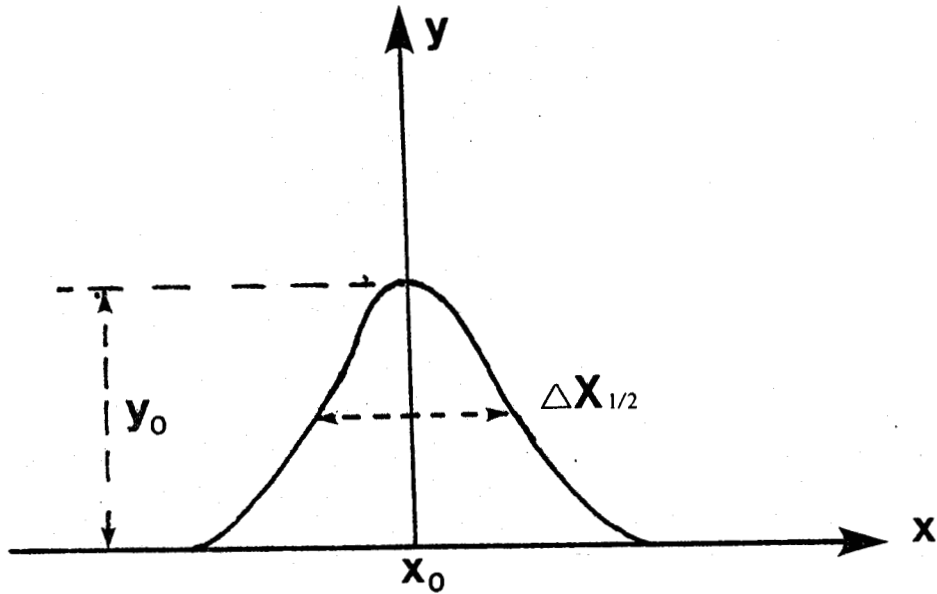


fig. A II 4b

tableau A II 1c

GAUSS

FORMULE	$Y(X, Y_0, X_0, \Delta X_{\frac{1}{2}}) = Y_0 \exp \left\{ -\ln 2 \left[ \frac{2(X-X_0)}{\Delta X_{\frac{1}{2}}} \right]^2 \right\}$	
PARAMETRES	DERIVEES PARTIELLES	
$Y_0$	$\frac{\delta Y}{\delta Y_0} = \exp \left\{ -\ln 2 \left[ \frac{2(X-X_0)}{\Delta X_{\frac{1}{2}}} \right]^2 \right\}$	
$X_0$	$\frac{\delta Y}{\delta X_0} = \frac{8 \ln 2 Y_0 (X-X_0)}{\Delta X_{\frac{1}{2}}^2} \frac{\delta Y}{\delta Y_0}$	
$\Delta X_{\frac{1}{2}}$	$\frac{\delta Y}{\delta \Delta X_{\frac{1}{2}}} = \frac{(X-X_0)}{\Delta X_{\frac{1}{2}}} \frac{\delta Y}{\delta X_0}$	
AIRE	$\frac{1}{2} \left( \frac{\pi}{\ln 2} \right)^{\frac{1}{2}} Y_0 X_{\frac{1}{2}}$	



