

N° d'ordre : 604

50376

1983

247

50376

1983

247

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Louis René LE COUSTOMER

**ACTIVITE CATALYTIQUE D'OXYDES DE TYPE
SPINELLE ET PEROVSKITE A BASE DE COBALT
RELATION AVEC LEURS PROPRIETES
MAGNETIQUES ET ELECTRIQUES**



Soutenue le 18 novembre 1983 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :	MM.	B.	DELMON	Président et Rapporteur
		J.	LORIER	Rapporteur
		J.P.	BONNELLE	Rapporteur
		L.C.	DUFOUR	Examineur
		D.	THOMAS	Examineur
		J.M.	WACRENIER	Examineur
		Y.	BARBAUX	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 FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARD, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PROFESSEUR EMERITE

M. A. LEBRUN.

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

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

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE

M. J. CORTOIS.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
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. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie végétale
M. BREZINSKI Claude	Analyse numérique
M. CELET Paul	Géologie générale
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des entreprises
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOCT Jacques	Métallurgie
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. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie animale
M. SALMER Georges	Électronique
M. SEGUIER Guy	Électrotechnique
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	Électronique 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. ROIVIN Jean-Claude	Chimie minérale
M. BONNELLE Jean-Pierre	Catalyse
M. BOSCOQ Denis	Probabilités
M. BOUQUELET Stéphane	Biochimie structurale
M. BRASSELET Jean-Paul	Géométrie et topologie

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. DE MASSON D'AUTUME Antoine	Sciences économiques
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. DUPONT Christophe	Vie de la firme (I.P.A.)
Mme EVRARD Micheline	Chimie appliquée
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des cristaux
M. FOUQUART Yves	Optique atmosphérique
M. FOURNET Bernard	Biochimie structurale
M. FRONTIER Serge	Ecologie numérique
M. GAMBLIN André	Géographie urbaine, industrielle et démographie
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. JEAN Raymond	Biologie des populations végétales
M. JOFFRE Patrick	Vie de la firme (I.P.A.)
M. JOURNAL Gérard	Spectroscopie hertzienne
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LANGRAND Claude	Probabilités et statistiques

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. LE MAROIS Henri	Vie de la firme (I.P.A.)
M. LEROY Jean Marie	Chimie appliquée
M. LEROY Yves	Electronique, électrotechnique, automatique
M. LESENNE Jacques	Electrotechnique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MACKE Bruno	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique atomique et moléculaire
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. 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 MOUNIER Yvonne	Physiologie des structures contractiles
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, électrotechnique, automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
M. PASZKOWSKI Stéphan	Analyse numérique
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. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie moléculaire
Mme SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
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. VANDORPIL 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	Géologie générale
M. WERNER Georges	Informatique fondamentale appliquée
M. WOSNIAK Michel	Hydrométallurgie
Mme ZINN Justin Nicole	Algèbre

Ar paper zo reizh

(proverbe Vannetais)

A Roselyne, Stéphanie et Virginie.

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

Je tiens à témoigner ma profonde gratitude à son Directeur, Monsieur J.P. BONNELLE, pour les discussions fructueuses auxquelles nous nous sommes souvent livrés.

Je remercie très vivement Monsieur J. LORIER, Directeur de Recherches du Laboratoire de Physicochimie des Matériaux par Techniques Avancées à BELLEVUE, d'avoir bien voulu examiner ce travail dont il est également l'artisan. En effet, sans sa précieuse collaboration et sa haute compétence dans le domaine des lanthanides, l'étude de la série La-Co-O n'aurait pu voir le jour.

Monsieur B. DELMON, Professeur à l'Université de LOUVAIN-LA-NEUVE et Directeur du Groupe de Physicochimie Minérale et de Catalyse, a bien voulu jeter un regard critique sur mes travaux. Je le remercie du commentaire détaillé et des conseils prodigués lors de la lecture. Je tiens à lui témoigner, ici, mes hommages les plus respectueux.

Je suis très honoré de la présence dans ce Jury de Monsieur L.C. DUFOUR, Maître de Recherches au Laboratoire de Réactivité des Solides à DIJON, de Monsieur D. THOMAS, Professeur à l'Université de VALENCIENNES et de Monsieur J.M. WACRENIER, Maître Assistant à l'Université de LILLE I.

Je remercie également Mademoiselle Y. BARBAUX, Maître Assistante à l'Université de LILLE I. La maturation de ce sujet a été réalisée avec sa collaboration, dans une atmosphère de franche camaraderie, d'où n'ont jamais été absents la rigueur et l'enthousiasme. Son apport à ce travail a été souvent déterminant par les éclaircissements que ses connaissances des potentiels de surface pouvaient apporter.

Ce travail a souvent nécessité des techniques que le laboratoire ne possédait pas. Parmi celles-ci, la coprécipitation par la triéthylamine, l'Analyse Radiocristallographique en fonction de la température, ainsi que l'Analyse Thermique Différentielle. Dans ces différents domaines je remercie particulièrement Mademoiselle F. CLERC, Monsieur P. CONFLANT et Monsieur M. LE BRAS de leur compétence, ainsi que de leur obligeance.

Dans le Chapitre I, nous avons abordé de façon succincte le domaine technique. Ceci implique des réalisations mécaniques et électroniques que le savoir-faire de Messieurs M. CLEMENT et J.C. MARCHAL a permis de réaliser. Qu'ils reçoivent ici mes plus vifs remerciements.

Je tiens à remercier Mesdames C. DESBONNET, E. PARENT et L. SAINLEGER pour l'impression et le tirage de cette thèse, que les travaux photographiques de Monsieur P. VANDERHEYDEN ont mis en valeur.

Restent, bien entendu, inclus dans mes remerciements tous mes camarades de laboratoire pour l'amitié jamais démentie et toujours présente.

TABLE DES MATIERES

--00000--

	Page
INTRODUCTION GENERALE.....	1
C H A P I T R E I : PARTIE EXPERIMENTALE	
I.1 MESURES MAGNETIQUES.....	3
I.1.1. PRINCIPE DE LA MESURE	3
I.1.2. APPAREILLAGE.....	3
I.1.3. CORRECTION DE SUSCEPTIBILITE DIAMAGNETIQUE ET MESURES.....	5
I.1.31. Corrections de diamagnétisme lié à l'expérience.....	5
I.1.32. Correction de la susceptibilité diamagnéti- que due aux ions	5
I.1.33. Mesure de la constante de Curie molaire C_M	6
I.2. MESURES DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE.....	7
I.2.1. CONDITIONS DE MESURE DE LA CONDUCTIVITE	7
I.2.2. MESURES.....	7
I.2.22. Cellule de Conductivité.....	7
I.2.23. Mesures de la conductance	8

I.3. ACTIVITE CATALYTIQUE.....	9
I.3.1. APPAREILLAGE.....	9
I.3.2. MESURE D'ACTIVITE.....	9
I.4. MESURES D'ADSORPTION ET DOSAGE DE LA STOECHIO- METRIE.....	10
BIBLIOGRAPHIE.....	11

C H A P I T R E I I : STRUCTURE ET STOECHIMETRIE

II.1. LES OXYDES Co_3O_4 ET $Co_{3-x}Me_xO_4$ AVEC Me = Al ou Zn	12
II.1.1. STRUCTURE CRISTALLINE.....	12
II.1.2. PREPARATION DES OXYDES ET STABILITE THERMIQUE....	12
II.1.21. Oxydes de cobalt purs Co_3O_4	12
II.1.22. Oxydes mixtes $Co_{3-x}Zn_xO_4$	13
II.1.23. Oxydes mixtes $Co_{3-y}Al_yO_4$	13
a) Coprécipitation.....	14
b) Imprégnation.....	14
II.1.3. STOECHIMETRIE ET CHIMISORPTION.....	14
II.1.31. Introduction.....	14
II.1.32. Stoechiométrie des échantillons.....	15
a) Préambule.....	15
b) Conditions opératoires.....	15
II.1.33. Chimisorption.....	16
a) Introduction.....	16
b) Conditions opératoires.....	16
II.1.34. Résultats.....	17
a) Oxyde de cobalt pur.....	17
b) Oxydes mixtes $Co_{3-x}Zn_xO_4$	18
II.1.4. CONCLUSION.....	19

II.2. LES OXYDES TERNAIRES La-Co-O.....	19
II.2.1. PREPARATION DES COMPOSES	19
II.2.2. STRUCTURE CRISTALLINE.....	20
II.2.21. Oxydes de formule LaCoO_3	20
II.2.22. Oxyde La_2CoO_4	21
II.2.23. Oxyde $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$	22
II.2.3. STABILITE THERMIQUE ET STOECHIOMETRIE	23
II.2.31. Oxyde LaCoO_3	24
a) Stabilité thermique et réduction	24
b) Stoechiométrie.....	24
II.2.32. Oxyde La_2CoO_4	25
a) Stabilité thermique et réduction.....	25
b) Stoechiométrie.....	26
II.2.33. Oxyde $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$	27
a) Stabilité thermique et réduction.....	27
b) Stoechiométrie.....	27
II.3. CONCLUSION.....	28
BIBLIOGRAPHIE.....	29

C H A P I T R E I I I : PROPRIETES MAGNETIQUES

III.1. DEGRE D'OXYDATION ET MOMENT MAGNETIQUE DU COBALT	31
III.1.1. DEGRE D'OXYDATION	31
III.1.2. ETAT DE SPIN	31
III.1.21. Sites Octaédriques	32
III.1.22. Sites Tétraédriques	33
III.1.3. MOMENT MAGNETIQUE	34

III.2. MESURE DE LA SUSCEPTIBILITE DES OXYDES TERNAIRES	
La-Co-O.....	38
III.2.1. RESULTATS.....	38
III.2.2. DISCUSSION.....	40
III.2.21. Constantes de CURIE.....	40
III.2.22. Les températures de CURIE.....	43
III.3. MESURE DES SUSCEPTIBILITES MAGNETIQUES DES	
OXYDES DE STRUCTURE SPINELLE.....	45
III.3.1. RESULTATS.....	45
III.3.2. DISCUSSION.....	46
III.3.21. Moments magnétiques.....	46
a) Moments magnétiques.....	46
b) Non stoechiométrie.....	48
c) Conclusion sur les moments magné-	
tiques des oxydes spinelles.....	50
III.3.22. Paramagnétisme indépendant de la tem-	
pérature.....	50
CONCLUSION.....	52
BIBLIOGRAPHIE.....	54

C H A P I T R E I V : A C T I V I T E C A T A L Y T I Q U E E T C O N D U C T I - V I T E E L E C T R I Q U E

IV.1. ACTIVITE CATALYTIQUE DES DIFFERENTS OXYDES.....	57
IV.1.1. OXYDES DE STRUCTURE SPINELLE.....	57
IV.1.11. Spinelle pur.....	57
IV.1.12. Spinelles mixtes $Co_{3-y}Al_yO_4$	58
IV.1.13. Oxydes mixtes $Co_{3-x}Zn_xO_4$	60

IV.1.2. OXYDES TERNAIRES La-Co-O.....	61
IV.1.21. Oxydes du type pérovskite Ln Co O ₃	61
IV.1.22. Oxydes dérivés de la pérovskite, de formule LaO (LaCoO ₃) _n	62
IV.2. MECANISME DE L'OXYDATION ET EXPLICATION DES ORDRES DE REACTION OBTENUS.....	62
IV.3. CHIMISORPTION ET IDENTIFICATION DES SITES.....	64
IV.3.1. PRELIMINAIRES.....	64
IV.3.2. RESULTATS.....	64
IV.3.21. Spinelles purs et mixtes.....	64
IV.3.22. Oxydes ternaires La-Co-O.....	64
IV.3.3. CONCLUSION.....	66
IV.4. CONDUCTIVITE ELECTRIQUE.....	67
IV.4.1. SPINELLE PUR.....	67
IV.4.11. Influence de la pression partielle d'oxygène.....	67
IV.4.12. Influence d'un mélange réducteur.....	67
IV.4.13. Discussion.....	68
IV.4.2. SPINELLES MIXTES.....	71
IV.4.21. Oxydes du type Co _{3-y} Al _y O ₄	71
IV.4.22. Oxydes de formule générale Co _{3-x} Zn _x O ₄ ...	72
IV.4.23. Conclusion.....	73
IV.4.3. CONDUCTIVITE DES OXYDES DU TYPE La-Co-O.....	73
IV.4.31. Résultats.....	73
IV.4.32. Discussion.....	74
a) LaCoO ₃ et La ₄ Co ₃ O ₁₀	74
b) La ₂ CoO ₄	77
IV.4.33. Conclusion.....	79

IV.5. CONCLUSION.....	80
BIBLIOGRAPHIE.....	83
CONCLUSION GENERALE.....	85
BIBLIOGRAPHIE.....	87

INTRODUCTION GENERALE

--0000000--

Les phénomènes catalytiques procèdent de plusieurs étapes qui vont concerner différents domaines d'études. En effet, entre le moment où les molécules (réactifs) arrivent à la surface du catalyseur pour y évoluer chimiquement et celui où elles s'en détachent transformées (produits), à l'exclusion des phénomènes de diffusion il existe trois axes de recherche possibles : la phase adsorbée, les produits finals et le solide. La compréhension du mécanisme catalytique inclut nécessairement l'étude dans ces trois directions.

L'étude de la phase adsorbée peut être réalisée au moyen de différentes techniques spectroscopiques mais dans des conditions généralement très éloignées de celles de la catalyse. Au laboratoire, nous avons bénéficié d'une connaissance nouvelle des propriétés superficielles du solide apportée par la mesure du travail d'extraction appliquée au spinelle Co_3O_4 au moyen de la technique du condensateur vibrant.

L'analyse des produits de la réaction et la connaissance des conditions de leur obtention permet de remonter au mécanisme et d'étudier le comportement du solide. L'oxydation totale du méthane que nous avons choisie est, avec celle de l'oxyde de carbone, un des pôles de l'étude expérimentale et théorique des réactions d'oxydation catalytique depuis ces vingt dernières années. Son utilité pratique est à rappeler dans l'étude des différents dispositifs anti-pollution : purification des gaz d'échappement des voitures. Cette étude est réalisée grâce à la technique du microréacteur différentiel qui permet d'accéder à l'activité du solide en éliminant les problèmes de diffusion.

Les mesures de potentiel de surface effectuées précédemment au laboratoire ont montré que le mécanisme de l'oxydation totale du méthane sur Co_3O_4 procède par l'adsorption d'oxygène sous forme O^- sur des sites "Co octaédrique" de surface. Ces espèces O^- sont ensuite réduites par le méthane. L'étape déterminante de l'adsorption de l'oxygène sous forme O^- est le transfert électronique de l'intérieur du solide vers la surface. Le problème est alors de connaître la provenance de l'électron.

Dans l'oxyde de cobalt Co_3O_4 , de type spinelle, les ions cobalt se trouvent dans deux types de sites : octaédrique et tétraédrique et

présentent deux degrés d'oxydation : deux et trois. Dans le but d'élucider le problème de l'origine de l'électron, nous avons simplifié les possibilités de coordination de l'ion cobalt en sélectionnant divers oxydes à base de cobalt. D'abord dans la série La-Co-O, l'ion cobalt ne présente qu'un seul environnement et un seul degré d'oxydation, d'autre part, dans les spinelles mixtes, l'introduction d'ions étrangers Zn^{2+} et Al^{3+} réduit la contribution de l'environnement du site d'accueil : tétraédrique ou octaédrique.

Au moyen de cet ensemble de matériaux à notre disposition, nous avons orienté nos recherches dans trois voies :

- Comparaison des sites catalytiques et du mécanisme pour tous les échantillons.

- Etude précise de la composition de chacun des oxydes : degré d'oxydation du cobalt et stoechiométrie par rapport à l'oxygène.

- Etude des mécanismes de transport et de ses incidences sur l'activité catalytique des sites.

La connaissance des propriétés structurales et magnétiques de ces solides fait l'objet de la première partie de ce travail.

L'étude des propriétés catalytiques en relation avec la conductivité électrique de ces mêmes composés intéresse la deuxième partie.

CHAPITRE I
PARTIE EXPERIMENTALE

--0000000--

I.1. MESURES MAGNETIQUES

I.1.1. PRINCIPE DE LA MESURE

Les mesures de susceptibilité magnétique sont réalisées, dans le cas de nos expériences, avec la méthode de Faraday. Cette méthode est basée sur l'attraction ou la répulsion d'une substance lorsqu'elle est placée dans un champ non uniforme. La masse m de l'échantillon de susceptibilité χ placée dans un champ magnétique d'intensité moyenne H possède un moment $m \times H$. Comme le champ n'est pas uniforme, il s'exerce une force F sur la substance étudiée qui est donnée par la relation :

$$F = m \times H \frac{\partial H}{\partial x}$$

avec $\frac{\partial H}{\partial x}$, gradient du champ dans la direction où la substance tend à se déplacer.

On accède ainsi directement à la mesure de la susceptibilité massique du solide χ par la mesure de la force F avec un étalonnage réalisé au moyen d'une substance magnétique connue qui permet de déterminer le coefficient $H \frac{\partial H}{\partial x}$.

I.1.2. APPAREILLAGE

L'appareillage dont nous nous sommes servi a été construit par J.P. TELLIEZ (1) puis amélioré par G. WROBEL en collaboration avec M. CLEMENT. La mesure de la force F est réalisée au moyen d'une électrobalance SARTORIUS (type 4434) dans un montage symétrique. Les expériences sont conduites sous courant gazeux soit sous oxygène ou sous azote ou également sous He (suivant les besoins de l'expérience). Ces gaz dont la pureté est de 99,993 % sont desséchés, au préalable, par passage dans des pièges refroidis à -80°C dans un bain acétone-carboglacé. Le champ magnétique est créé par un électroaimant BEAUDOIN (type E 115) dont les pièces polaires ont été spécialement étudiées pour que le coefficient $H \frac{\partial H}{\partial x}$ soit constant et maximal dans la zone de mesure (1).

La nacelle utilisée est en quartz, matériau qui possède l'avantage d'avoir un magnétisme indépendant de la température alors que le pyrex

précédemment employé présente un magnétisme qui, lui, dépend de la température (ceci étant dû aux impuretés paramagnétiques constitutives du verre). Le fil de suspension de très faible section ($\approx 3 \cdot 10^{-2}$ mm) est en tungstène, métal dont l'inertie chimique est grande aux températures où l'on opère. L'ensemble nacelle et fil de suspension est diamagnétique : des mesures préliminaires ont permis d'en évaluer la contribution (valable à toute température puisqu'indépendante de celle-ci).

La température est déterminée au moyen d'un thermocouple chromel-constantan. Le prélèvement de cette température se fait dans le tube laboratoire au niveau de la nacelle. Les basses températures sont obtenues en plaçant le tube laboratoire dans un vase de Dewar qui peut contenir de l'azote liquide ou tout autre mélange réfrigérant. Les équilibres étant réalisés rapidement, les mesures aux températures intermédiaires peuvent être cependant effectuées avec une précision suffisante lors du réchauffement du tube laboratoire qui est très lent. On prend, alors, le soin de remplacer l'azote par de l'hélium qui possède une conductivité thermique 6 fois plus grande. Les températures plus élevées sont atteintes par un four constitué d'un fil de nichrome (Metalimphy Gilphy 80 - $\emptyset = 0,32$ mm $R = 13,47 \Omega \text{ cm}^{-1}$) bobiné le long des génératrices du tube laboratoire de telle sorte qu'il n'apparaisse aucun champ induit parasite lors du passage du courant. La température maximale d'utilisation de ce système est malheureusement limitée et ne peut excéder 550°C . Pour l'étalonnage, nous avons utilisé le sulfate hexahydraté de nickel et d'ammonium : NiSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $6\text{H}_2\text{O}$ (FLUKA) dont la susceptibilité dépend de la température selon (2)

$$x = \frac{3174}{T+2,5} - 0,3 \times 10^{-6} \text{ u.e. .m.}$$

Cette formule est valable entre la température de l'air liquide et la température ambiante. L'utilisation de ce sel préalablement broyé (afin d'éviter des agglomérats) donne des dispersions sur les résultats inférieurs à 1 % (2).

I.1.3. CORRECTION DE SUSCEPTIBILITE DIAMAGNETIQUE ET MESURES

I.1.31. Corrections de diamagnétisme lié à l'expérience

La force F mesurée doit être corrigée du magnétisme F_d résiduel dû au fil de suspension et à la nacelle. La valeur de cette correction dépend de la puissance appliquée aux bornes de l'électroaimant (pour 225 W, puissance usuellement employée, $F_d = 1,54 \cdot 10^{-4}$ g). Compte tenu de la masse volumique de nos échantillons qui oscille entre 5 et 7 g cm^{-3} la correction de diamagnétisme due à l'oxygène est négligeable car de l'ordre de 10^{-6} g.

I.1.32. Correction de la susceptibilité diamagnétique due aux ions

La force, une fois corrigée a la valeur F_c qui permet d'obtenir la susceptibilité expérimentale χ_e de la substance

$$\chi_e = \frac{F_c}{m H \frac{\partial H}{\partial x}}$$

Cette susceptibilité est la somme de deux termes : la susceptibilité réelle χ_r et la susceptibilité due au diamagnétisme des ions χ_d composant le solide étudié.

$$\chi_r = \chi_e - \chi_d$$

En théorie, la susceptibilité diamagnétique d'un ion χ_i^D est donnée par la relation de LANGEVIN (3)

$$\chi_i^D = -2,832 \cdot 10^{10} Z R^2$$

où R représente le rayon orbital moyen et Z le nombre d'électrons.

La littérature (4) donne des tableaux de valeurs théoriques du diamagnétisme des différents ions qui sont assez voisines des valeurs empiriques fournies par d'autres auteurs (3) (5).

En toute rigueur, le diamagnétisme du composé χ_x^D doit être

déterminé expérimentalement, car il est la somme du diamagnétisme des ions plus un incrément de structure ϕ que l'on ne peut évaluer par le calcul (6)

$$\chi_x^D = \sum n_i \chi_i^D + \phi$$

Cependant, dans notre cas, les écarts observés sur les mesures de susceptibilité (de l'ordre de 2 %) rendent ce raffinement superflu. Nous avons conservé évidemment la correction de diamagnétisme des ions dont les valeurs sont données par (4) (son absence entraîne une erreur systématique supplémentaire de 7 %) soit :

$$\begin{array}{ll} \text{La}^{3+} = -20 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1} & \text{Zn}^{2+} = -10 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1} \\ \text{Co}^{2+} = -13 \text{ " " " "} & \text{O}^{2-} = -7 \text{ " " " "} \\ \text{Co}^{3+} = -10 \text{ " " " "} & \text{Al}^{3+} = -3 \text{ " " " "} \end{array}$$

I.1.33. Mesure de la constante de Curie molaire C_M

Le tracé des graphes $(\chi_r)^{-1} = f(T)$ permet d'obtenir la constante de Curie Molaire C_M . En première approximation, si le solide obéit à la loi de CURIE-WEISS, nous avons une relation linéaire $(\chi_r)^{-1} = f(T)$ donnée par :

$$\frac{1}{\chi_r} = \frac{M T}{C_M} - \frac{\theta M}{C_M}$$

ou
$$\chi_M^{-1} = \frac{T}{C_M} - \frac{\theta}{C_M}$$

C_M est la constante de Curie molaire paramagnétique ($\text{Kcm}^3 \text{ mole}^{-1}$)

θ est la température de Curie paramagnétique (K)

M masse molaire du composé (g mol^{-1})

χ_r susceptibilité paramagnétique corrigée de l'échantillon ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$) ou χ_M ($\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$). Cette relation est modifiée dans le cas des spinelles où on doit introduire un paramagnétisme indépendant de la température, a, correspondant à la linéarité expérimentale de la relation $(\chi_M - a)^{-1} = f(T)$.

Ce paramètre a été déterminé par un programme de calcul ainsi qu'on le verra dans les études magnétiques sur les spinelles.

La constante de Curie obtenue peut être comparée à celle donnée par la relation :

$$C_M = \frac{N\mu_B^2}{3K} \sum n_i p_i^2$$

où N est le nombre d'Avogadro, μ_B le magnéton de Bohr ($9,27 \cdot 10^{-21}$ erg G.s⁻¹), K constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-16}$ erg K) n_i nombre de moles d'atome de l'espèce i dans la formule molaire du composé et qui possède un moment magnétique p_i . Soit pratiquement $C_M \approx \frac{1}{8} \sum n_i p_i^2$ si p_i est donné en magnéton de Bohr. La somme $\sum n_i p_i^2$ s'identifie à μ^2 eff où μ eff est le moment effectif du composé. Les résultats ainsi obtenus permettent de donner des valeurs de C_M en moyenne à mieux que 3 %.

I.2. MESURES DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE

I.2.1. CONDITIONS DE MESURE DE LA CONDUCTIVITE

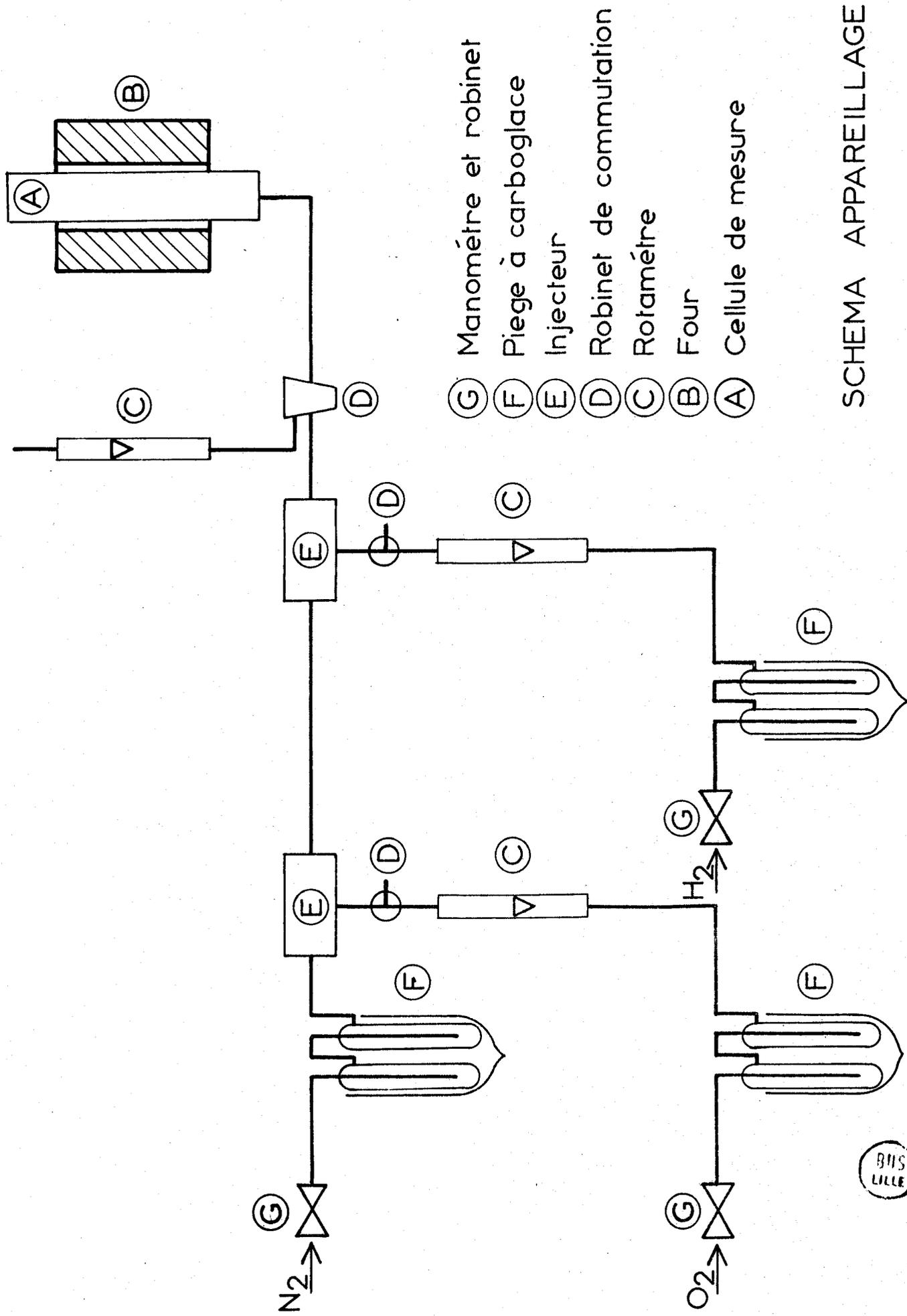
Les mesures sont conduites sous courant gazeux. Le montage permet de travailler à pression atmosphérique. Nous avons un circuit principal d'azote dans lequel on peut injecter de l'oxygène ou d'autres gaz (Fig. 1). Le débit total à la sortie de la cellule est constant et égal à 10 l.h^{-1} ce qui permet de maintenir une teneur en eau inférieure à 10 ppm dans les gaz après passage dans des pièges à carboglace. Les gaz utilisés sont fournis par la Société Air Liquide. Ils sont tous de qualité N45 déjà vue a propos des mesures magnétiques.

I.2.2. MESURES

I.2.2.2. Cellule de Conductivité

Les principes guidant la construction de cette cellule devaient tenir compte de plusieurs faits :

- inhérent au solide : utilisation de solides pulvérulents dans des conditions voisines de celles où s'effectuent les mesures d'activité catalytique. Cette condition exclut au départ l'emploi de solides pressés



- (G) Manomètre et robinet
- (F) Piège à carboglace
- (E) Injecteur
- (D) Robinet de commutation
- (C) Rotamètre
- (B) Four
- (A) Cellule de mesure

SCHEMA APPAREILLAGE



en plaquette qui nécessite la technique dite des "quatre pointes" (7).

- inhérent aux conditions de travail : les mesures doivent pouvoir être réalisées dans une gamme de températures s'étendant de la température ambiante à 400°C (température proche du domaine où sont mesurées les activités catalytiques des différents solides) sous des atmosphères variables. Le modèle retenu est inspiré de celui d'ARGHIROPOULOS (8) et constitué cependant selon le principe des réacteurs repliés : les gaz entrants sont réchauffés par les gaz sortants. Cette cellule est entièrement réalisée en verre pyrex à l'exception de la partie "active".

Cette partie représentée sur la Fig. 2 est constituée d'un piston d'acier (A) de masse de 250 g, enfermé dans du verre pyrex grâce aux passages Kovar-Pyrex. A une des extrémités a été sertie une couronne d'or (D) reliée à la brasure à un fil d'argent (I). La souplesse du raccord électrique est assurée par un bobinage du fil conducteur (I) sur lui même. L'autre partie de la cellule (E) est constituée également d'une couronne d'or percée en son centre où vient s'ajuster un petit cylindre de verre fritté 0,5 x 0,2 cm. Le solide pulvérulent à étudier est disposé sur cette partie et on évite sa dispersion à l'extérieur de la couronne au moyen d'une bague de verre fritté (C) qui s'ajuste exactement à l'électrode de masse (E). On dispose ainsi d'un petit creuset où se trouve la poudre qu'on pèse avant et après la mesure. Il en est de même, avec l'épaisseur qu'on mesure au moyen d'un comparateur à cadran (à 10^{-2} mm près). Les gaz entrants, passent dans la partie centrale, et, après diffusion dans le petit cylindre de verre fritté disposé au centre de (E) viennent balayer le solide disposé sur l'électrode de masse.

I.2.23. Mesures de la conductance

La résistance entre les deux électrodes est mesurée en courant alternatif. Les fils (I) et (H) sont reliés aux bornes d'une boîte de résistances A.O.I.P. Le montage est celui d'un pont de Wheatstone alimenté en courant alternatif B.F. (de 0 à 500 KHz) dont une des branches représente la résistance inconnue R_x . Le détecteur est un amplificateur sélectif qui accroît la sensibilité d'un millivoltmètre utilisé comme appareil de zéro. Les mesures effectuées à vide permettent de chiffrer la résistance globale résiduelle vers $0,05 < R_o < 0,07 \Omega$. La partie de la cellule contenant

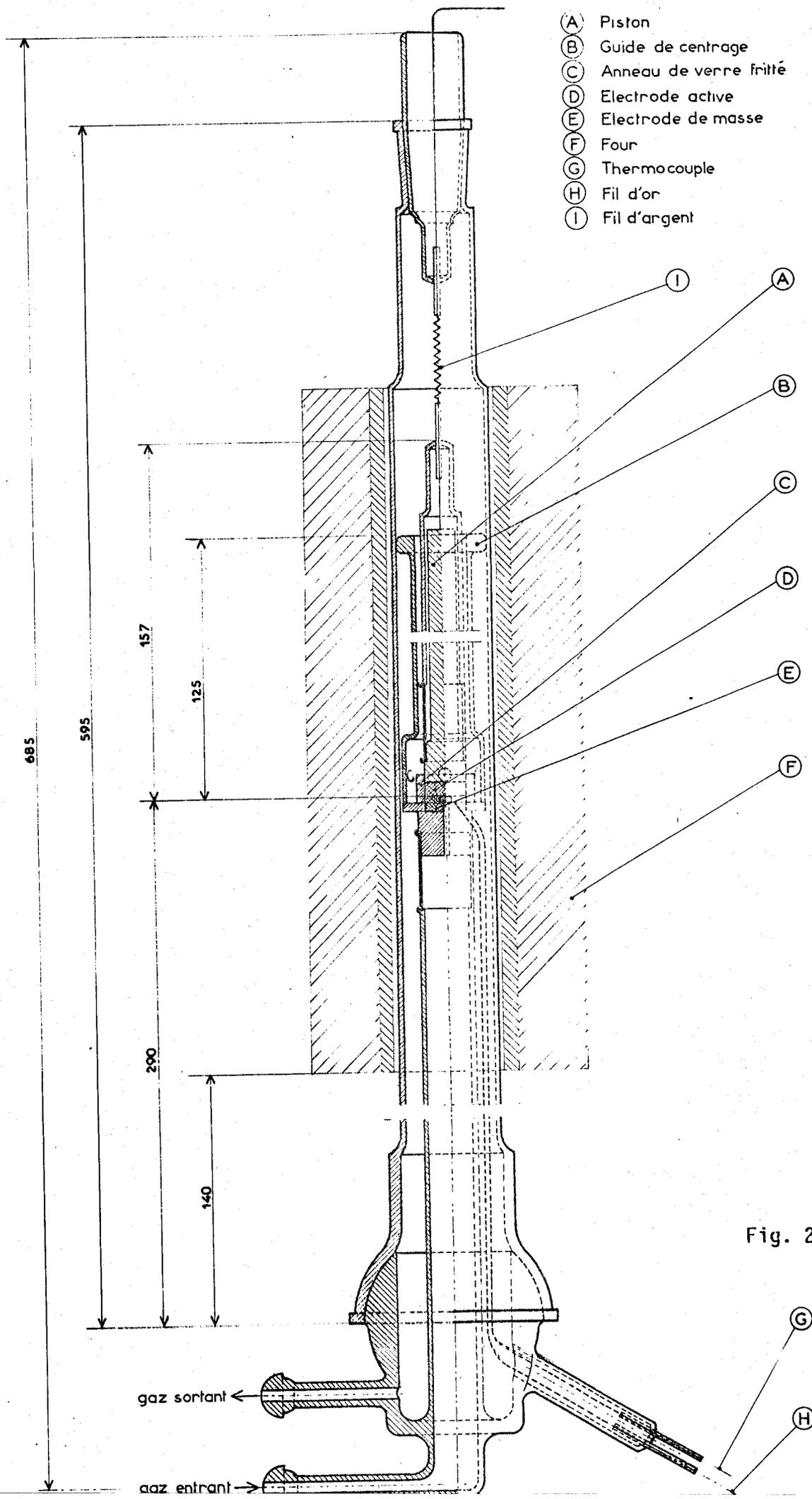


Fig. 2



Le catalyseur est placée au milieu d'un four à l'endroit où le profil de la température est le plus plat. L'existence d'un champ magnétique dans l'axe du four est évitée par un double bobinage des résistances. Le régulateur de température peut être utilisé en programmeur suivant les vitesses de chauffe et de refroidissement variables.

Des essais préalables nous ont montré que l'on pouvait ramener la mesure de la résistance à celle d'un conducteur de géométrie parfaitement définie.

$$R_x = \frac{l}{S} \times \rho$$

S section efficace des électrodes ici $1,34 \text{ cm}^2$
l hauteur du cylindre constitué par la poudre

La conductivité est donc $\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{R_x S}$ exprimée en $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Nous avons constaté que la loi d'Ohm était vérifiée pour tous les échantillons étudiés dans le domaine des tensions appliquées allant de 0 à 30 V, ce qui nous permet de dire que les résistances mesurées sont essentiellement ohmiques. La tension utilisée pour toutes nos mesures est de 5 volts.

I.3. ACTIVITE CATALYTIQUE

I.3.1. APPAREILLAGE

L'activité catalytique est testée au moyen de l'oxydation totale du méthane en microréacteur différentiel. Cette technique mise au point par P. SPENDER (9) a été largement utilisée et améliorée ensuite (10).

I.3.2. MESURE D'ACTIVITE

L'obtention d'une mesure d'activité significative requiert, outre la purification soignée des réactifs, l'élimination des effets de diffusion de matière et de chaleur (appelé régime de SCHWAB) que B. GRAS et al. (11) ont bien mis en évidence.

Le solide déposé en quantité très faible (de 2 à $5 \cdot 10^{-3}$ g) sur la sonde du réacteur est soumis au mélange réactionnel. L'activité mesurée est

rapportée à la température de référence $T = 441,5^{\circ} \text{C}$ (10). La comparaison des activités des différents composés étudiés se fait au moyen de l'activité intrinsèque A_i dans les mêmes conditions de température et de pressions partielles de réactifs ($p_{\text{CH}_4} = 0,04 \text{ atm}$ et $p_{\text{O}_2} = 0,96 \text{ atm}$).

$$A_i = \frac{v}{m \cdot A}$$

La vitesse mesurée v , produit du débit, F , des gaz par le % de CO_2 détecté par un analyseur I.R. (licence O.N.E.R.A.) est rapportée à la masse m et à l'aire spécifique A de l'échantillon testé.

A est obtenu par la méthode B.E.T. gravimétrique par adsorption d'Argon m est déterminé par une méthode colorimétrique. Le dépôt est en effet dissous dans l'acide sulfurique où la réduction des ions Co^{3+} a lieu ($E^{\circ} = 1,8 \text{ V}$ à $\text{pH} = 1$ pour l'équilibre $\text{Co}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$) : tout le cobalt se trouve donc sous forme de sulfate de Co^{2+} . L'ion Co^{2+} possède la propriété de former des complexes colorés avec l'ion CNS^- soit ici $[(\text{CNS})_4\text{Co}]^{2-}$ (12). Ce complexe extrait par l'acétone donne une coloration bleue intense, ce qui permet d'effectuer le dosage spectrophotométrique à 6250 \AA (où l'absorption est maximale). Un étalonnage préalable obtenu par dissolution de quantités connues d'oxyde fournit la masse du dépôt utilisé avec une précision voisine de 2 %.

I.4. MESURES D'ADSORPTION ET DOSAGE DE LA STOECHIOMETRIE

Pour l'adsorption d'oléfines et d'oxygène de même que pour la réduction du solide, nous avons utilisé une microbalance SARTORIUS (sensibilité 10^{-6} g pour un échantillon de masse de $100 \cdot 10^{-3} \text{ g}$) avec un montage symétrique. Le solide étudié est, en effet, placé dans une des nacelles d'aluminium, la seconde contient la tare de volume et masse voisine de ceux de l'échantillon. Le chauffage et le refroidissement étant réalisés de façon identique dans les deux tubes laboratoires permettent ici d'éviter les corrections dues à la poussée d'Archimède.