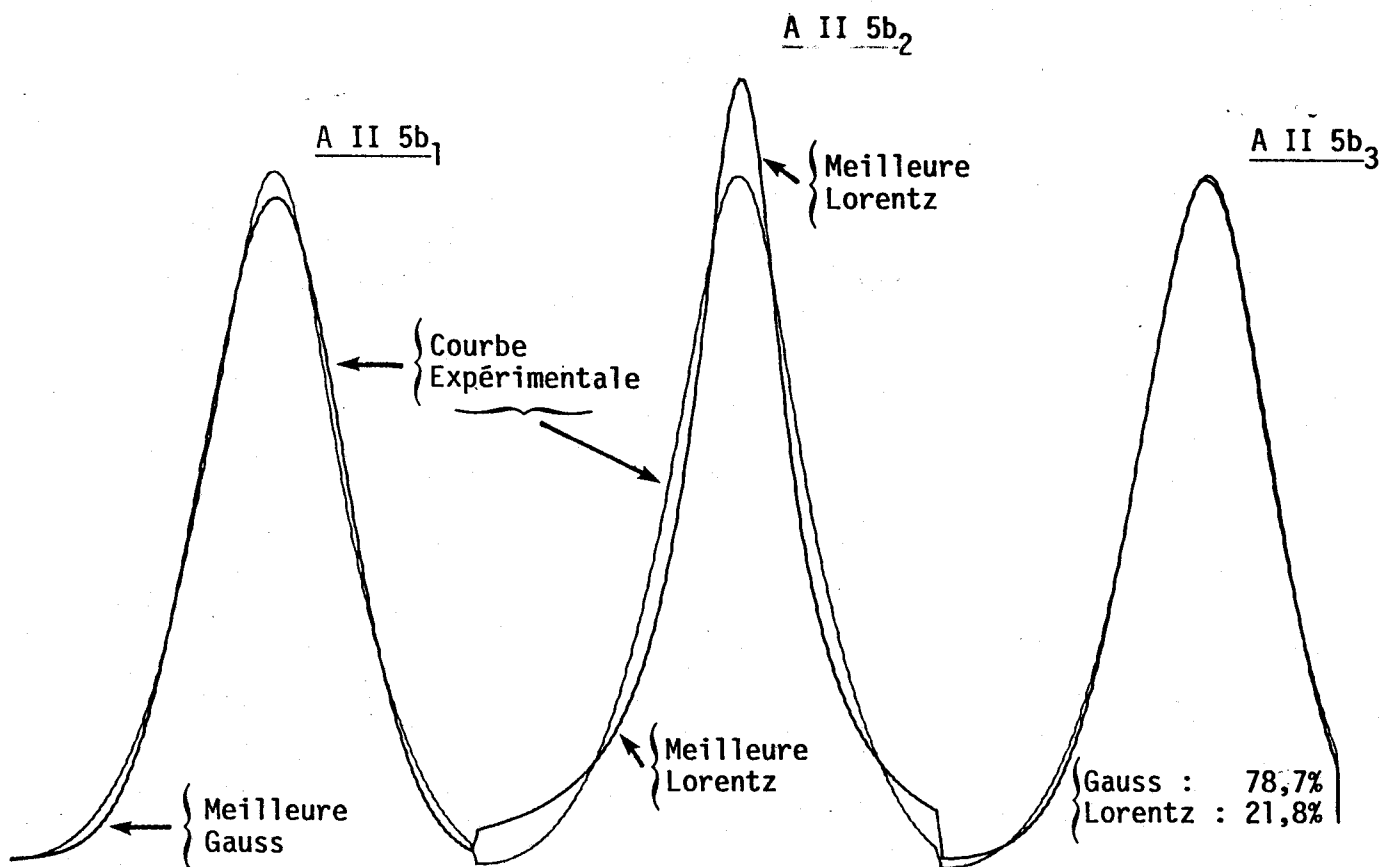


tableau A II 2c

LORENTZ

FORMULE	$Y(X, Y_0, X_0, \Delta X_{\frac{1}{2}}) = \frac{Y_0}{1 + \left[ 2(X - X_0) / \Delta X_{\frac{1}{2}} \right]^2}$
PARAMETRES	DERIVEES PARTIELLES
$Y_0$	$\frac{\delta Y}{\delta Y_0} = \frac{1}{1 + \left[ 2(X - X_0) / \Delta X_{\frac{1}{2}} \right]^2}$
$X_0$	$\frac{\delta Y}{\delta X_0} = \frac{8Y_0(X - X_0)}{X_{\frac{1}{2}}^2} \left( \frac{\delta Y}{\delta Y_0} \right)^2$
$\Delta X_{\frac{1}{2}}$	$\frac{\delta Y}{\delta X_{\frac{1}{2}}} = \frac{(X - X_0)}{\Delta X_{\frac{1}{2}}} \frac{\delta Y}{\delta X_0}$
AIRE	$1/2 \pi Y_0 \Delta X_{\frac{1}{2}}$

Gauss et de Lorentz ainsi obtenues donne leur pourcentage dans la courbe expérimentale (fig. A II 5b<sub>3</sub>).

A.II.3. METHODE DE DECONVOLUTION D'UN SPECTRE DE 2 RAIES SUPERPOSEES

Certains solides réduits puis réoxydés à 20°C (précurseurs Cu/Cr = 0.5, 1,1.5 recuits à 370°C) présentent en RMN un spectre composé de deux raies: l'une large  $S_L$  et l'autre étroite  $S_e$  superposée à  $S_L$  (fig. A II 6b).

Le premier problème posé est celui de la déconvolution. La raie étroite étant beaucoup plus étroite que la raie large, nous avons choisi

SONDE 8 Mhz

Ho = 1860 g.  
 $\Delta H = 25 \text{ g./25 mm}$   
 Mod. Lev. = 100x500  
 $Y = 10 \text{ mv/cm}$   
 tp. rep. = 10 s.