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE I

- (1) J.P. TELLIEZ, Thèse de 3^e cycle, Lille (1972).
- (2) P. COSSEE, Proefschrift Universität Leiden (1956).
- (3) P.W. SELWOOD, Magnetochemistry Intersc. Publ. N.Y. 1956.
B.N. FIGGIS, Introduction to Ligand Field Intersc. Publ. N.Y. 1967.
- (4) J.C. BERNIER et P. POIX, Actualité chimique 2, 7 (1978).
- (5) A. MICHEL, Phénomènes Magnétiques et Structures, MASSON Publ. PARIS (1966).
- (6) P. POIX, Ann. Chim. 10, 49 (1965).
- (7) J. LAPLUME, L'onde électrique 335, 113 (1955).
- (8) B.M. ARGHIROPOULOS et S.S. TEICHNER, J. Catal. 3, 477 (1964).
- (9) J.E. GERMAIN, P. SPENDER et J.P. BEAUFILS, Bull. Soc. Chim. 3158 (1965).
- (10) J.F. BAILLY-LACRESSE, M. GUILBERT, A. D'HUYSSER, F. MORIAMEZ et J.P. BEAUFILS, Bull. Soc. Chim. 1073 (1969).
- (11) J.E. GERMAIN, B. GRAS, J.P. BEAUFILS et L. PONSOLLE, Bull. Soc. Chim. 1172 (1961).
- (12) F.D. SNELL et C.T. SNELL, Colorimetric methods of analysis D. VAN NOSTRAND N.Y. 1949 Vol. II.

C H A P I T R E I I
S T R U C T U R E E T S T O E C H I O M E T R I E

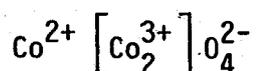
--0000000--

II.1. LES OXYDES Co_3O_4 ET $Co_{3-x}Me_xO_4$ AVEC Me = Al ou Zn

II.1.1. STRUCTURE CRISTALLINE

Ces oxydes de type spinelle correspondent à la formule générale XY_2O_4 . Dans celle qui nous occupe X et Y peuvent être des cations de nature différente. La maille est constituée d'un assemblage compact d'ions oxygène qui délimitent des sites cristallographiques où viennent se loger les cations nécessaires à l'obtention de l'électroneutralité du système. Dans le spinelle, il y a 64 sites tétraédriques appelés A dont 8 seulement sont occupés par les ions X et 32 sites octaédriques B que 16 ions viennent remplir. La formule générale XY_2O_4 correspond à 1/8 de maille. La localisation des différents ions est assurée par deux paramètres : u lié à la position des anions (idéalement $u = \frac{3}{8} = 0,375$) et a, paramètre de la maille.

La fig. 3 montre ces différents ions ainsi que les sites correspondants. Dans le cas des (2-3) spinelles à base de cobalt qui sont "normaux", les ions X^{2+} (Co^{2+}) et Y^{3+} (Co^{3+}) se trouvent respectivement localisés dans des sites tétraédriques et octaédriques, ces derniers étant symbolisés selon BARTH (1) par des crochets, ce que nous écrivons ici :



II.1.2. PREPARATION DES OXYDES ET STABILITE THERMIQUE

II.1.2.1. Oxydes de cobalt purs Co_3O_4

Les solides sont préparés par décomposition thermique d'un carbonate de cobalt selon une procédure mise au point au laboratoire (2) (3). Le carbonate basique obtenu à partir de solutions mélangées de carbonate d'ammonium et de nitrate de cobalt subit différents traitements (séchage à 80°C, broyage, tamisage) avant d'être décomposé en deux étapes sous oxygène : d'abord à 250°C pendant 4 heures puis à 400°C pendant 6 heures. La température de recuit affecte considérablement l'aire spécifique : elle passe de $30m^2 g^{-1}$ à 400°C à $2m^2 g^{-1}$ à 800°C sans qu'un changement notable de la masse volumique soit observé. Les diagrammes de diffraction des Rayons X fournissent pour tous les échantillons un paramètre de maille très proche de $8,08 \text{ \AA}$ conforme aux données de la littérature.

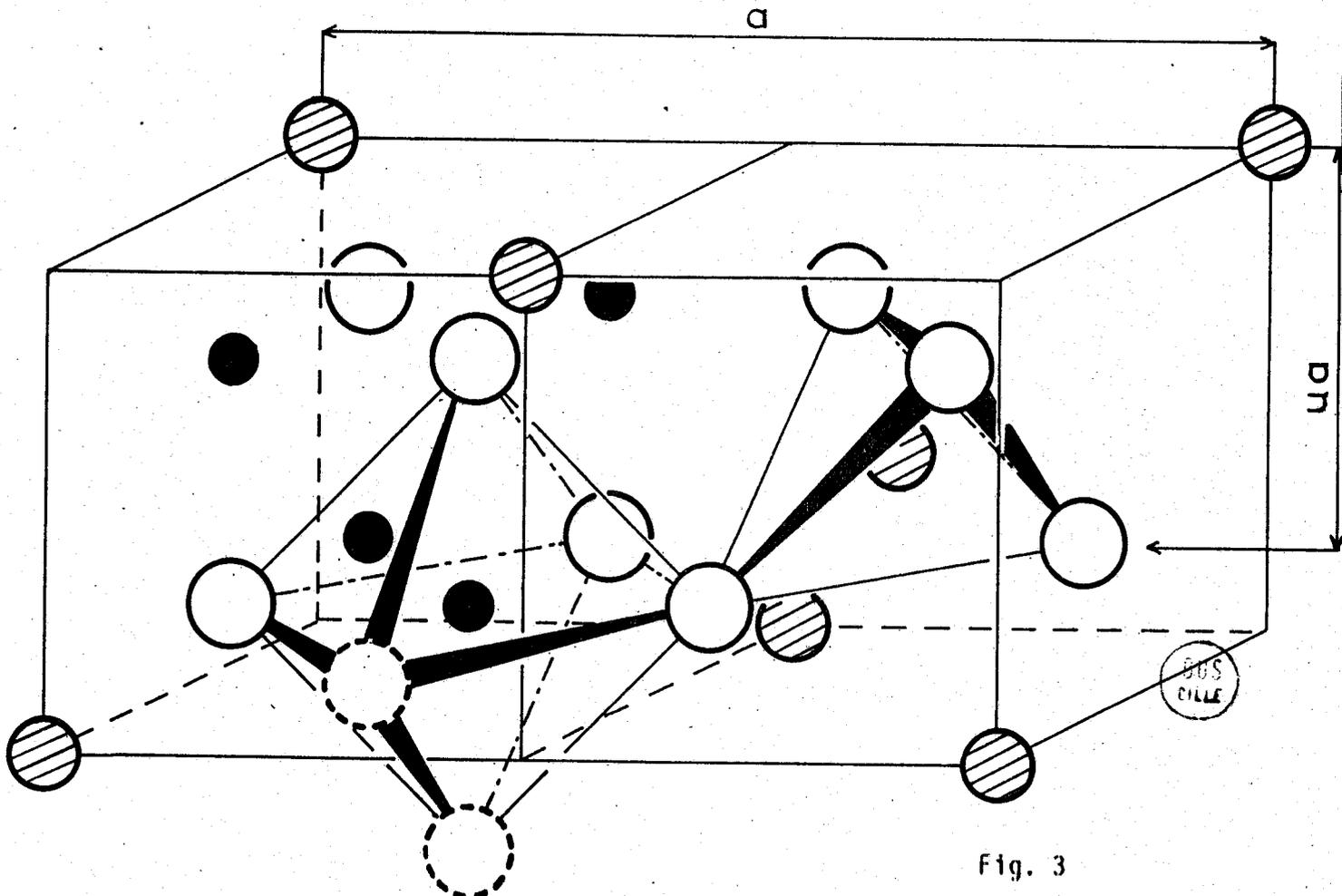
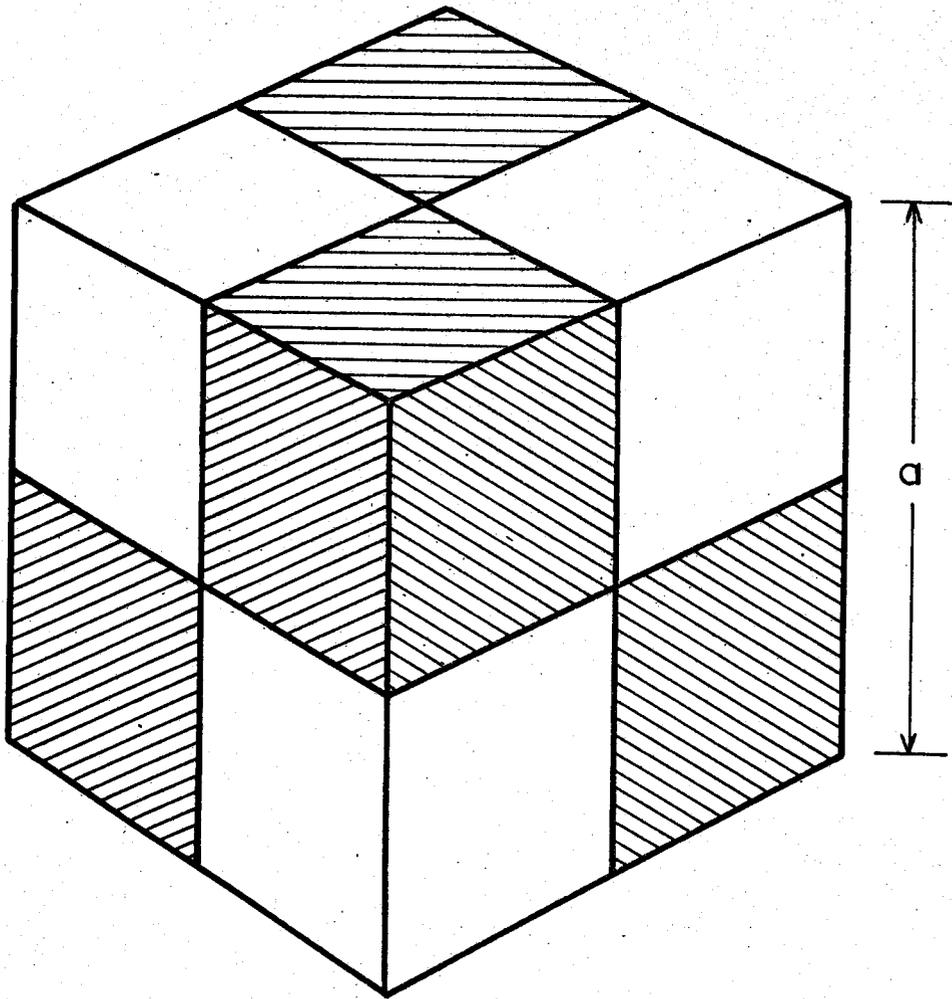
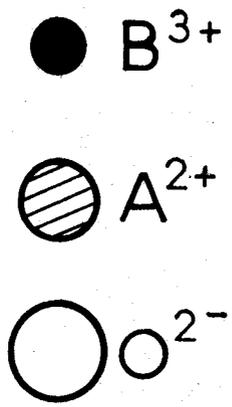
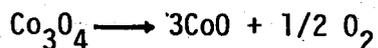


Fig. 3

Le spinelle est stable sous oxygène jusque vers 920°C où il se transforme en monoxyde CoO selon :



II.1.22. Oxydes mixtes $\text{Co}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$

La précipitation du carbonate mixte est réalisée à partir d'une solution de nitrate de cobalt et de zinc, par action du carbonate d'ammonium, en quantités stoechiométriques (3). Le solide obtenu est traité comme précédemment selon les mêmes techniques. La décomposition s'effectue en deux étapes, elle conduit à l'oxyde final qui subira un dernier recuit à 500°C afin d'en stabiliser l'aire spécifique (entre 400 et 500°C l'aire spécifique chute de 30 % environ). Le dosage du zinc est fait par titrimétrie au moyen de l'E.D.T.A. (3). On complexe les ions Zn^{2+} et Co^{2+} par l'ion cyanure. L'aldéhyde formique ajouté ensuite détruit sélectivement le complexe formé avec Zn^{2+} . Il ne reste plus qu'à doser ces derniers par l'E.D.T.A. en présence de noir Eriochrome T en maintenant le pH des solutions aux valeurs appropriées (4). La précision de cette méthode est de 1 %. La teneur en cobalt est déterminé à 2 % près par colorimétrie comme déjà vu dans la partie expérimentale. Le paramètre cristallin, mesuré avec la même technique que précédemment, croît légèrement avec la substitution en Zn. Le composé $x = 0,96$, en effet, donne pour a la valeur de 8,09 Å. Ce résultat s'explique par le fait que l'ion Zn^{2+} (0,74 Å), légèrement plus gros que l'ion Co^{2+} (0,72 Å), dilate la maille en se substituant à lui.

Les travaux de ROBIN (5) ont montré que ces composés qui présentent une seule phase spinelle dans le domaine qui s'étend de Co_3O_4 à ZnCo_2O_4 , lorsque la température est inférieure à 600°C, donnent lieu à une démixtion avec un mélange CoO + spinelle à 900°C, sous oxygène. Ces oxydes mixtes sont donc stables et parfaitement définis aux températures usuelles auxquelles nous avons étudié leurs propriétés ($T < 500^\circ\text{C}$)

II.1.23. Oxydes mixtes $\text{Co}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_4$

Deux techniques sont mises en oeuvre pour obtenir les différents échantillons.

a) Coprécipitation (3)

Le carbonate de cobalt mixte précipite lorsqu'on ajoute à la solution mixte de nitrate, le carbonate d'ammonium. Le séchage, broyage et décomposition sont réalisés de la même façon que précédemment. Le spinelle obtenu montre une aire spécifique d'autant plus élevée que la teneur en aluminium croît. A partir de la teneur $y = 1$, les risques d'inhomogénéité ont été reconnus par cette technique, aussi l'échantillon CoAl_2O_4 utilisé a été préparé au laboratoire du Professeur DELMON à LOUVAIN (Belgique) par décomposition à 600°C de précurseurs amorphes (6).

Le dosage de l'aluminium est réalisé par absorption atomique qui fournit des résultats à 2 % près.

Le remplacement de l'ion Co^{3+} ($0,53 \text{ \AA}$) par l'ion Al^{3+} ($0,51 \text{ \AA}$) ne modifiant pas le volume de la maille, les paramètres cristallins obtenus sont pratiquement ceux de l'oxyde pur.

La stabilité thermique de l'oxyde augmente avec la teneur en aluminium ainsi que le prouvent les études du système Co-Al-O faites par DUTT et KRÖGER (7).

b) Imprégnation

Avec une solution de concentration connue de nitrate d'aluminium, on imprègne un oxyde de cobalt pur et préparé à partir du carbonate selon (a). Le mélange obtenu est évaporé à sec au bain de sable. Le solide final est ensuite recuit sous oxygène à des températures inférieures à celles d'obtention de la matrice initiale (Co_3O_4 pur). L'aire spécifique reste ainsi celle de l'oxyde de cobalt utilisé. Ce type de préparation a seulement été utilisé pour mettre en évidence la nature du site actif dans la réaction catalytique.

II.1.3. STOECHIMETRIE ET CHIMISORPTION

II.1.3.1. Introduction

Comme tous les oxydes des métaux de transition, les spinelles présentent un écart à la stoechiométrie massique. Ici, les oxydes obtenus, montrent par rapport à la formulation idéale, un excès d'oxygène que nous dosons. De plus, comme ils possèdent une aire spécifique appréciable

la quantité d'oxygène chimisorbé est importante et doit être prise en considération dans la détermination de la stoechiométrie. Ce sont ces deux aspects que nous avons développés et que nous avons essayés de maîtriser.

II.1.32. Stoechiométrie des échantillons

a) Préambule

Nous avons choisi la réduction totale des oxydes par l'hydrogène à l'exclusion des mesures de masse volumique (8) ou du dosage du Co (III) par voie chimique pour deux raisons :

- l'aire spécifique élevée de nos composés entraîne une difficulté importante pour obtenir une surface propre d'où sont absentes les différentes traces d'impuretés gazeuses qui faussent systématiquement les résultats.

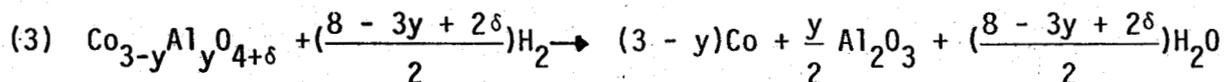
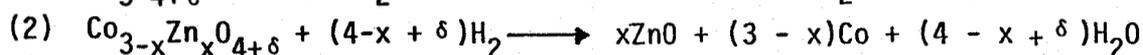
- la réduction permet d'avoir un solide maintenu dans un état bien défini proche de celui dans lequel il se trouve lors des différentes mesures effectuées. La teneur en oxygène est également bien connue en fonction de la température.

b) Conditions opératoires

Le solide est maintenu sous mélange oxygène azote ($p_{O_2} = 0,2 \text{ atm}$) pendant douze heures à 400°C : la surface est ainsi bien nettoyée des impuretés toujours présentes (eau, gaz carbonique etc...). On descend alors la température jusque vers 180°C où la masse de l'oxyde prend une valeur qui sert de référence. Après purge de l'oxygène des circuits, le mélange azote-hydrogène ($p_{H_2} = 0,05 \text{ atm}$) est admis. La réduction débute vers 200°C et est achevée entre 300 et 450°C .

Détermination de l'écart à la stoechiométrie

Compte tenu des différents composés auxquels nous appliquons cette méthode, nous résumons les réactions de réduction comme étant liées à la perte d'oxygène sous la forme eau gaz dans les conditions opératoires.



Dans tous les cas, nous obtenons bien du cobalt métallique à l'exclusion de l'oxyde CoO . Nous avons vérifié ce fait par des clichés de Rayons X réalisés sur le solide final obtenu après réduction. La réduction de spinelles mixtes ne nous a jamais amenés à constater l'existence de Zn métallique ni de la phase CoAl_2O_4 . La précision de cette méthode est supérieure à 1 % pour l'oxyde pur Co_3O_4 mais est fortement tributaire de la teneur en Al et Zn pour ce qui est des spinelles mixtes (à 2 % près). La stoechiométrie ainsi calculée tient également compte de l'oxygène chimisorbé déterminé par la méthode qui suit.

II.1.33. Chimisorption

a) Introduction

Les études sur l'oxyde de cobalt (10) ont montré que l'oxygène existe sous deux formes à la surface : O_2^- si $T < 150^\circ\text{C}$ et O^- pour $T > 300^\circ\text{C}$. L'interconversion entre ces deux espèces se faisant par échange d'un électron avec le solide selon $\text{O}_2^- + e \rightleftharpoons 2\text{O}^-$.

b) Conditions opératoires

L'échantillon placé dans la nacelle de la balance est chauffé à 400°C sous mélange oxygène-azote comme précédemment. La surface étant alors nettoyée, on procède au dégazage sous vide pendant 2 heures à cette température : toute trace d'oxygène chimisorbé disparaît. On ramène brutalement la température du solide à celle de la pièce en retirant les fours. L'introduction d'oxygène à cet instant entraîne une variation de masse correspondant à la chimisorption de l'oxygène sous la forme O_2^- .

c) Détermination de la quantité d'oxygène chimisorbé

Le nombre de molécules n d'adsorbat de masse molaire M chimisorbées par m^2 est :

$$n = \frac{\Delta m \times N}{M \times A \times m_0}$$

Δm prise de masse à 20°C correspondant à l'obtention de l'état O_2^- sur un échantillon de masse m_0 , après dégazage, qui possède une aire spécifique A .

II.1.34. Résultats

a) Oxyde de cobalt pur

Les échantillons étudiés proviennent d'une même préparation de Co_3O_4 et sont traités à des températures comprises entre 450°C et 700°C pendant 17 heures sous oxygène. On trouve (11) que, quelle que soit la température de traitement, la quantité d'oxygène chimisorbée par unité de surface est constante. Les valeurs sont comprises entre $1,9$ et $2,1 \cdot 10^{18} \text{ O}^- \text{ m}^{-2}$ auxquelles correspondent des concentrations superficielles de $0,95$ à $1,05 \cdot 10^{18} \text{ O}_2^- \text{ m}^{-2}$ du fait de l'interconversion ($[\text{O}_2^-] = \frac{1}{2}[\text{O}^-]$). Dans les résultats présentés dans le Tableau I, cette quantité est ramenée à la molécule et correspond à la formulation suivante du solide $\text{Co}_{3-\epsilon}\text{O}_4(\text{O}_2^-)_m$ à basse température ($T < 150^\circ\text{C}$) et $\text{Co}_{3-\epsilon}\text{O}_4(\text{O}^-)_{m'}$ à haute température ($T > 300^\circ\text{C}$) avec bien entendu $m' = 2m$. ϵ correspond au nombre de défauts de cobalt par molécule dans la formule $\text{Co}_{3-\epsilon}\text{O}_4$, que nous trouvons plus représentative que l'excès d'oxygène selon $\text{Co}_3\text{O}_{4+\delta}$. Cette dernière écriture impliquerait, en effet, une distorsion du réseau par l'introduction de l'ion O^{2-} volumineux ($1,40 \text{ \AA}$) dans le réseau cristallin très compact. Les défauts du type SCHOTTKY, dominants dans ce type d'oxyde, car favorisés par l'état de division des solides (12) sont des vacances cationiques dont la vitesse de diffusion notable entraîne la distribution dans l'ensemble du solide.

Tableau I

T recuit $^\circ\text{C}$	$\text{A m}^2\text{g}^{-1}$	ϵ	$m \times 10^2$	$m' \times 10^2$
450	28	$0,093 \pm 0,0025$	1,12	2,24
500	24,5	$0,078 \pm 0,002$	0,98	1,96
570	7,0	$0,051 \pm 0,0015$	0,28	0,56
620	9,1	$0,047 \pm 0,001$	0,36	0,72
700	2,7	$0,038 \pm 0,008$	0,11	0,22

Nous remarquons dans ce tableau que l'écart à la stoechiométrie diminue avec la température, alors que, par ailleurs (11), la quantité

d'oxygène chimisorbée par unité de surface (sensiblement proportionnelle au rapport $\frac{m}{A}$ ou $\frac{m'}{A}$ à l'influence de la stoechiométrie sur la masse molaire M près) est constante.

b) Oxydes mixtes $\text{Co}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$

Les formules correspondant à ces composés non stoechiométriques seront donc $\text{Co}_{3-x-\epsilon}\text{Zn}_x\text{O}_4(\text{O}_2^-)_m$ et $\text{Co}_{3-x-\epsilon}\text{Zn}_x\text{O}_4(\text{O}^-)_{m'}$. Les résultats obtenus sont notés dans le Tableau II.

Tableau II

x	A m ² g ⁻¹	ε	m x 10 ²	m' x 10 ²
0	20,2	0,078 ± 0,002	0,8	1,6
0,255	30,5	0,057 ± 0,006	1,2	2,4
0,37	24,5	0,037 ± 0,007	1,0	2
0,46	32,8	0,008 ± 0,008	1,3	2,6
0,96	22,7	0,022 ± 0,017	0,9	1,8

On remarque sur ce tableau que la non stoechiométrie décroît globalement avec l'augmentation de la teneur en ion Zn^{2+} dans le réseau, cependant que la quantité d'oxygène chimisorbé par m² (proportionnelle au rapport $\frac{m}{A}$ à M près) reste encore constante dans tout le domaine exploré.

c) Spinelles mixtes de formule $\text{Co}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_4$

Dans le Tableau III se trouvent notés les résultats des solides obtenus par coprécipitation dont les formules seraient $\text{Co}_{3-y-\epsilon}\text{Al}_y\text{O}_4(\text{O}_2^-)_m$ et $\text{Co}_{3-y-\epsilon}\text{Al}_y\text{O}_4(\text{O}^-)_{m'}$

On y remarque que la non stoechiométrie est sensiblement la même pour deux teneurs différentes en Al^{3+} , par contre la chimisorption de l'oxygène est complètement annulée à partir d'une certaine teneur en Al^{3+} .

Tableau III

y	A m ² g ⁻¹	ε	m x 10 ²	m' x 10 ²
0,325	33,6	0,034 ± 0,006	0,7	1,4
1,09	69,5	0,038 ± 0,02	0	0
2	54,7	0	0	0

II.1.4. CONCLUSION

L'étude de l'interaction de l'oxygène avec les spinelles $Co_{3-x}Me_xO_4$ montre qu'il faut distinguer deux aspects au problème :

- L'état de surface qui concerne la chimisorption de l'oxygène dont les concentrations en surface sont seulement modifiées par l'introduction d'aluminium dans le réseau.

- L'intérieur de l'oxyde où la teneur ε en défauts cationiques est nettement modifiée par la température de traitement de l'oxyde. Cette teneur semble également décroître lors de l'introduction d'ions substituants: les valeurs de ε sont plus faibles dans le cas des composés substitués que pour l'oxyde pur traité à la même température de recuit.

II.2. LES OXYDES TERNAIRES La-Co-O

II.2.1. PREPARATION DES COMPOSES

Ces oxydes sont obtenus par coprécipitation par la triéthylamine, technique mise au point au laboratoire de Physicochimie des Matériaux par Techniques Avancées dirigé par Monsieur J. LORIERIS selon le processus suivant :

D'abord, on procède à la calcination à 700°C de l'oxyde de lanthane. On élimine, de cette façon, les traces de CO₂ et H₂O qui y sont fixées (13) et qui faussent la stoechiométrie du composé donc le bilan de la réaction. On obtient une solution de nitrate de lanthane

par dissolution de l'oxyde dans une solution d'acide nitrique. A ce nitrate, on ajoute la quantité désirée de nitrate de cobalt. Cette solution mixte nitrate de cobalt - nitrate de lanthane réagit à froid avec l'agent précipitant (la triéthylamine pure au goutte à goutte en excès). Le précipité obtenu est alors filtré après décantation durant 4 heures. Le produit est laissé 12 heures à l'air avant d'être séché à l'étuve par augmentation progressive de la température dans le domaine qui s'étend de 50 à 150°C. Le précipité sec est récupéré puis broyé avant d'être décomposé par paliers successifs sous atmosphère contrôlée (oxygène ou argon suivant le produit final désiré). La structure cristalline des composés obtenus par cette méthode apparaît dès 600°C mais n'est bien nette qu'à 900°C.

II.2.2. STRUCTURE CRISTALLINE

II.2.2.1. Oxydes de formule LaCoO₃

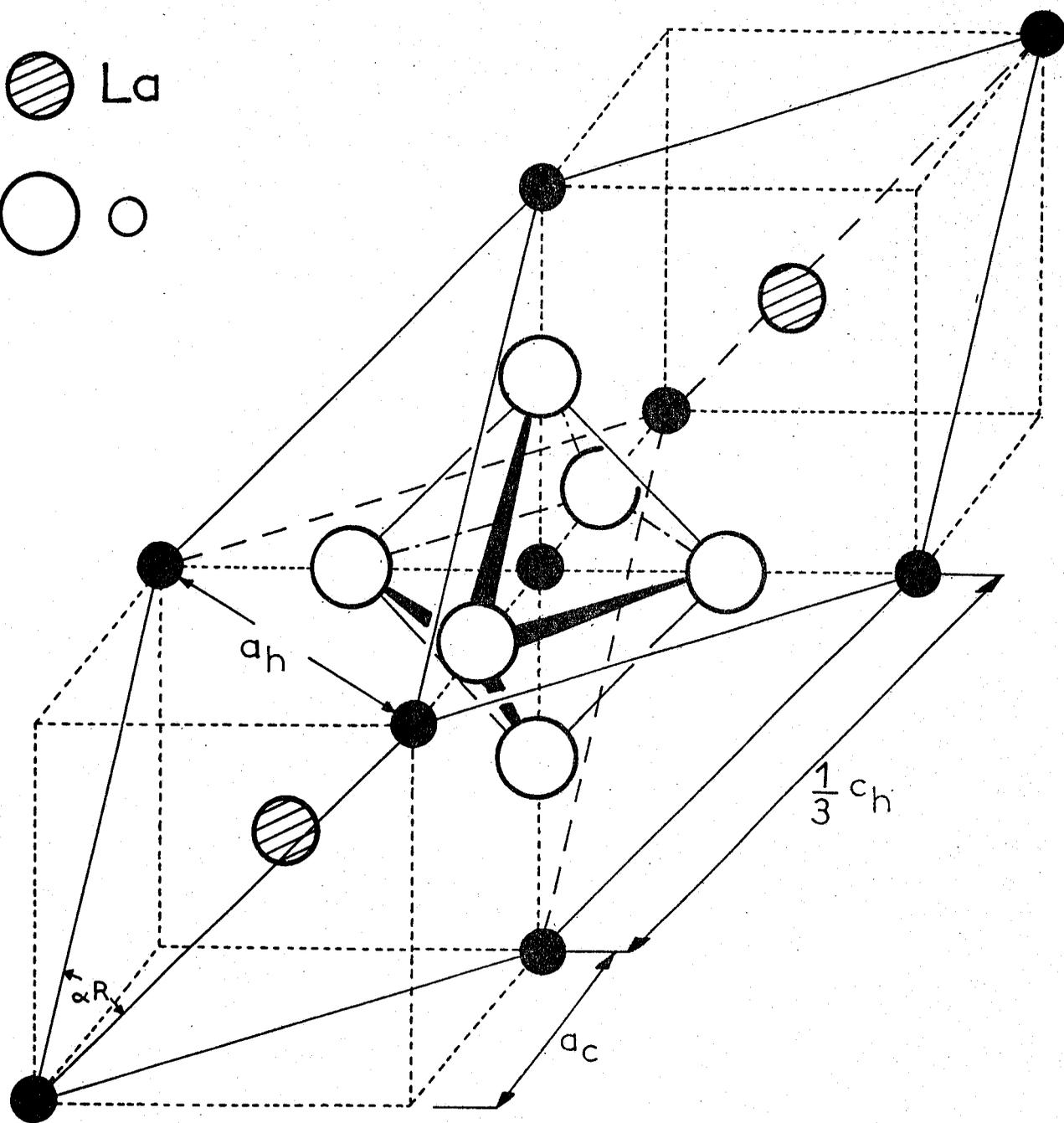
La maille idéale contient une molécule du composé. L'ion Co³⁺ occupe le centre d'un octaèdre formé par les ions O²⁻ et La³⁺ possède la coordinance 12. Le paramètre a de la maille suffit à définir les positions de tous les ions dans le cristal car l'oxygène n'y possède aucun degré de liberté. La régularité de la structure dépend de la grosseur des ions liés entre eux par le facteur de tolérance de GOLDSCHMIDT.

$$t = \frac{r_o + r_A}{\sqrt{2} (r_o + r_B)}$$

r_o , r_A et r_B sont, dans ce cas, les rayons respectifs des ions O²⁻, La³⁺ et Co³⁺.

Si $t = 1$ la maille est cubique. Si cette valeur est inférieure à 1, la maille subit une déformation rhomboédrique (14) ce qui est la tendance pour LaCoO₃ lorsque change la configuration électronique du Co (III). En effet, $t = 0,95$ avec $r_{La^{3+}} = 1,28 \text{ \AA}$ et $r_{Co^{3+}} = 0,61 \text{ \AA}$ (Spin Fort) et $t \approx 1$ avec $r_{Co^{III}} = 0,525 \text{ \AA}$ (Spin Faible) avec les valeurs données par SHANNON et PREWITT (15). La maille rhomboédrique (fig. 4) possède les caractéristiques suivantes:

- Co
- ◐ La
- O



BUS
LILLE

Fig. 4

a hex (Å)	c hex (Å)	α
5,42(4)	13,06(8)	60°44' (échantillon La CoO ₃ T = 1100°C) à 20°C
5,46	13,13	60°48' (Réf. 15)

avec $a_{\text{hex}} = a_c \sqrt{2}$ où a_c est le paramètre de la maille pseudo cubique à deux molécules de LaCoO₃. La symétrie du système cristallin, dépendant du déplacement relatif des ions, change suivant le domaine de température ainsi que l'ont montré RACCAH et GOODENOUGH (16). Les distances La - O et Co - O varient de manière discontinue entre 400 et 600°C. Les mêmes auteurs ont trouvé que, pendant ce temps, les paramètres cristallins évoluent de manière monotone jusqu'à la température de transition $T_T = 937^\circ\text{C}$ où est observée une discontinuité. Ces considérations cristallographiques permettent d'étayer les explications sur les propriétés physicochimiques de ce composé (16).

II.2.22. Oxyde La₂CoO₄

Idéalement, ce composé est isotype de la structure K₂NiF₄, qui elle, est quadratique. Il est formé de l'assemblage d'ions Co²⁺ situés dans les sites octaédriques et des ions La³⁺ entourés de neuf ions O²⁻. L'ensemble est décrit par une alternance de réseaux perovskites et de NaCl LaCoO₃ (LaO) selon l'axe c. La compacité maximale est encore fonction du facteur de tolérance de GOLDSCHMIDT t'

$$t' = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} (r_A + r_B)}$$

Le symbole (') indique qu'il s'agit d'une relation bi-dimensionnelle, la cellule unitaire peut croître selon l'axe c. Cette structure est stable pour $0,86 < t' < 0,97$ (17) soit $t' = 0,887$ pour La₂CoO₄ avec les valeurs de (15) ($r_{\text{Co}^{2+}} = 0,735 \text{ \AA}$ et $r_{\text{La}^{3+}} = 1,28 \text{ \AA}$). La maille est orthorhom-

bique et contient 4 molécules (fig. 5). L'échantillon La_2CoO_4 préparé à 1100°C , sous argon à partir des proportions stœchiométriques des nitrates présente les paramètres suivants :

$$a = 5,52 \text{ \AA} \quad b = 5,47 \text{ \AA} \quad \text{et } c = 12,63 \text{ \AA}$$

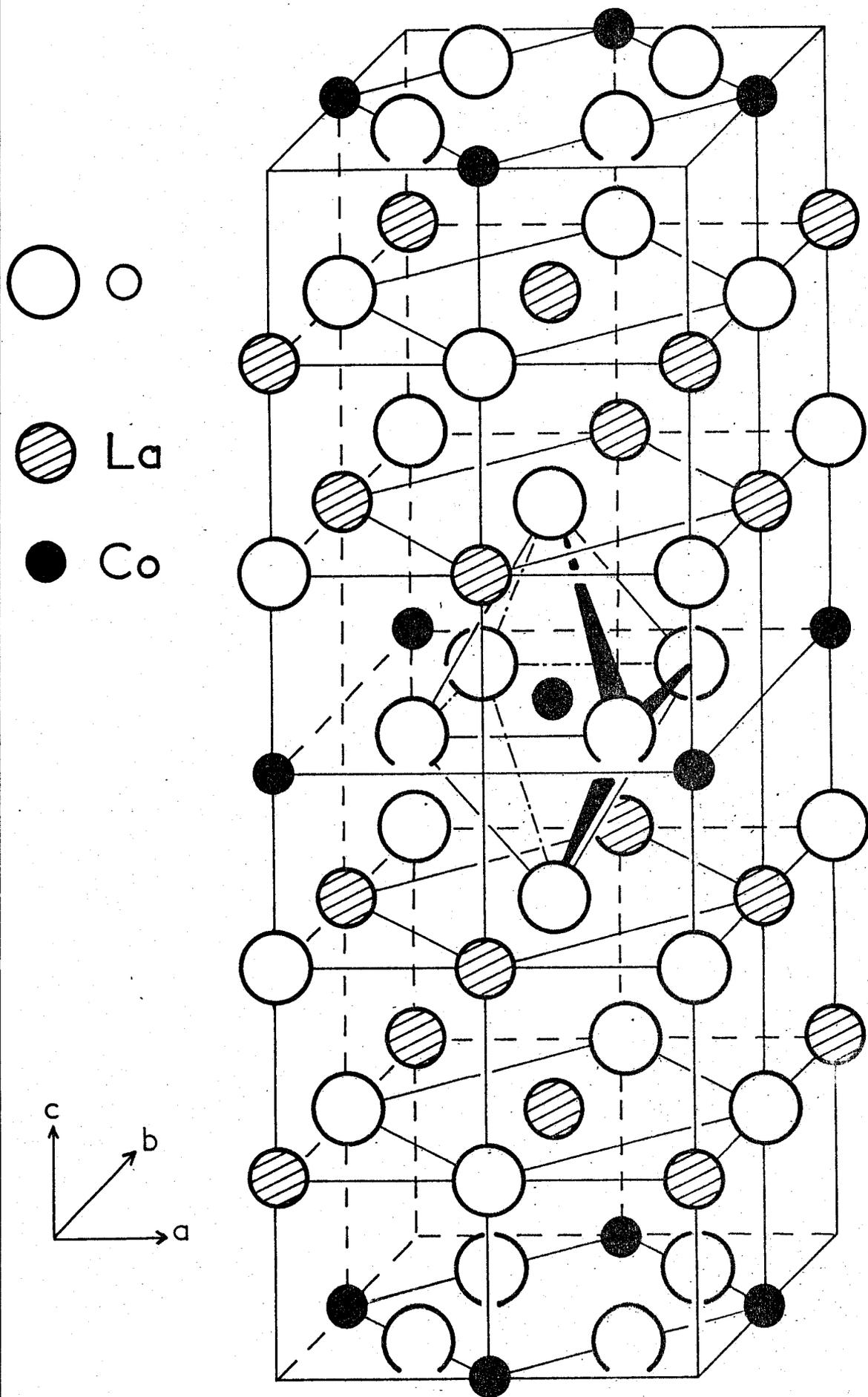
proches de ceux trouvés par LEHUEDE et DAIRE (18) :

$$a = 5,53 \text{ \AA} \quad b = 5,470 \text{ \AA} \quad \text{et } c = 12,55 \text{ \AA}$$

La dissymétrie introduite par l'alternance des couches perovskites séparées les unes des autres par des couches de LaO de structure type NaCl entraîne une élongation de l'axe Oz . Il y a donc deux valeurs différentes de la distance $\text{Co} - O$. ($\text{Co} - O_I = 1,94 \text{ \AA}$, correspondant aux 4 liaisons dans le plan Oxy et $\text{Co} - O_{II} = 2,03 \text{ \AA}$ pour les deux distances selon O_z) ce qui entraîne également cinq valeurs possibles pour la distance LaO compte tenu de l'environnement de l'ion La^{3+} ainsi que l'ont clairement montré LEHMAN et MÜLLER-BUSCHBAUM (19) sur un échantillon obtenu par technique céramique. L'évolution des différents paramètres cristallins avec la température a été bien étudiée par LEHUEDE et DAIRE qui ont trouvé une croissance monotone de a et b alors que le paramètre c augmente brutalement vers 380°C . Ils ont mis en évidence que cette transition correspondait à l'obtention d'une autre structure orthorhombique. A 575°C une autre transformation se produit qui fournit un composé isotype de K_2NiF_4 cristallisant dans le système quadratique. Toutes ces transformations sont réversibles et corroborées par l'observation, sur notre échantillon, de deux pics endothermiques en analyse thermique différentielle : le premier à $405 \pm 15^\circ\text{C}$ et le second à $565 \pm 20^\circ\text{C}$.