Cu/Cr = 0.5  
 $H_2 \text{ } 150^\circ\text{C } 12\text{h}$   
 $O_2 \text{ } 20^\circ\text{C } 2\text{h}$

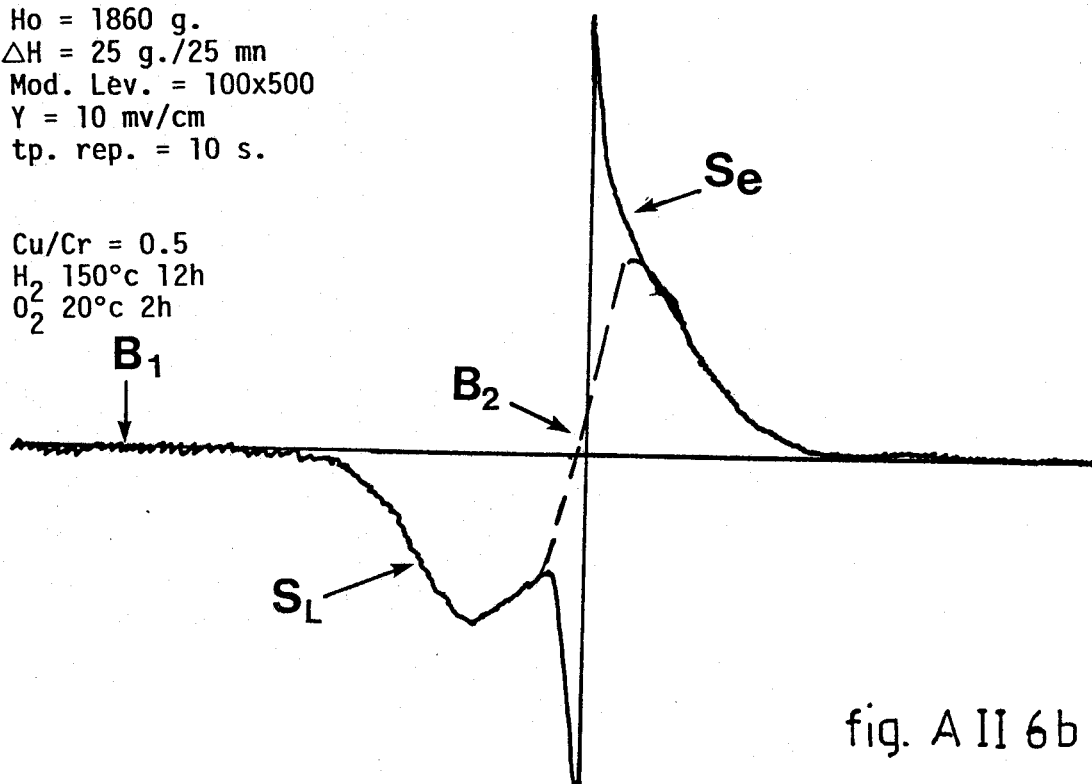


fig. A II 6b

pour ligne de base de  $S_e$ , la partie rectiligne notée  $B_2$  de la courbe dérivée représentant  $S_L$  (fig. A II 6b). Nous négligeons ainsi les ailes de la raie étroite, mais ceci est pris en compte lors de la comparaison avec l'échantillon de référence utilisé  $Cr(OH)_3 \cdot H_2O$  qui donne le même type de spectre. L'erreur ainsi introduite est alors systématique mais dans cette méthode, l'erreur aléatoire nous semble plus faible que celle qui serait due à une déconvolution normale (le signal  $S_e$  est environ égal au 1/10<sup>e</sup> de  $S_L$  et le tracé des ailes est très "aléatoire"). Toutefois, cette erreur systématique, jointe à celle introduite par l'effet de saturation dû aux conditions d'enregistrement explique le facteur correctif multiplicatif  $f$  affectant la raie étroite et égale à 2,2 (cf. ch. II p.). L'aire des raies  $S_e$  et  $S_L$  s'obtient ensuite par double intégration comme décrit ci-dessus.

D'autres solides réduits (précurseur Cu/Cr = 0,5\* recuit à 500°C) présentent aussi en RMN un spectre composé de deux raies mais de largeurs



plus voisines, notées  $S_{L1}$  et  $S_{L2}$  (fig. AII 7b). Nous appliquons dans ce cas, une méthode de déconvolution normale en prenant la même ligne de base B pour les deux raies et en supposant des formes quasiment gaussiennes. L'aire de chaque raie déconvoluée est ensuite calculée par double intégration des courbes dérivées ainsi obtenues.

SONDE 8 Mhz

$H_0 = 1860$  g.

$H = 25$  g./25 mm

Mod. Lev. = 100x500

$Y = 10$  mv/cm

tp. rep. = 10 s.