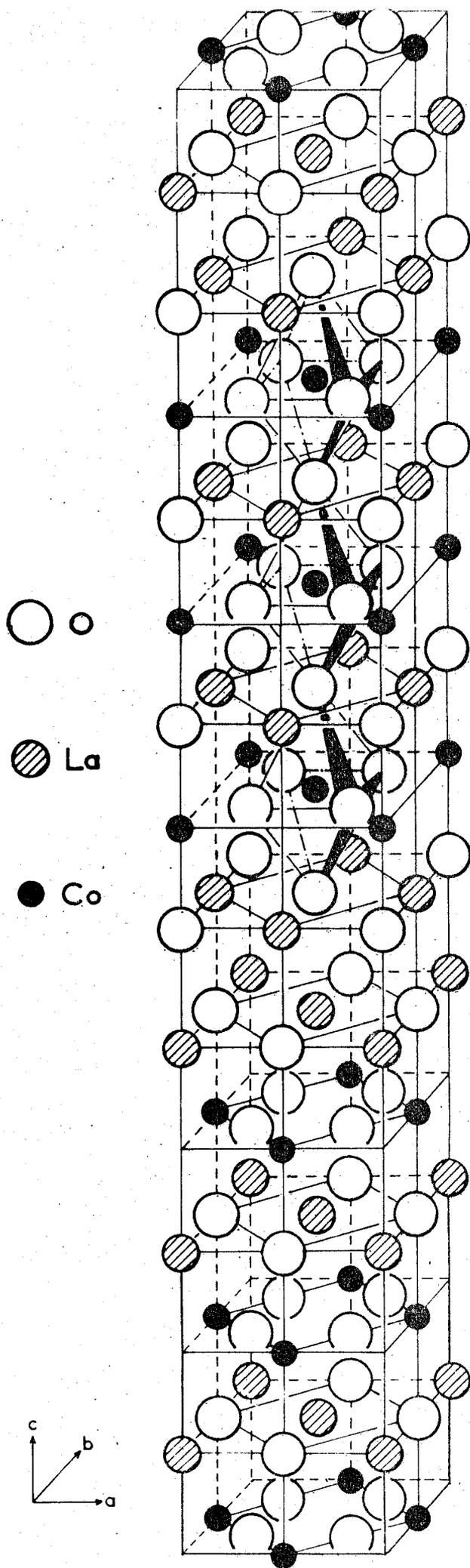
II.2.23. Oxyde $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$

La structure de ce composé est voisine de celle des oxydes précédents puisqu'il peut être considéré comme l'association $(\text{LaCoO})_3\text{LaO}$. Le long de l'axe c , on observe (Fig. 6) une succession de trois motifs perovskites séparés par une couche type NaCl . La périodicité dans le glissement selon $1/2 \langle 110 \rangle$ ($\langle hkl \rangle$ famille de directions orientée selon hkl) est simplement modifiée par rapport au système précédent. Le facteur de tolérance t' conditionne encore la compacité du solide. L'échantillon $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ obtenu par chauffage à 1100°C sous argon présente



515
1111

Fig. 5



BIIS
LILLE

Fig 6

une structure orthorhombique à 4 molécules par maille , dont les paramètres mesurés à 20°C sont les suivants

a(Å)	b(Å)	c(Å)	Réf.
5,420	5,475	27,82	Nos résultats (20)
5,414	5,471	27,81	(21)
5,420	5,47	27,81	(22)

Ces deux derniers composés ont été préparés par leurs auteurs par la technique céramique : mise en présence des mélanges d'oxydes initiaux pressés LaCoO_3 et La_2CoO_4 pour (22) et La_2O_3 et LaCoO_3 pour (21) à haute température (1100°C). Nous voyons que la technique ici utilisée conduit à des solides identiques possédant les mêmes caractéristiques cristallographiques. En l'absence de données de la littérature sur le comportement de la structure de ce composé en fonction de la température, nous avons fait l'étude sous atmosphère contrôlée. Les résultats (fig. 7) mettent en évidence deux faits :

- A 575°C, il apparaît une transformation de phase orthorhombique → quadratique caractérisée par l'augmentation brutale du paramètre a qui rejoint la valeur atteinte par b à cette température.

- Vers 220°C, il existe une discontinuité dans l'augmentation du paramètre c. L'évolution des différents paramètres est, comme nous pouvons le remarquer, identique sous oxygène et sous argon et de plus, réversible. Les résultats obtenus sur cet échantillon par analyse thermique différentielle confirment la présence de ces deux faits expérimentaux avec deux pics endothermiques respectivement à $270 \pm 10^\circ\text{C}$ et $570 \pm 20^\circ\text{C}$.

II.2.3. STABILITE THERMIQUE ET STOECHIMETRIE

Dans le cas de ces oxydes, les aires spécifiques sont faibles (cf chapitre activité catalytique) de sorte que s'il existe de l'oxygène chimisorbé, la quantité ramenée à la molécule est négligeable. Aussi nous n'en faisons pas mention.

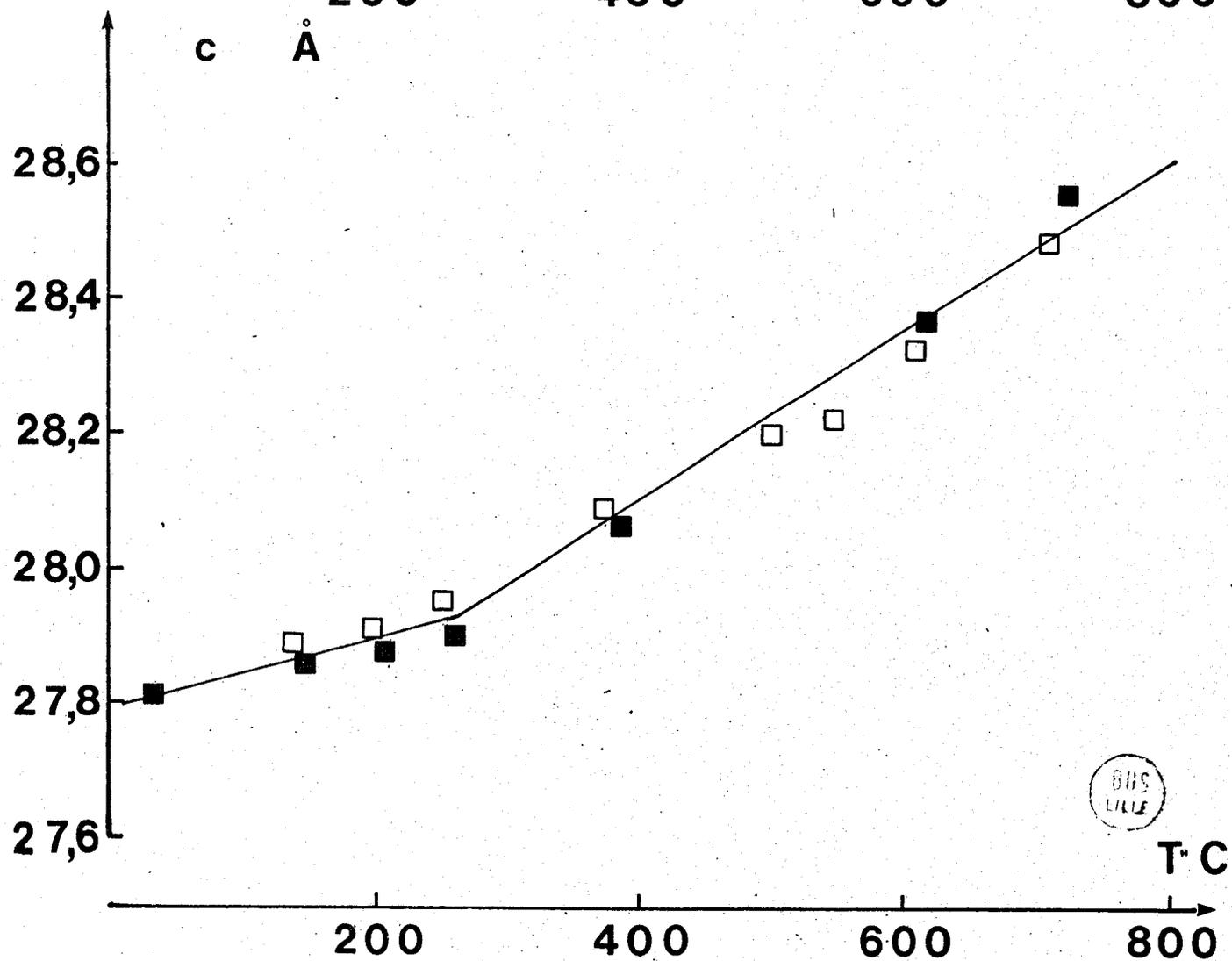
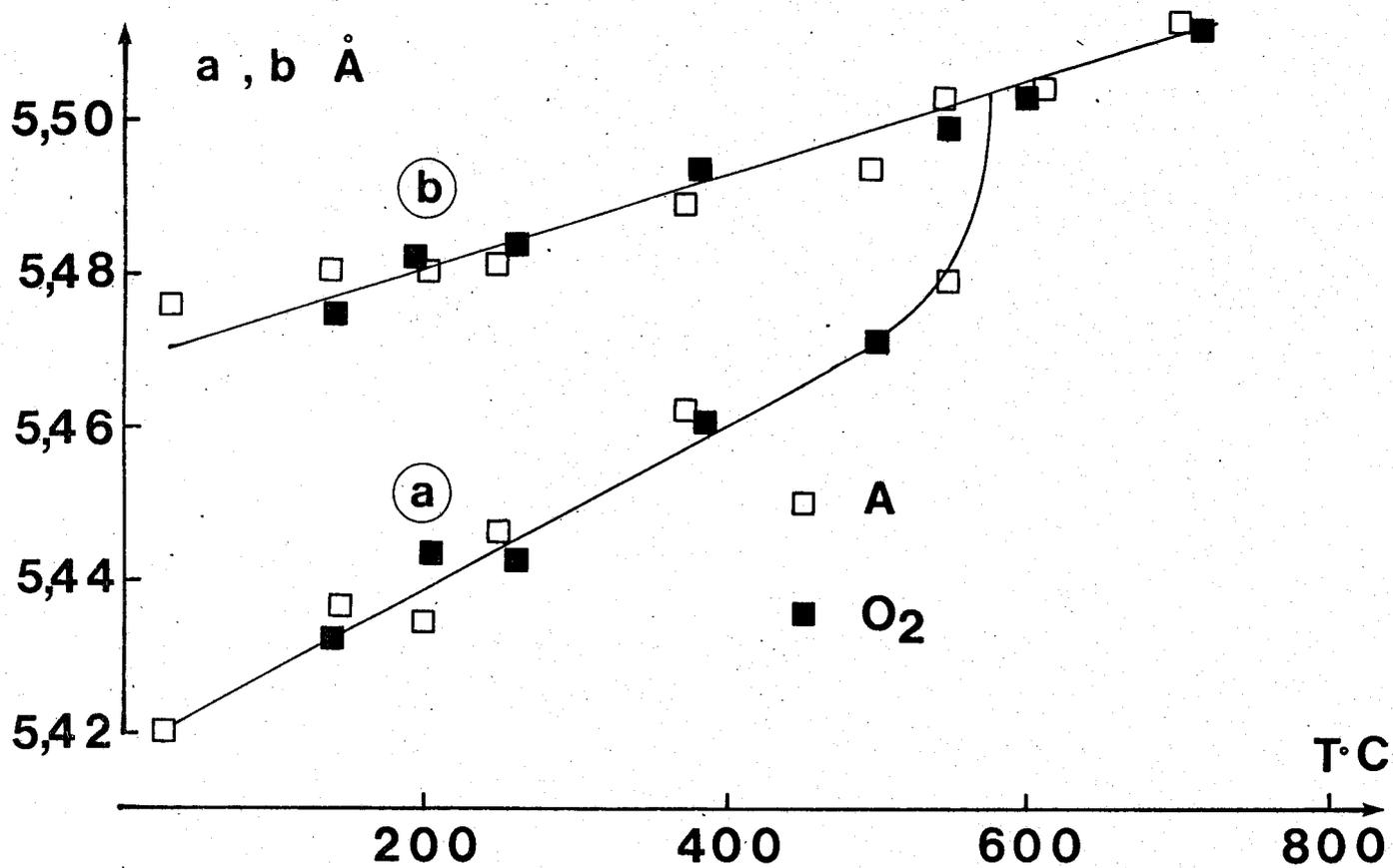
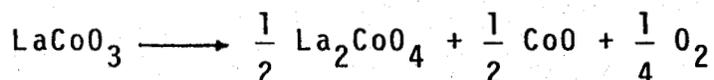


Fig. 7

II.2.31. Oxyde LaCoO₃

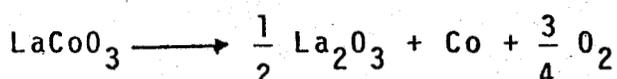
a) Stabilité thermique et réduction

Cet oxyde est stable sous oxygène jusque vers 1200°C d'après NAKAMURA (23). On observe alors l'évolution suivante :

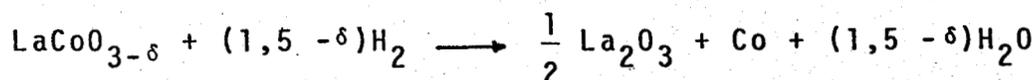


La stoechiométrie du composé joue un grand rôle dans la stabilité : pour DEMAZEAU (24), dans le cas de phases préparées sous haute pression d'oxygène (60 K bars), cette limite de température est abaissée à 1000°C sous air.

La décomposition totale selon :



nécessite une pression partielle très faible $p_{\text{O}_2} = 10^{-13}$ à 1000°C selon NAKAMURA (23), ou l'utilisation de mélanges réducteurs N₂/H₂ comme SIS et al (25) à température voisine de 500°C. C'est cette dernière méthode que nous avons utilisée pour le dosage de l'oxygène dans nos échantillons ce que nous écrivons :



L'oxyde de lanthane obtenu par cette voie est mal cristallisé mais présente cependant les raies caractéristiques de La₂O₃ à l'exclusion d'éventuelles traces d'hydroxydes LaO.OH ou La(OH)₃ (26).

b) Stoechiométrie

Le rapport La/Co conditionne l'existence de la phase LaCoO₃ à côté des phases mixtes où se trouvent également les autres oxydes de la série (LaCoO₃)_n LaO. Le domaine de stabilité, étudié par SEPPÄNEN (27) correspond à la valeur du rapport compris entre 0,94 et 1,02. Il autorise, on le voit, une non stoechiométrie appréciable en oxygène compatible avec la structure pérovskite. L'oxyde utilisé a été préparé à 1100°C

sous oxygène. Il possède un léger défaut d'oxygène et correspond à l'écriture $\text{LaCoO}_{2,93}$. Chauffé sous oxygène, un échantillon de ce solide conserve la même stoechiométrie jusqu'à 500°C . A cette température, il évolue lentement en prenant du poids ce qui l'amène à la formule $\text{LaCoO}_{2,96}$ (au bout de 56 heures environ) et vraisemblablement au composé stoechiométrique à très long terme.

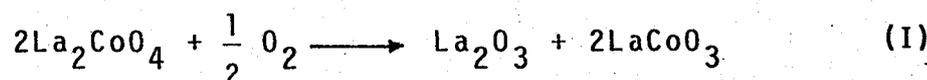
La non stoechiométrie de cet oxyde est proche de celle trouvée par SEPPÄNEN (27) avec des conditions de préparation différentes : il procède, en effet, au mélange en quantités stoechiométriques des oxydes CoO et La_2O_3 (préalablement traités à 1300 K , sous O_2). Le traitement céramique habituel : pressage, chauffage à 1300 K sous oxygène, amène la réaction entre solides à fournir la composition finale de $\text{LaCoO}_{2,91}$.

L'existence d'un déficit en oxygène s'explique par le fait que vers 900°C , l'oxyde se trouve dans le domaine de stabilité thermodynamique du Co (II) (phase CoO pour Co_3O_4 et, ici, à la limite La_2CoO_4). Le déficit en oxygène sous entend le rétablissement de l'électroneutralité du réseau par l'existence d'ions Co^{2+} dans les sites octaédriques ainsi que l'a également observé GOODENOUGH (16).

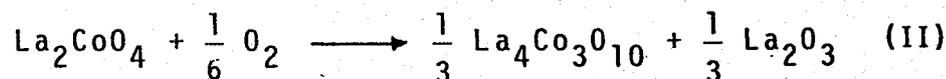
II.2.32. Oxyde La_2CoO_4

a) Stabilité thermique et réduction

Les travaux de LEHUEDE et DAIRE (18) ont montré que, sous oxygène, l'oxyde conserve sa structure cristalline jusque vers 800°C où il se décompose selon :

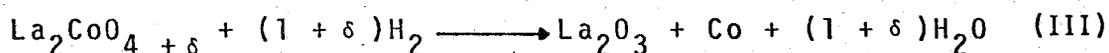


Sous très faible pression d'oxygène (10^{-5} atm) SEPPÄNEN (28) a observé vers 1200 K , l'évolution suivante :



Nous procédons pour le dosage de l'oxygène de ce composé, comme pour LaCoO_3 , à la réduction à 500°C . Le solide obtenu est un mélange

de La_2O_3 et Co selon :



b) Stoechiométrie

Le solide obtenu, par décomposition sous argon, est surstoechiométrique en oxygène sans que sa structure soit affectée comme l'avaient remarqué également LEHUEDE et DAIRE (18). Ceci entraîne la coexistence d'ions Co^{2+} et $\text{Co}(\text{III})^*$ dans les sites octaédriques du cristal.

Les mesures thermogravimétriques permettent de préciser plusieurs points :

- Le composé fraîchement préparé, non traité sous oxygène, correspond à la formule $\text{La}_2\text{CoO}_{4,15}$. Chauffé sous oxygène, on obtient $\text{La}_2\text{CoO}_{4,28}$ solide qui sert de point de départ à l'étude du comportement en fonction de la température, sous atmosphère contrôlée, qui est représenté sur la Fig. 8.

- Sous oxygène, la masse d'échantillon augmente brusquement entre 300 et 400°C. Le phénomène est réversible lorsqu'on abaisse la température. Dans ces conditions, la stoechiométrie du solide évolue et atteint la composition représentée par la formule $\text{La}_2\text{CoO}_{4,29}$ à 450°C.

- Sous azote ($p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-6}$ atm) une perte de poids régulière est observée avec l'augmentation de la température. Il existe également une discontinuité bien marquée dans la courbe vers $380 \pm 10^\circ\text{C}$. La formule atteinte dans ces conditions correspond à l'écriture $\text{La}_2\text{CoO}_{4,24}$. Une perte de poids plus importante serait vraisemblablement observée si la technique expérimentale employée n'était pas limitée par la température maximale d'utilisation, de l'ordre de 500°C.

L'enthalpie libre de la réaction (II) déterminée d'après les résultats de SEPPÄNEN, établis dans le domaine allant de 1200 à 1400 K (28) est :

$$\Delta G^\circ (\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}) = -2249 + 27,9 T$$

L'application de cette formule à T° ambiante donne une valeur élevée

* L'écriture (III) correspond au degré d'oxydation de l'ion sans présumer de l'état de spin dont nous discuterons plus amplement dans la partie magnétisme.

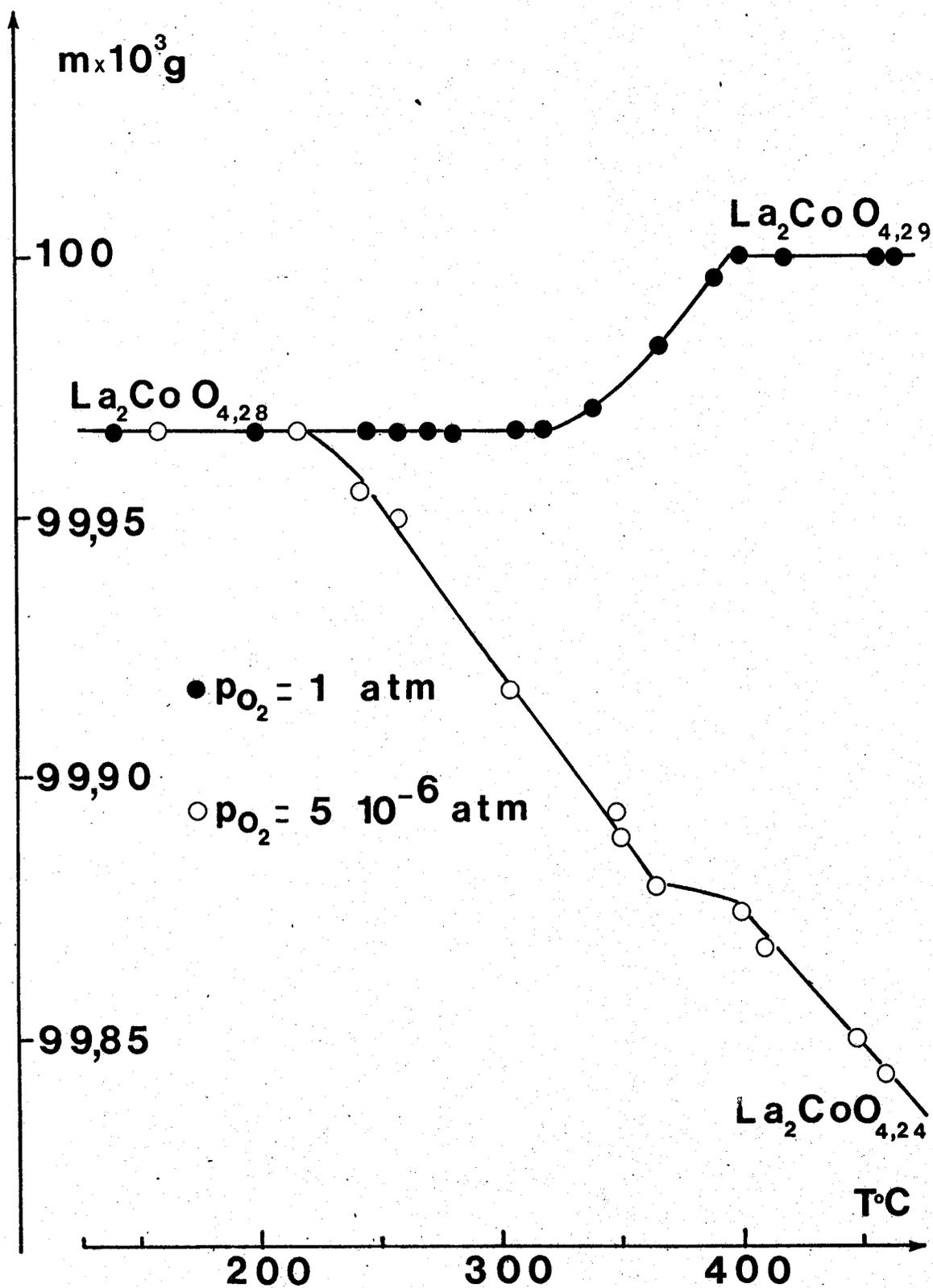


Fig. 8

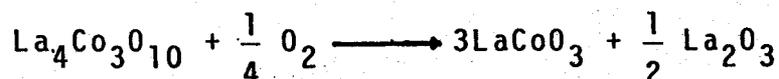
et négative de l'enthalpie libre qui indiquerait un état thermodynamiquement instable. Les résultats obtenus par LEHUEDE et nous mêmes montrent sa stabilité dans tout le domaine de température exploré ($T < 500^{\circ}\text{C}$).

L'oxygène excédentaire (correspondant sensiblement à 1,5 atome d'oxygène supplémentaire par maille) peut se localiser dans les lacunes des plans contenant les ions cobalt. Le basculement des octaèdres CoO_6 observé dans des systèmes cristallins voisins (29) faciliterait son insertion dans le réseau. Le brusque changement du paramètre c (18) dans le domaine de température où apparaissent les discontinuités en thermogravimétrie corrobore l'implication d'une déformation structurale dans la surstoéchiométrie.

II.2.33. Oxyde $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$

a) Stabilité thermique et réduction :

Les études de SEPPÄNEN (28) sur cet oxyde montrent qu'à 900°C , sous oxygène, on observe l'évolution suivante :

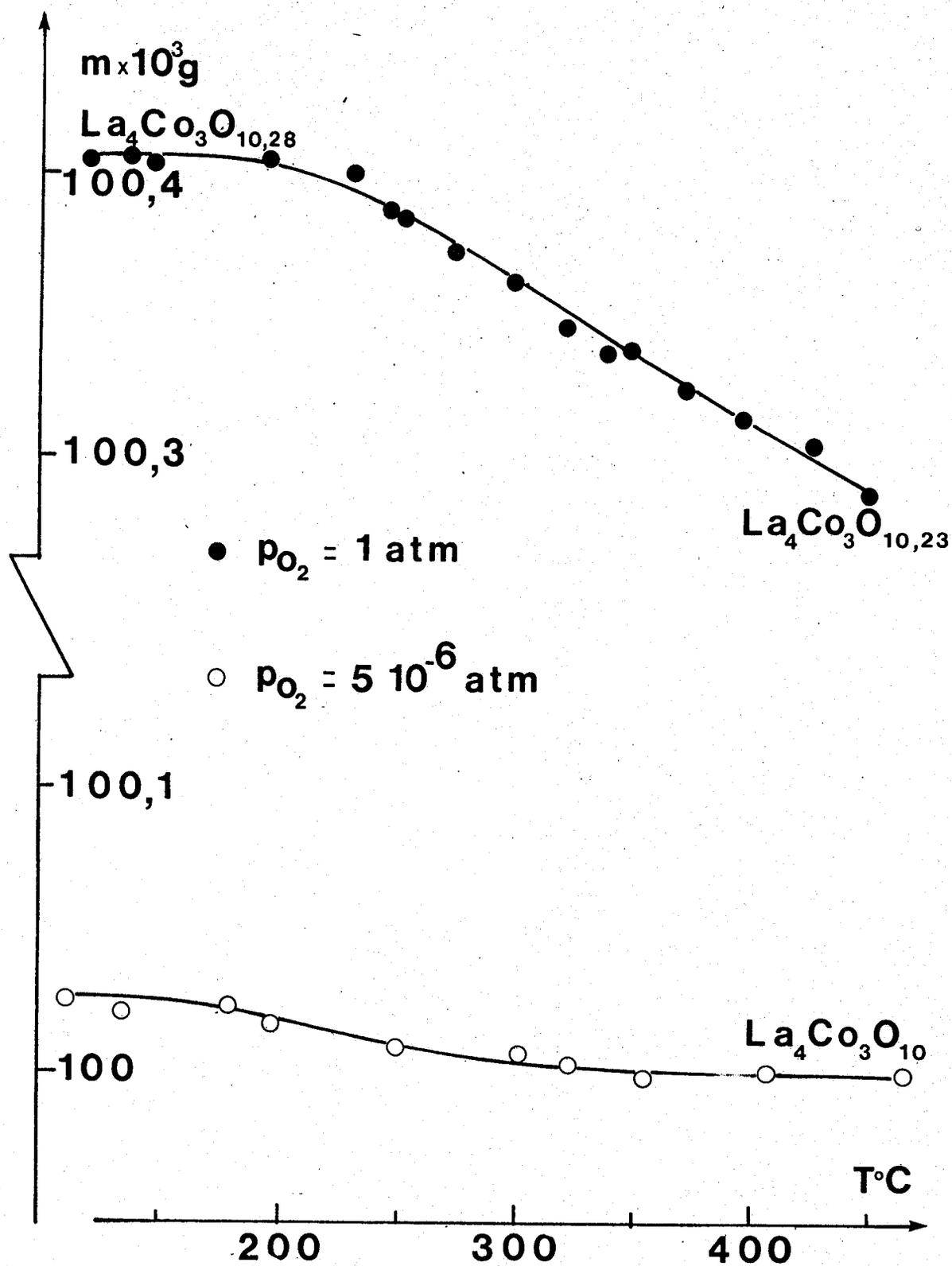


L'expression de l'enthalpie libre de cette réaction est $\Delta G^{\circ} (\text{KJ. mol}^{-1}) = -107,4 + 6,8 \cdot 10^{-2} T$. Comme précédemment, son application à T° ordinaire n'a aucune signification. L'évolution des paramètres cristallins (Fig.7) et de sa stoéchiométrie (Fig. 9) prouvent, compte tenu de la réversibilité des expériences, sa stabilité jusqu'à 500°C . Pour le dosage de la non stoéchiométrie, nous utilisons la réduction à 500°C sous un mélange N_2/H_2 , la réaction correspondante est :



b) Stoechiométrie

Comme on peut le constater, sur la Fig. 9, l'oxyde présente une composition proche de la stoéchiométrie seulement sous azote ($p\text{O}_2 =$



BUS
LILLE

Fig. 9

$5 \cdot 10^{-6}$ atm). L'écart à la stoechiométrie par excès d'oxygène entraîne une modification des populations respectives des ions Co^{2+} et $\text{Co}(\text{III})$ localisés dans les sites octaédriques. La surstoechiométrie évolue sous atmosphère d'oxygène : elle diminue à partir de 250°C . Ce relâchement du réseau coïncide avec la brutale augmentation du paramètre c vers 220°C que l'on aperçoit nettement sur la Fig. 7. L'augmentation du paramètre c , à ce moment, en l'absence d'autres modifications marquées du réseau signifie une déformation de l'octaèdre (CoO_6) qui subit une élongation selon dz . Comme dans ce composé la quantité excédentaire d'oxygène est faible car inférieure à 3 % de l'oxygène total (environ 1 atome par maille) l'évolution des paramètres sous différents atmosphères (stoechiométries différentes) est la même.

II.3. CONCLUSION

Dans cette partie, nous avons mis en évidence plusieurs faits :

- La teneur en oxygène est excédentaire dans tous les oxydes à l'exception du composé LaCoO_3 qui, lui, présente des vacances d'oxygène. Cette teneur en oxygène est parfaitement connue en fonction de la température par les études thermogravimétriques. Elle présente deux aspects fondamentaux : d'une part, l'oxygène du réseau qui, par son importance, modifie les proportions des ions de degrés d'oxydation différents et joue de ce fait un rôle primordial dans le magnétisme, d'autre part l'oxygène de surface chimisorbé sous forme ionisée O_2^- ou O^- qui a une importance dans l'oxydation catalytique des hydrocarbures.

- Le mode de préparation par coprécipitation à la triéthylamine des oxydes de la série La-Co-O a permis d'obtenir les composés de la structure désirée plus aisément qu'avec la technique céramique. Nous avons vérifié également la stabilité thermique de ces composés, en particulier $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ par mesure de l'évolution des paramètres cristallins avec la température. Nous avons, également, cherché à créer par cette méthode la phase nouvelle $\text{La}_3\text{Co}_2\text{O}_7$ mais nous n'avons obtenu qu'un mélange $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ et La_2CoO_4 comme d'autres auteurs (25).

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE II

- (1) T.F.W. BARTH et E. POSNJAK Z. Krist. 82, 326 (1932)
- (2) J.F. BAILLY-LACRESSE, Thèse Ingénieur-Docteur, Lille 1967
- (3) J.F. BAILLY-LACRESSE, M. GUILBERT, A. D'HUYSSER, F. MORIAMEZ et J.P. BEAUFILS, Bull. Soc. Chim. 1172 (1961)
- (4) H. FLASCHKA, Z. Anal. Chem. 138, 332 (1953)
- (5) J. ROBIN, Ann. de Chim. 10, 25 (1955)
- (6) Ph. COURTY, H. AJOT, Ch. MARCILLY et B. DELMON Powder Technol. 7, 21 (1973)
- (7) B.V. DUTT et F.A. KRÖGER, J. Am. Ceram. Soc. 58, 462 (1975)
- (8) -M.E. STRAUMANIS, Chimia 12, 136 (1958)
-D. KUHLMANN-WILSDORF et K. SEZAKI, Proc. Int. Conf. on Crystal Defects (J. of. Phys. Soc. Jap. 18, 54 (1963))
- (9) -D.G. WICKHAM et E.R. WHIPPLE Talenta 314 (1962)
- A. BIELANSKI et M. NAJBAR J. Catal. 25, 398 (1972)
- (10) Y. BARBAUX, J.P. BONNELLE et J.P. BEAUFILS, J. Chem. Research (S) 48 (1979)
- (11) Y. BARBAUX, L.R. LE COUSTOMER, A. CARETTE et J.P. BONNELLE, J. Chem. Research (S) 218 (1979)
- (12) J. SUCHET S.F.R.E. 7^e série Tome V
- (13) M.P. ROSYNEK et D.T. MAGNUSON, J. Catal. 48, 417 (1977)
- (14) N. RAMADASS, Mater. Sc. Eng. 36, 231 (1978)
- (15) R.D. SHANNON et C. PREWITT, Acta Cryst. B25, 925 (1969)
- (16) P.M. RACCAH et J.B. GOODENOUGH, Phys. Rev. 155, 932 (1967)
- (17) J.F. ACKERMAN, Mat. Res. Bull. 14, 487 (1979)
- (18) P. LEHUEDE et M. DAIRE, C.R. Acad. Sc. 276, C, 1783 (1973)
- (19) V. LEHMANN et H.K. MÜLLER-BUSCHBAUM, Z. Anorg. Allg. Chem. 470, 59 (1980)
- (20) L.R. LE COUSTOMER, Y. BARBAUX, J.P. BONNELLE, P. CONFLANT J. LORIERIS et F. CLERC, C.R. Acad. Sc. 292, II, 953 (1981)
- (21) J.J. JANECEK et G.P. WIRTZ, J. Am. Ceram. Soc. 61, 242 (1978)
- (22) M. SEPPANEN et M.M. TIKKANEN, Acta Chem. Scand. A 30, 389 (1976)

- (23) T. NAKAMURA, G. PETROV et L.J. GAUCKLER, Mat. Res. Bull. 14, 649 (1979)
- (24) G. DEMAIZEAU, Thèse Bordeaux (1973)
- (25) L.B. SIS et G.P. WIRTZ, J. Appl. Phys. 44, 12, 553 (1973)
- (26) M.P. ROSYNEK et J. S. FOX, J. Catal. 49, 285 (1977)
- (27) M. SEPPANEN, M. KYTO et P. TASKINEN, Scand. J. Metallurgy 9, 3 (1980)
- (28) M. SEPPANEN, Ph. D. Thesis Helsinki Univ. Tech. 1979
- (29) G. DEMAIZEAU, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER, J. Solid State Chem. 9, 202 (1974)

C H A P I T R E I I I

PROPRIETES MAGNETIQUES

--0000000--

III.1. DEGRE D'OXYDATION ET MOMENT MAGNETIQUE DU COBALT

III.1.1. DEGRE D'OXYDATION

Le degré d'oxydation d'un élément est lié à son potentiel d'ionisation. Il est conditionné par la formule chimique et la structure dans lesquelles l'élément est engagé (stabilité thermodynamique dans les conditions de fabrication). Comme l'électroneutralité du cristal doit être respectée, des proportions variables d'ions de degrés d'oxydation différents peuvent coexister dans un même oxyde ainsi qu'on l'a vu au chapitre précédent. La surstoéchiométrie ou la sousstoéchiométrie en oxygène par rapport à la formule idéale conditionne l'importance du phénomène.

Dans les oxydes binaires, le degré d'oxydation II, CoO , correspond au composé le plus stable. Le degré d'oxydation III, Co_2O_3 n'est connu que sous haute pression (1). Dans les conditions normales, ce degré d'oxydation n'existe que dans des oxydes complexes où l'ion Co (III) est associé au degré d'oxydation II comme dans les spinelles ou dans les oxydes ternaires ainsi qu'on l'a vu pour LaCoO_3 . Le degré d'oxydation IV, extrêmement instable n'a été mis en évidence que dans les oxydes préparés sous haute pression d'oxygène et en présence d'ions alcalins ou alcalino-terreux tels Li^+ ou Ba^{++} qui induisent le passage du degré d'oxydation III à IV. Les composés Li_8CoO_6 (2), Ba_2CoO_4 (3) et plus complexes tels $\text{Sr}_{0,5}\text{La}_{1,5}\text{Li}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_4$ (4) en sont quelques exemples.

III.1.2. ETAT DE SPIN

Les ions sont situés dans deux types de site :

- les sites octaédriques seuls ce qui est le cas des oxydes ternaires La-Co-O

- les mêmes sites ainsi que les sites tétraédriques en ce qui concerne les spinelles.

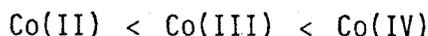
La configuration des électrons d'un état d^n dans un champ de symétrie octaédrique ou tétraédrique dépend de deux énergies :

- L'énergie du champ cristallin Δ_c ou $10Dq$ qui caractérise l'écartement des niveaux d'énergie t_{2g} et e_g des électrons d dans un modèle monoélectronique. Cette énergie dépend de deux termes.

$$10 Dq = f.g$$

f fonction des ligandes ici les O^{2-} et g de l'atome central.

Pour un même élément central et un même ligande, Dq augmente avec la charge formelle car la diminution du rayon ionique permet une approche des ligandes. Dans le même environnement $[CoO_6]$ ou $[CoO_4]$, on peut donc qualitativement classer les ions de degré d'oxydation différents selon les valeurs croissantes du champ cristallin soit ici :



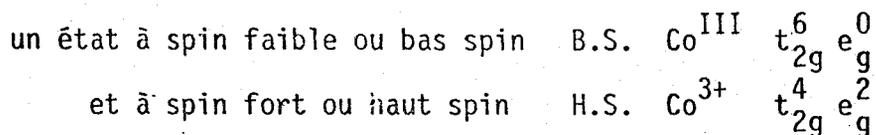
- L'énergie d'appariement P nécessaire à l'obtention de deux électrons appariés dans une même orbitale. La différence d'énergie (égale à P) entre la configuration spin faible et spin fort est liée aux deux faits suivants :

. l'occupation d'une même orbitale par deux électrons entraîne l'apparition d'un terme répulsif.

. la diminution de la multiplicité d'état lorsque les spins initialement parallèles deviennent antiparallèles provoque une diminution de l'énergie d'échange.

III.1.21. Sites Octaédriques

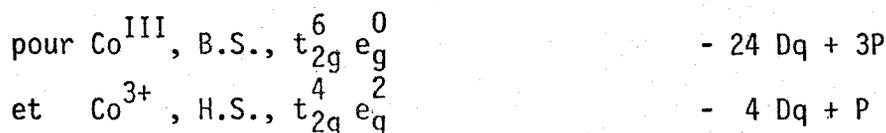
Les études de G. BLASSE (5) sur divers oxydes contenant du $Co(III)$ ont montré que cet ion pouvait être dans deux états de spin :



Les deux configurations correspondent à une énergie voisine $P \approx 10 Dq$ si l'octaèdre $[CoO_6]$ est isolé.

Dans la Fig. 10 se trouve schématisé l'influence du champ cristallin sur l'état de spin du $Co(III) d^6$.

Les deux configurations possibles de cet état sont caractérisées par une énergie de stabilisation différente du champ cristallin (C.F.S.E.) où se trouve incluse l'énergie d'appariement (6) soit :



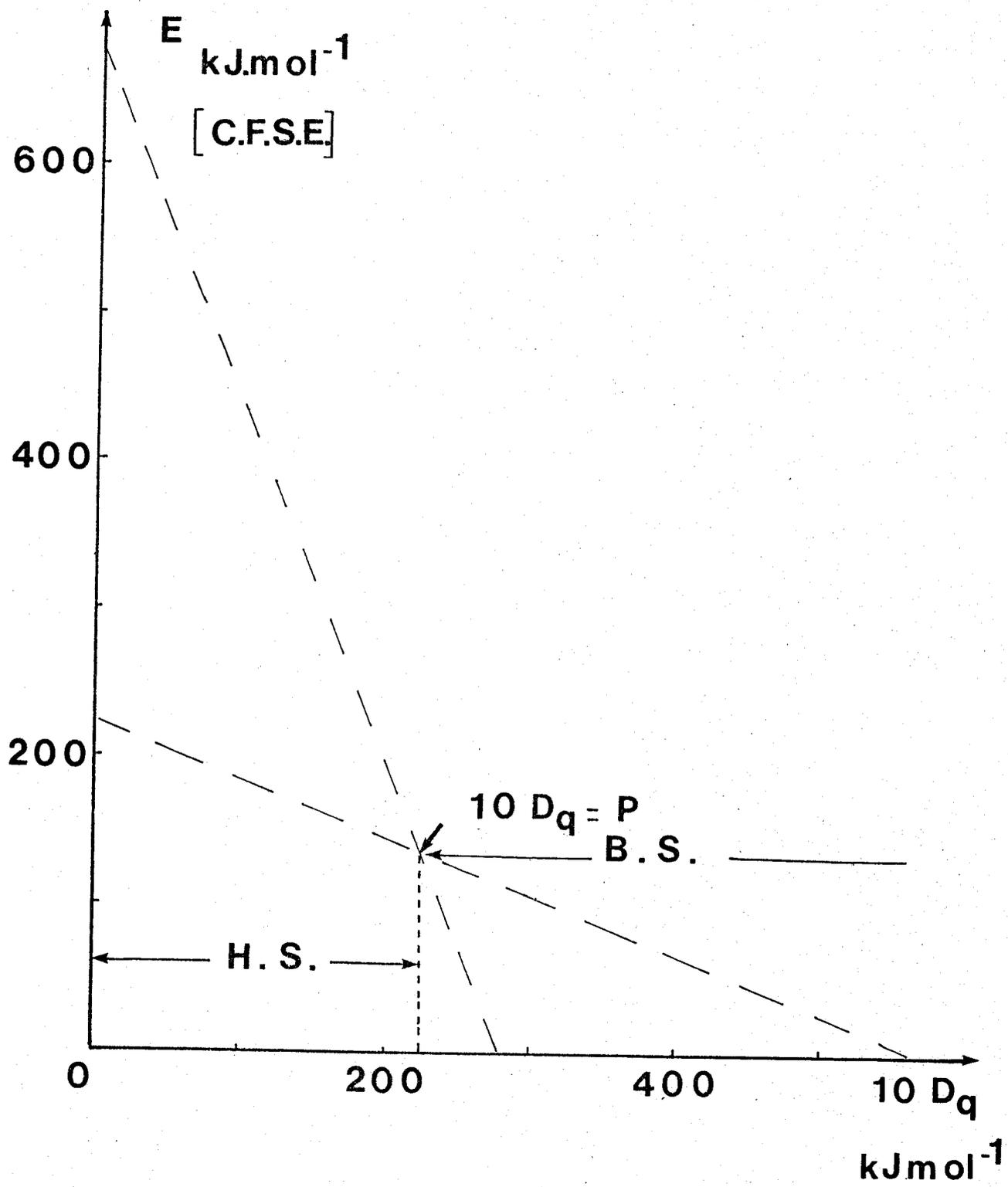


Fig. 10

Dans la Fig. 10, nous avons pris pour P la valeur de 226 KJ.mol^{-1} en tenant compte d'un abaissement de l'ordre de 20 % de l'énergie d'appariement par rapport à l'ion Co (III) libre (6). D'autre part, nous pouvons remarquer que la valeur de $10 Dq$ peut être proche de P puisque dans le complexe $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ voisin de $[\text{CoO}_6]^{9-}$ si on assimile conformément à LEVER (7) les effets des ligandes O^{2-} à ceux des H_2O , on trouve $10 Dq = 218 \text{ KJ.mol}^{-1}$ d'après HUHEEY (6).