Cu/Cr = 0.5\*

$H_2$  150°C 12h

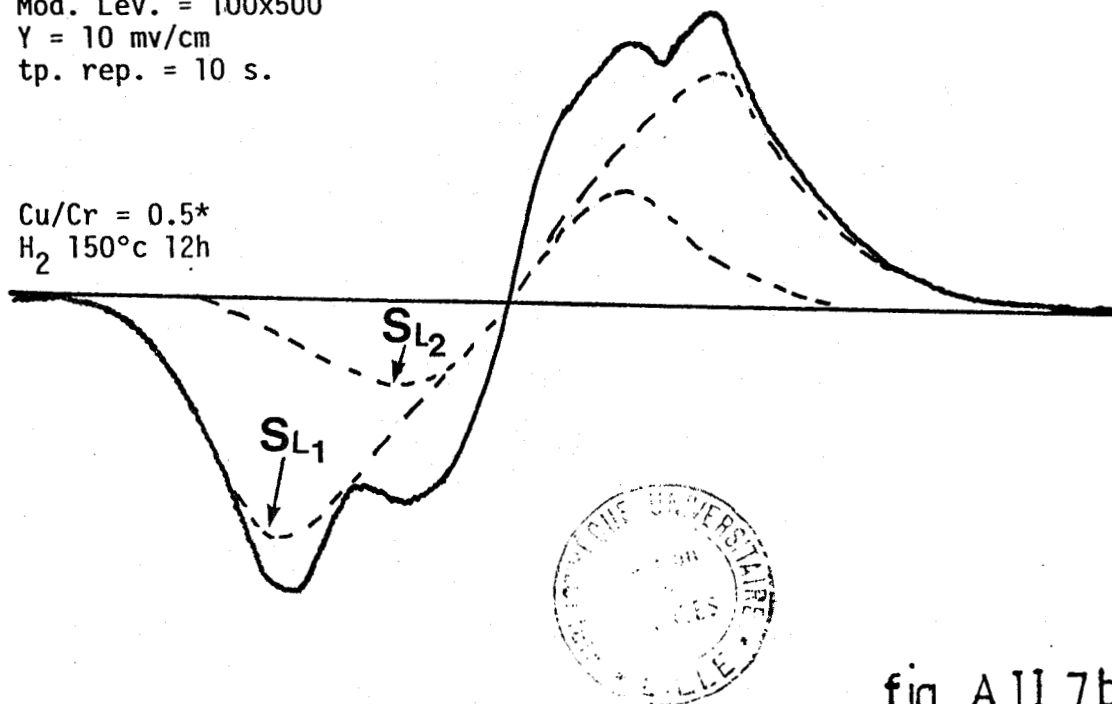


fig. AII 7b

## RÉSUMÉ

Les oxydes mixtes de cuivre et de chrome sont utilisés industriellement aussi bien en catalyse d'oxydation qu'en catalyse d'hydrogénation. Ils ont été l'objet d'étude approfondie au laboratoire permettant l'obtention d'une phase particulière différente de  $\text{Cu Cr}_2 \text{O}_4$  pour des rapports atomiques Cu/Cr compris entre 0.5 et 1.5. Les études de résonance magnétique nucléaire large bande effectuées sur des solides réduits par  $\text{H}_2$  ont permis d'une part de caractériser quantitativement et qualitativement les ions hydroxyles formés lors de la réduction et d'autre part de mettre en évidence par réoxydation une espèce hydrogène  $\text{H}^*$  réactive jouant un rôle important en catalyse. Cette espèce  $\text{H}^*$  est extrêmement réactive vis-à-vis de l'oxygène mais réagit beaucoup plus lentement avec les diènes conduisant à la formation de monoènes avec une sélectivité proche de 100 %. La spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE) a été utilisée afin de préciser les différents états des solides dans les états non réduits, réduits puis réoxydés. Elle a permis d'une part d'étudier qualitativement les interactions dipolaires et d'échange existant entre les ions de ces solides et d'autre part de doser les ions  $\text{Cu}^+$  en site octaédrique. On a pu montrer par ailleurs que ces sites ont un rôle catalytique déterminant dans l'étude des mécanismes d'hydrogénation.

L'ensemble de ces travaux montre que les oxydes mixtes de cuivre et de chrome préparés au laboratoire fonctionnent comme un réservoir d'hydrogène comparable aux composés inter métalliques ou aux bronzes et peuvent donc avoir d'importantes implications du point de vue catalytique. Toutefois, la quantité d'hydrogène, mise en évidence et dosée, étant plus faible, on ne peut pas envisager d'utiliser industriellement ces oxydes mixtes de cuivre et de chrome en tant que composés de stockage d'hydrogène.

## MOTS-CLÉS

- Cuivre - chromite
- R.M.N. du proton
- Isoprène
- Interactions magnétiques