Sur le graphe (Fig. 10), nous remarquons que la configuration H.S. est favorisée pour les faibles valeurs de Dq et inversement, à droite du point de rencontre des droites d'énergie, la configuration B.S. est stabilisée.

Lorsque $P = 10 Dq = 226 \text{ KJ.mol}^{-1}$, les deux configurations sont en équilibre et le changement de Dq est conditionné, en particulier, par l'évolution structurale, avec la température, du composé dans lequel se trouve situé l'ion Co (III).

En première approximation, le modèle ponctuel ionique suffit à expliquer le comportement de l'ion cobalt dans les oxydes étudiés. Les travaux effectués par CASALOT et al (8) sur GdCoO_3 expliquent également la coexistence des deux états Co^{III} et Co^{3+} dans cet oxyde par des considérations structurales dans un modèle covalent en mettant en jeu la concurrence des liaisons σ et π qui, en agissant sur la polarisation des oxygènes, modifient également la valeur de P.

En outre, compte tenu de l'effet de l'augmentation du degré d'oxydation qui accroît Dq et celui de la diminution du nombre d'électrons d qui réduit P, on peut prévoir :

un état de spin faible pour $\text{Co}^{\text{IV}} \quad t_{2g}^5 e_g^0 \quad \text{car } 10 Dq > P$
 et de spin fort pour $\text{Co}^{2+} \quad t_{2g}^5 e_g^2 \quad \text{car } P > 10 Dq$

D'après les données recueillies sur ce dernier ion, on trouve en effet $P = 200 \text{ KJ.mol}^{-1}$ (6) et $10 Dq = 111 \text{ KJ.mol}^{-1}$ pour $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (9).

III.1.22. Sites Tétraédriques

Pour l'ion Co^{2+} une seule configuration est possible $e_g^4 t_{2g}^3$ conformément à la règle de HUND.

L'ion Co (III) peut théoriquement exister également dans les deux configurations déjà vues avec une distribution modifiée du fait de l'inversion des niveaux e_g et t_{2g} par rapport au site octaédrique.

- état de spin faible $Co^{III} e_g^4 t_{2g}^2$ si $10 Dq > P$

- état de spin fort $Co^{3+} e_g^3 t_{2g}^3$ pour $P > 10 Dq$

Nous pouvons prévoir que la première condition ne sera pratiquement jamais réalisée. En effet, la valeur du champ cristallin dans un environnement tétraédrique est sensiblement la moitié de celle trouvée dans un site octaédrique, exactement $\Delta_c^t = -\frac{4}{9} \Delta_c^o$ (le signe - indiquant l'inversion de l'ordre des termes $e_g < t_{2g}$)

L'affaiblissement de Dq entraîne nécessairement l'exclusion du premier cas. En effet, avec les données précédentes, nous avons :

$$\Delta_c^t < \frac{4}{9} \times 218 \approx 97 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

alors que l'énergie d'appariement P reste toujours la même (226 KJ.mol^{-1}) puisqu'elle est seulement fonction du nombre d'électrons d de l'ion qui, eux, restent inchangés. Le complexe $[CoO_4]^{6-}$ sera donc à spin fort. De la même façon, on trouvera pour Co (IV) uniquement $Co^{4+} e_g^2 t_{2g}^3$ ce qui est une conséquence de l'affaiblissement du champ cristallin dans le cas de ces types de complexes.

III.1.3. MOMENT MAGNETIQUE

Le moment magnétique effectif μ_{eff} obtenu par les mesures magnétiques (cf partie expérimentale) peut être comparé à celui donné par la théorie quantique (10)

$$\mu_{\text{eff}} = g \sqrt{J(J+1)}$$

g est le rapport gyromagnétique ou facteur de LANDE. Les nombres J , L et S appelés termes de RUSSEL-SAUNDERS sont liés par la relation $J = L + S$ (seulement valable à partir d'un N.A.E. ou Z_{eff} de 23 (10)). L est le moment orbital et S le nombre quantique de spin. Les valeurs de ces nombres sont déduites des données spectroscopiques. Si la somme des moments est

nulle soit : $L = 0$, alors $g = 2$.

L'expression du moment magnétique μ_{eff} se ramène à :

$$\mu_{\text{eff}} = g \sqrt{S(S+1)} \approx 2 \sqrt{S(S+1)}$$

avec $S = \frac{n}{2}$ si n est le nombre d'électrons célibataires de l'ion étudié. On retrouve la relation bien connue caractéristique de la contribution du seul spin (S.O., spin only)

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{n(n+2)} = \mu_{\text{S.O.}}$$

Dans la série du fer qui nous intéresse, les états orbitaux des ions sont caractérisés par trois types d'états fondamentaux donnés par la théorie des groupes A, E et T (9) (11).

Pour les termes A et E, la valeur du moment magnétique ne prend pas en compte le moment orbital qui peut être négligé : $\mu_{\text{eff}} \approx \mu_{\text{S.O.}}$

Pour le terme T, le moment magnétique μ_{eff} dépend du couplage spin orbite λ' et de la température T : contribution orbitale et effet ZEEMAN du 2^e ordre (9) (11).

Dans le tableau IV, nous avons résumé les différentes valeurs caractéristiques des quatre types d'ions envisagés dans un environnement octaédrique.

Pour les sites tétraédriques, nous retiendrons les possibilités suivantes et leurs caractéristiques qui sont inscrites dans le Tableau V.

Ces deux tableaux mettent en évidence deux faits :

- en site octaédrique, le moment expérimental du Co^{IV} présente une dispersion notable des valeurs qui vont de celle de $\mu_{\text{S.O.}}$ à celle de $\mu(\lambda')$. Ce résultat est lié à l'importance de la contribution orbitale plus ou moins modifiée par l'environnement de l'ion. Le site octaédrique peut être distordu suivant la structure et la composition des oxydes étudiés : l'ion Co^{IV} y est plus ou moins stabilisé (4) d'où les écarts possibles dans les valeurs expérimentales (13) et (4).

- en site tétraédrique, on observe de même des variations de μ_{ex} de tous les ions suivant les auteurs, nous en discuterons dans ce chapitre et nous essaierons d'en donner l'explication.

Tableau IV

	Co ^{IV}	Co ^{III}	Co ³⁺	Co ²⁺
N.A.E. ou Z eff	23	24	24	25
Etat Fondamental (12)	² T ₁	¹ A ₁	⁵ T ₂	⁴ T ₁
Configuration électronique	t _{2g} ⁵ e _g ⁰	t _{2g} ⁶ e _g ⁰	t _{2g} ⁴ e _g ²	t _{2g} ⁵ e _g ²
S	$\frac{1}{2}$	0	2	$\frac{3}{2}$
Nbre d'électrons 3 d	Total	5	6	7
	Célibataires	1	0	3
μ s.o. (μ _B)	1,73	0	4,9	3,87
μ _{th.} (contribution λ' et T) en μ _B calc. à 300 K d'après (9)	2,33	0	5,71	5,10
μ expérimental (μ _B)	2,25 (13) 1,79 (4)	0	5,45 (14)	5,2 (15)

Tableau V

	Co ⁴⁺	Co ³⁺	Co ²⁺
N.A.E. ou Z eff	23	24	25
Etat Fondamental	⁶ A ₁	⁵ E	⁴ A ₂
Configuration électronique	e _g ² t _{2g} ³	e _g ³ t _{2g} ³	e _g ⁴ t _{2g} ³
S	$\frac{5}{2}$	2	$\frac{3}{2}$
Nbre d'électrons 3 d	Total	5	6
	célibataires	5	4
μ s.o. (μ _B)	5,9	4,9	3,87
* μ eff. (λ') (μ _B)	5,9	5,08	4,5
μ exp. (μ _B)	5,66 (3)	5,4 (16) 4,8 (17)	4,76 (18) 4,07 (19)

* Calculé d'après la relation $\mu \text{ eff} = \left(1 - \frac{\alpha \lambda'}{10 Dq}\right) \mu \text{ s.o.}$ d'après (9) où

intervient le couplage spin orbite λ'

pour ⁶A₁ $\alpha = 0$, dans le cas ⁵E $\alpha = 2$ $\lambda' = -145 \text{ cm}^{-1}$ (9) $10 Dq = 7800 \text{ cm}^{-1}$ (6)

et pour ⁴A₂ $\alpha = 4$ $\lambda' = -171 \text{ cm}^{-1}$ (9) $10 Dq = 4000 \text{ cm}^{-1}$ (6) (20)



III.2. MESURE DE LA SUSCEPTIBILITE DES OXYDES TERNAIRES La-Co-O

III.2.1. RESULTATS

Les courbes donnant l'inverse de la susceptibilité molaire en fonction de la température sont représentées sur les Fig. 11-12-13. Les trois solides manifestent un comportement paramagnétique à partir de 200 K en accord avec la loi de CURIE-WEISS. Dans tous les cas, nous observons nettement une rupture de pente pouvant aller jusqu'à l'apparition d'un méplat pour les composés LaCoO_3 et $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$.

Le composé LaCoO_3 ne présente, cependant, aucun ordre magnétique à 4 K ainsi que le montrent les études de diffraction neutronique (21). Il n'est pas exclu que les composés La_2CoO_4 et $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ soient antiferromagnétiques comme semblerait l'indiquer l'allure des graphes $\chi_M^{-1} = f(T)$ à température inférieure à 200 K mais surtout les valeurs de la température de CURIE asymptotique θ_C qui sont toutes négatives. L'écart à la linéarité de la loi de CURIE, lorsqu'on approche de la température de NEEL peut être significative d'une faible interaction ferromagnétique ainsi qu'on l'a décrit pour La_2NiO_4 composé isotype de La_2CoO_4 (22). Mais dans ce cas, également, les spectres de diffraction des neutrons pris à une température voisine de la température d'ébullition de l'hydrogène liquide (23 K) ne montrent aucune raie de surstructure par rapport à la température de 293 K (23). Cette hypothèse ne pourrait être confirmée que par la connaissance de la température de NEEL de ces différents composés mais elle est malheureusement située dans les domaines de température inférieure à 80 K qu'on ne peut atteindre avec l'appareillage utilisé.

L'existence de deux domaines paramagnétiques $200 < T < 400$ K et $T > 600$ K a déjà été observée pour le composé LaCoO_3 (24). L'explication donnée à ce sujet par J.B. GOODENOUGH (24) et généralement admise est que ce phénomène magnétique caractérise le passage du cobalt trivalent de l'état diamagnétique $\text{Co}^{\text{III}} (t_{2g}^6 e_g^0)$ de spin faible à l'état paramagnétique à spin fort $\text{Co}^{3+} (t_{2g}^4 e_g)$. La différence entre ces deux états est très faible.

$$\epsilon_0 = E_{\text{Co}^{3+}} - E_{\text{Co}^{\text{III}}} < 0,08 \text{ eV}$$

Le nombre d'ions Co^{3+} croissant avec l'augmentation de la tempéra-

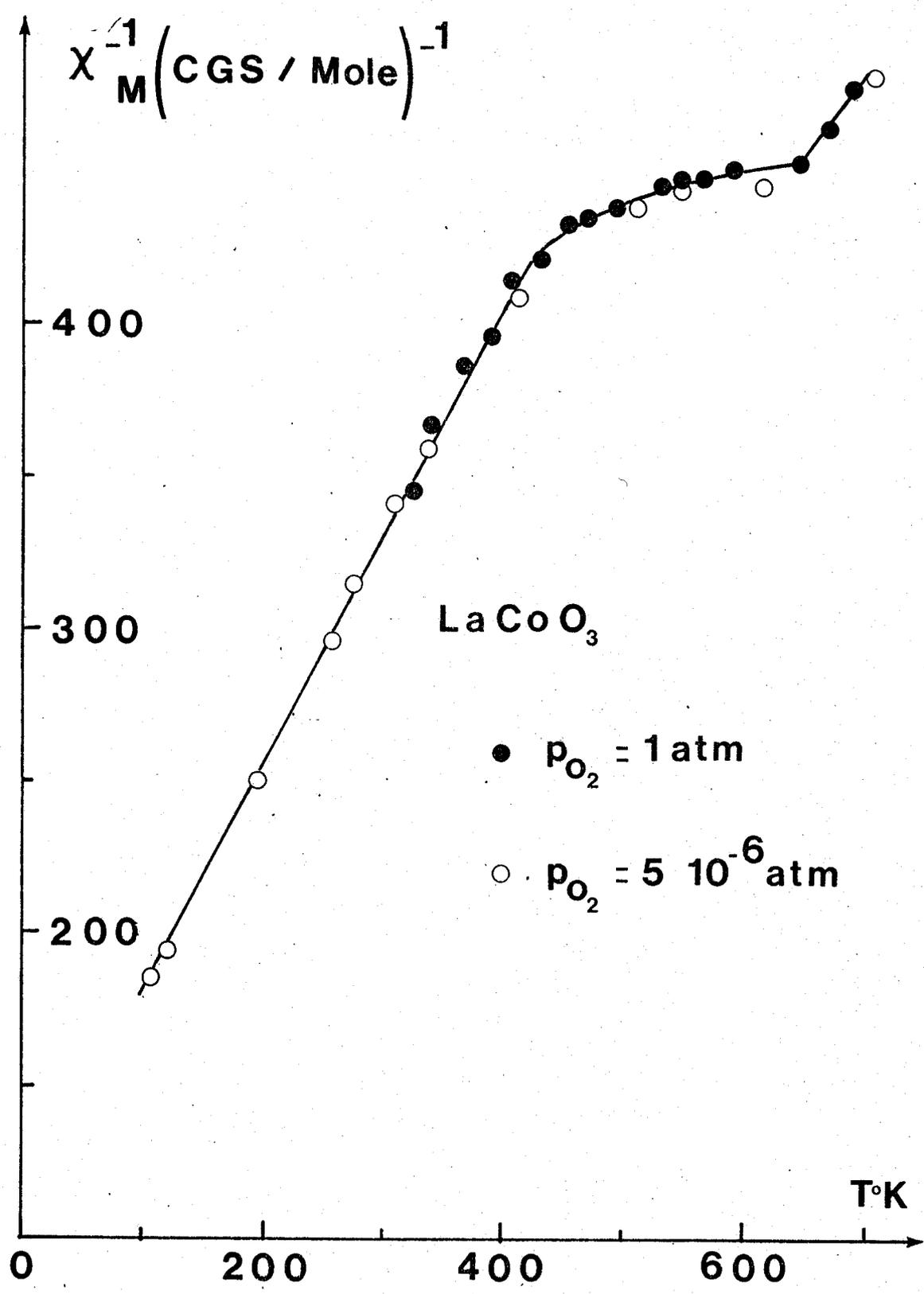


Fig. 11

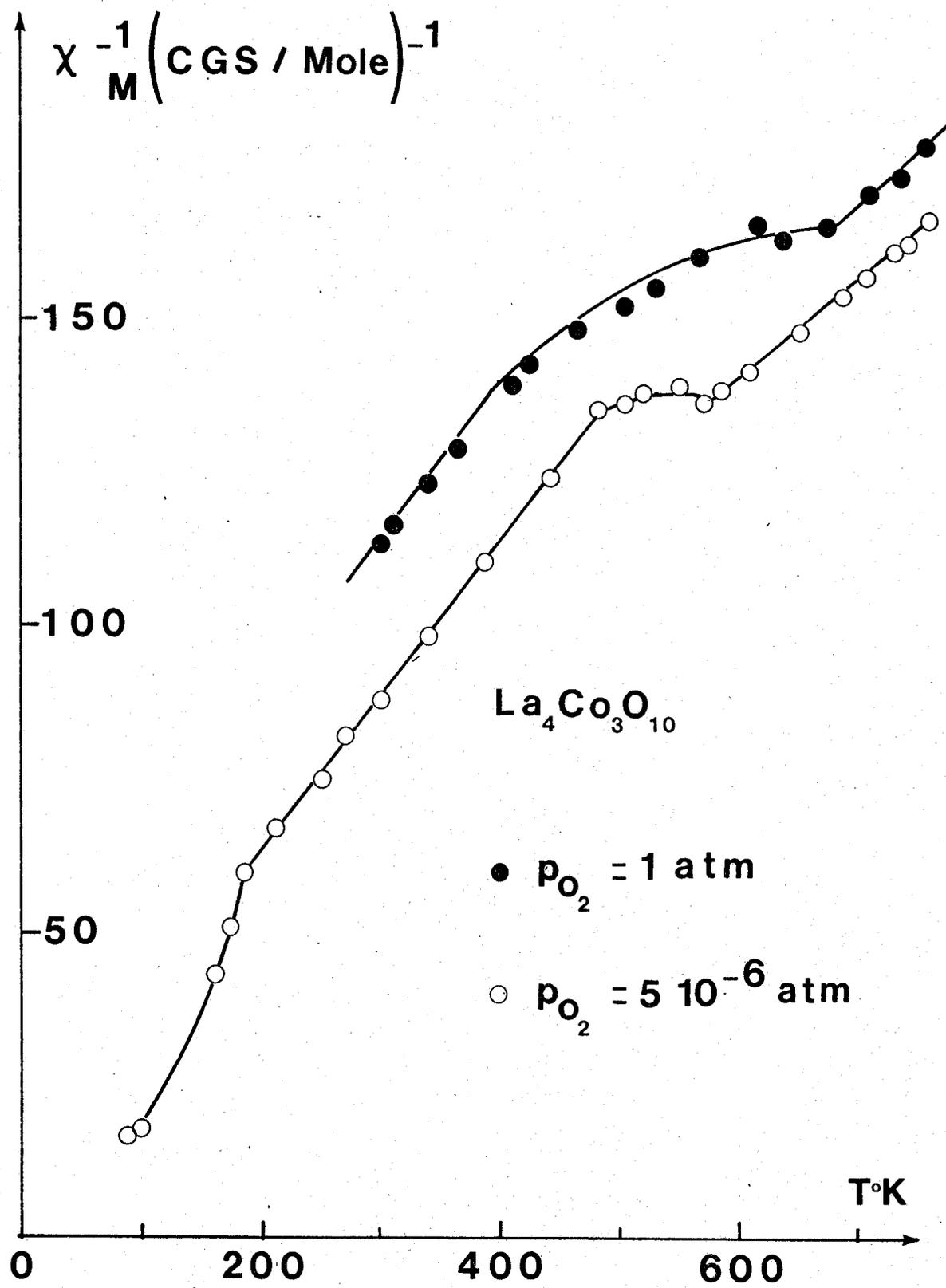


Fig. 12

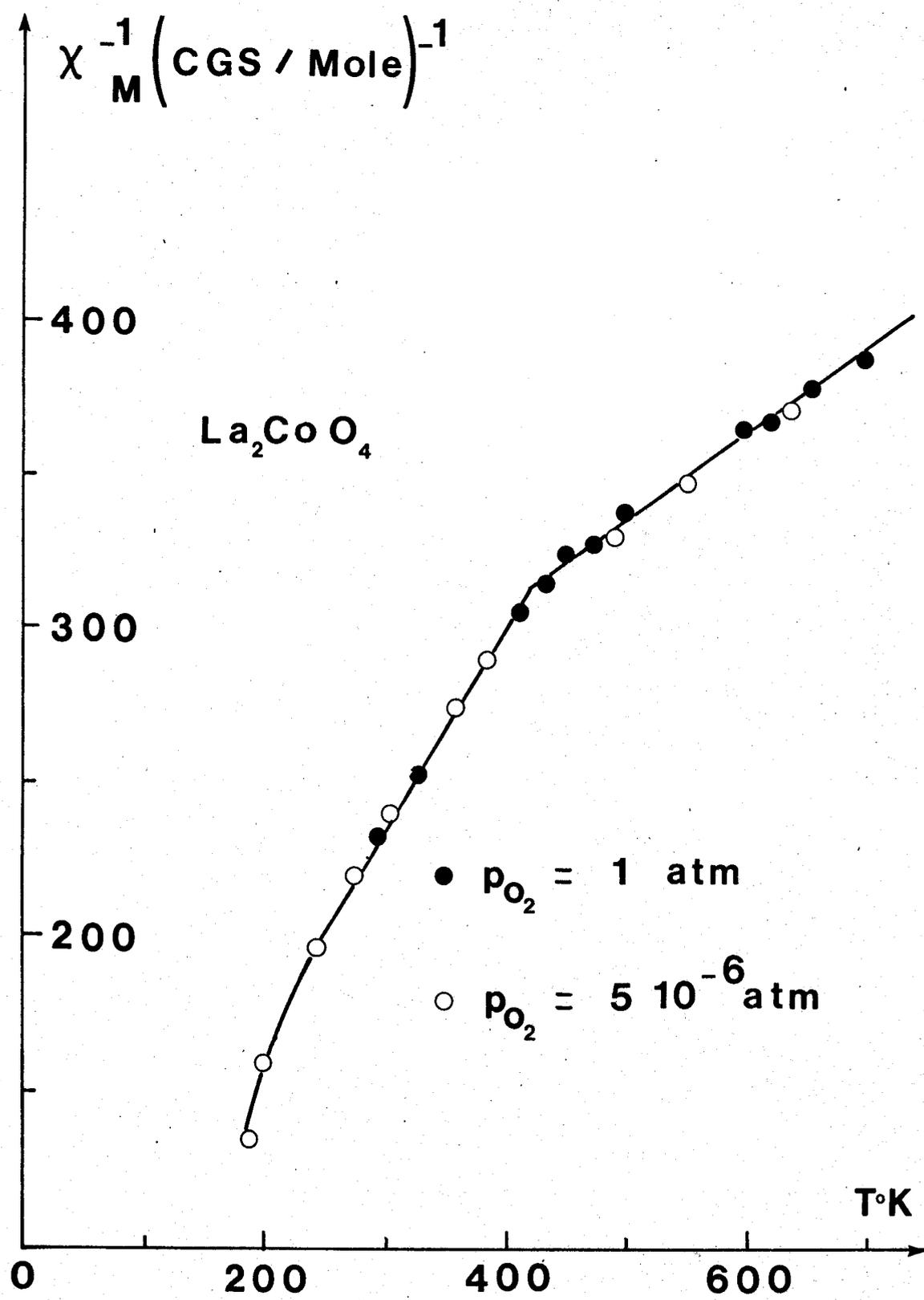


Fig. 13

Tableau VI

Température de Curie θ_c , Constantes de Curie molaire C_M et formulation chimique des différents solides en fonction des domaines de température étudiés et de l'atmosphère de traitement.

$-\theta_c^K$	$T^\circ C$	Composé	Atmosphère	C_M	Formule
132	$-170 < T < 150$	$LaCoO_3$	Azote Oxygène	1,32	$La^{3+} [Co_{0,14}^{2+} Co_{0,23}^{3+} Co_{0,63}^{III}] O_{2,93}^{2-}$
221,6	$340 < T < 430$	$LaCoO_3$	Azote Oxygène	1,92	$La^{3+} [Co_{0,14}^{2+} Co_{0,38}^{3+} Co_{0,48}^{III}] O_{2,93}^{2-}$
53	$-80 < T < 150$	La_2CoO_4	Azote Oxygène	1,51	$La_2^{3+} [Co_{0,45}^{2+} Co_0^{3+} Co_{0,55}^{III}] O_{4,28}^{2-}$
378	$150 < T < 500$	La_2CoO_4	Azote	3,55	$La_2^{3+} [Co_{0,52}^{2+} Co_{0,48}^{3+} Co_0^{III}] O_{4,24}^{2-*}$
	$150 < T < 500$	La_2CoO_4	Oxygène	3,55	$La_2^{3+} [Co_{0,43}^{2+} Co_{0,57}^{3+} Co_0^{III}] O_{4,29}^{2-*}$
9	$-100 < T < 230$	$La_4Co_3O_{10}$	Azote	3,92	$La_4^{3+} [Co_1^{2+} Co_{0,14}^{3+} Co_{1,86}^{III}] O_{10}^{2-}$
65	$20 < T < 110$	$La_4Co_3O_{10}$	Oxygène	3,32	$La_4^{3+} [Co_{0,45}^{2+} Co_{0,47}^{3+} Co_{2,08}^{III}] O_{10,28}^{2-}$
196	$330 < T < 500$	$La_4Co_3O_{10}$	Azote	6,15	$La_4^{3+} [Co_1^{2+} Co_{0,73}^{3+} Co_{1,27}^{III}] O_{10}^{2-}$
262	$410 < T < 500$	$La_4Co_3O_{10}$	Oxygène	5,71	$La_4^{3+} [Co_{0,55}^{2+} Co_{1,02}^{3+} Co_{1,43}^{III}] O_{10,23}^{2-}$

* Valeur pour 400°C



ture, l'inverse de la susceptibilité x_M^{-1} décroît, ce qui explique l'apparition du plateau dans la représentation $x_M^{-1} = f(T)$ (Fig. 11). A partir de 375°C, le déplacement des ions oxygène crée deux types de déformation des sites où se trouvent localisés les ions Co_I et Co_{II} , en nombre égal, assignés d'indices I ou II car ils sont caractérisés par des distances Co-O différentes. Le site correspondant à la plus petite distance Co-O stabilise les ions Co^{III} à spin faible conformément à ce que nous avons dit précédemment (III.1.2) le rapprochement des ligandes, en l'occurrence les oxygène, favorise Dq par rapport à P. Inversement, les sites possédant la plus grande distance localisent les ions Co^{3+} à spin fort. Il y a également, de ce fait, formation partielle d'un ordre Co^{3+} et Co^{III} (24). La courbe représentant l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température pour le composé $La_4Co_3O_{10}$ (Fig. 12) maintenu sous azote ($pO_2 = 5 \cdot 10^{-6}$ atm) est semblable à celle du $LaCoO_3$. Elle peut être interprétée de la même façon par le passage des ions cobalt trivalent de l'état de spin faible à l'état de spin fort à partir de 500 K. Les rayons des ions étant différents ($r Co^{III} = 0,525 \text{ \AA}$ et $r Co^{3+} = 0,61 \text{ \AA}$ (25)) la transition doit s'accompagner d'une variation de volume de la maille élémentaire. Ce phénomène est observé expérimentalement : le paramètre c de la maille orthorhombique augmente plus rapidement en fonction de la température à partir de 500 K (Fig. 7).

Dans le composé La_2CoO_4 , la courbe $x_M^{-1} = f(T)$ (Fig. 13) ne présente pas de plateau, mais deux sections de droite dont le point de rencontre se situe à 420 K, température voisine de celle obtenue pour les deux autres composés.

III.2.2. DISCUSSION

Les quantités respectives d'ion cobalt de degré d'oxydation (II) et (III) sont obtenues à partir des stoechiométries des composés déterminées par les mesures gravimétriques.

Le tableau VI résume les résultats obtenus pour les différents composés étudiés.

III.2.21. Constantes de CURIE

Elles sont déterminées d'après le graphe $x_M^{-1} = f(T)$ et permettent, compte tenu des moments magnétiques donnés dans le Tableau IV de déduire les quantités d'ions à spin fort Co^{3+} et par différence celles des ions Co^{III} diamagnétiques.

Dans le cas du composé LaCoO_3 , nos résultats sont proches de ceux obtenus par RACCAH et GOODENOUGH (24). On peut noter, qu'à température supérieure à 340°C , les quantités d'ions cobalt de degré d'oxydation (III) à l'état de spin faible et de spin fort ne sont pas égales. Ce résultat est lié à la présence d'ions Co^{2+} en quantité non négligeable, due à la stoechiométrie déficitaire en oxygène, ce qu'avaient suspecté ces mêmes auteurs (24) pour des échantillons chauffés à 1050°C . Nous remarquons, cependant, que la somme des ions cobalt à spin fort (Co^{2+} et Co^{3+}) est égale à 0,52 pour 0,48 ions cobalt à spin faible, valeur proche de celle de 0,5 trouvée par RACCAH et GOODENOUGH (24).

Le composé $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$, traité sous azote, est stoechiométrique, sa masse n'évolue pas avec la température. Ce composé, comme LaCoO_3 , possède une certaine proportion d'ions cobalt trivalent à l'état de spin fort, cette quantité est faible à basse température, elle augmente dès 500 K ; à 600 K le nombre d'ions Co^{3+} représente le tiers de la population en cobalt trivalent. Les mesures effectuées sous oxygène ne permettent pas une exploitation complète de la courbe $\chi_M^{-1} = f(T)$ car la susceptibilité magnétique dépend de deux paramètres évolutifs : la non stoechiométrie et la transition $\text{Co}^{\text{III}} \longrightarrow \text{Co}^{3+}$. Nous pouvons, cependant, déterminer deux domaines de température où la stoechiométrie peut être considérée comme constante et où la loi de CURIE-WEISS est vérifiée. Dans ces deux domaines, le rapport du nombre d'ions Co^{3+} au nombre total d'ions trivalents est plus grand sous oxygène que sous azote, bien que les paramètres de la maille soient identiques (Fig. 7). Il est à noter que, pour une même température, le nombre total d'ions cobalt à spin fort ($\text{Co}^{2+} + \text{Co}^{3+}$) varie peu lorsque l'atmosphère change.

Pour le composé La_2CoO_4 , aux températures inférieures à 150°C , les ions cobalt (III) se trouvent tous à l'état de spin faible. A partir de 150°C , ils passent à l'état de spin fort. Il faut remarquer que, malgré les différences de stoechiométrie observées lorsque le composé est placé sous oxygène ou sous azote, les valeurs de la susceptibilité magnétique sont identiques. Ceci provient de ce que les moments magnétiques des ions Co^{2+} et Co^{3+} sont peu différents.

L'étude des modifications structurales du composé La_2CoO_4 réalisée par LEHUEDE et DAIRE (26) met en évidence deux transitions importantes

à 380 et 575°C. Bien que les auteurs n'en aient pas fait mention, sur la figure reproduite dans leur article et qui représente les variations des paramètres cristallins en fonction de la température, on distingue nettement une discontinuité dans les variations du paramètre c vers 150°C, température à laquelle nous trouvons la transition $\text{Co}^{\text{III}} \longrightarrow \text{Co}^{3+}$. Dans ce composé, les longueurs de liaisons Co-O ne sont pas égales à 20°C, la distance selon l'axe Oz atteint 2,034 Å cependant que dans les autres directions elle n'est que de 1,944 Å (27). Une petite augmentation du paramètre c peut suffire à expliquer le changement d'état de spin. La modification de structure à 380°C (augmentation brutale du paramètre c) n'apporte aucun accident dans la courbe représentant $x_M^{-1} = f(T)$. Ceci est en accord avec le fait qu'il n'existe plus, bien avant cette température, d'ions Co^{III} dans cet oxyde.

Qualitativement, nous pouvons résumer le comportement de l'ion Co^{III} dans ces composés en tenant compte de la variation du champ cristallin avec la distance d ligande-ion central : $10 Dq = f\left(\frac{1}{d}\right)$ dans ce cas :

$$d = d(\text{Co} - \text{O})$$

Les trois cas sont les suivants :

	$d(\text{Co} - \text{O})_{\text{Å}}^{\circ}$ à 20°C	$\frac{10 Dq}{P}$
LaCoO_3	1,91	1
$\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$	1,92	0,97
La_2CoO_4	1,93	0,85

- La distance d (Co - O) est une distance moyenne, compte tenu des distortions possibles de l'octaèdre CoO_6 comme c'est le cas pour La_2CoO_4
- Nous supposons également P sensiblement constant, dans tous ces oxydes, puisque cette énergie ne dépend que du nombre d'électrons d lié au degré d'oxydation, le même, en l'occurrence $\text{Co}(\text{III})$.

En tenant compte du fait que la condition $10 Dq \approx P$ est réalisée pour LaCoO_3 , le rapport $\frac{10 Dq}{P} \approx \frac{(d)^5}{(d_{\text{LaCoO}_3})^5}$ explique que $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ aura un comportement voisin de celui de LaCoO_3 ainsi que la transition $\text{Co}^{\text{III}} \longrightarrow \text{Co}^{3+}$ qui sera observée à plus basse température pour La_2CoO_4 .

III.2.22. Les températures de CURIE

Les températures de CURIE asymptotiques θ_c (Tableau VI) montrent de façon très nette leur dépendance par rapport à la quantité d'ions paramagnétiques ; elles croissent en valeur absolue avec la constante de CURIE dans une même série isostructurale. Le fait qu'elles soient toutes négatives implique la prépondérance des interactions antiferromagnétiques. Ce qui est résumé par l'expression de la température de CURIE (28)

$$\theta = C \sum W_{ij}$$

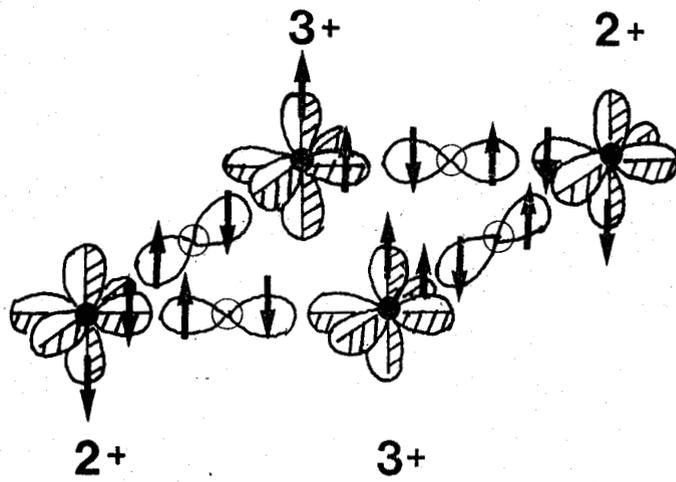
C est la constante de CURIE molaire du composé où les interactions d'échange W_{ij} contiennent les spins des i et j ions du réseau (dans les antiferromagnétiques la résultante des différentes interactions donne $W_{ij} < 0$). Nous traiterons, qualitativement, du cas du La_2CoO_4 qui présente plusieurs avantages.

- la distribution des ions cobalt de degré d'oxydation différent est sensiblement égale et ne met en oeuvre, dans les sites octaédriques, que deux types d'ions à la fois soit $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{\text{III}}$ ou $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ suivant la température (Tableau VI).

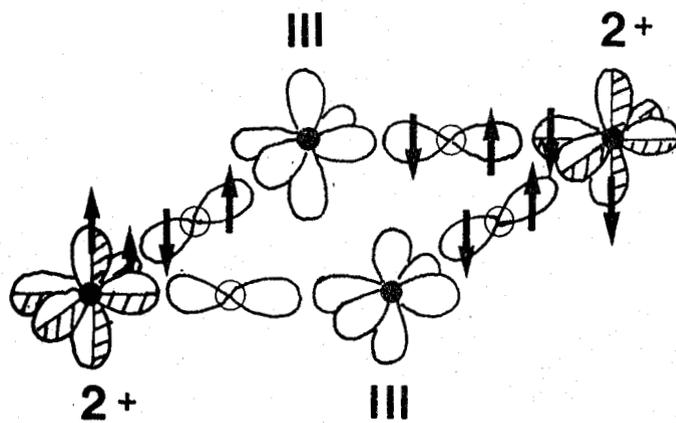
- la structure particulière (cf. Chap. II) isole les interactions intraplanaires car les échanges interplanaires ne peuvent avoir lieu que par l'intermédiaire d'au moins deux ions oxygène. On aboutit ainsi à un ordre magnétique véritablement bidimensionnel.

A haute température ($T > 150^\circ\text{C}$), nous sommes en présence des ions Co^{3+} ($t_{2g}^4 e_g^2$) et Co^{2+} ($t_{2g}^5 e_g^2$) en quantités voisines dont les orbitales e_g ($d_{x^2-y^2}$ et d_z^2) confondue avec les coordonnées du cristal sont à moitié vides (Fig. 14). Selon la classification phénoménologique des interactions d'échange à trois ions (29) du type $e_g - \sigma - e_g$ ici les interactions d'un tel système sont antiferromagnétiques quand les deux orbitales des ions Me contribuant à la liaison Me-O-Me sont à moitié remplies. Elles sont d'autant plus fortes que l'angle Me-O-Me est voisin de 180° ce qui est le cas.

A ce propos, nous pouvons remarquer que du fait du remplissage identique des orbitales e_g : $(d_{x^2-y^2})^1$ et $(d_z^2)^1$ pour les ions Co^{2+} comme



Haute Temperature



Basse Temperature



Fig. 14

pour les ions Co^{3+} , l'ordonnement de ces deux types d'ions dans les plans (100), (110) et (111) ou leur distribution statistique aboutit au même résultat : les interactions sont toutes antiferromagnétiques.

A basse température, nous trouvons une proportion équivalente d'ions Co^{III} ($t_{2g}^6 e_g^0$) diamagnétiques et Co^{2+} ($t_{2g}^5 e_g^2$). L'interaction d'échange ne peut se produire entre les ions Co^{2+} et Co^{III} . En raison des dimensions respectives des deux ions ($r \text{Co}^{2+} = 0,735 \text{ \AA}$ et $r \text{Co}^{\text{III}} = 0,525 \text{ \AA}$) nous devons nous attendre à des distances $\text{Co}^{2+} - \text{O}^{--}$ plus grandes (donc plus covalentes) que $\text{Co}^{\text{III}} - \text{O}$. Le fait que MULLER-BUSCHBAUM et LEHMAN (27) n'aient observé qu'une seule valeur de la distance $\text{Co} - \text{O}$ équatoriale est à relier à un arrangement des ions Co^{2+} et Co^{III} tel que chaque Co^{III} possède un Co^{2+} comme premier voisin. Comme aucune interaction magnétique n'est possible entre premiers voisins du fait du diamagnétisme des ions Co^{III} , le second voisin peut être mis en cause selon la chaîne $\text{Co}^{2+} - \text{O}^{--} - \text{Co}^{\text{III}} - \text{O}^{--} - \text{Co}^{2+}$. Celle-ci, compte tenu de la structure du composé où elle est située, double la distance qui sépare les deux ions paramagnétiques et présente donc une interaction antiferromagnétique affaiblie.

Nous comprenons ainsi pourquoi le caractère antiferromagnétique est plus marqué pour le composé La_2CoO_4 à haute température ($\theta_c = -221,6 \text{ K}$) qu'à basse température ($\theta_c = -53 \text{ K}$).

L'étude des autres composés devrait logiquement découler du cas précédent. En effet, le nombre théorique d'interactions par ion cobalt croît régulièrement : il passe de 4 pour La_2CoO_4 à $\frac{16}{3}$ pour $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ pour atteindre 6 dans le cas de LaCoO_3 .

Les seules études connues sur de tels systèmes traitent des oxydes de la série Ca-Mn-O (30) isotypes des composés étudiés. L'étude théorique effectuée par LINES (31) sur ce sujet montre qu'il faut également séparer le cas du composé bidimensionnel (Ca_2MnO_4) des autres : la théorie du champ moléculaire ne peut, en effet, y être adoptée. GOODENOUGH (32) également, dans le cas de ces oxydes, explique la différence du comportement entre Ca_2MnO_4 et CaMnO_3 par le passage de l'état électrons collectifs du premier oxyde à l'état électrons localisés dans le second. La mention de la température de NEEL à 520 K pour La_2CoO_4 (communication privée de J.M. LONGO et P.M. RACCAH) est le seul renseignement fourni sur ce composé.

Nous noterons, en passant, que cette température de NEEL est proche de celle où nous observons la transition $\text{Co}^{\text{III}} \longrightarrow \text{Co}^{3+}$ (423 K).

Pour LaCoO_3 et $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$, nous nous trouvons en présence de trois types d'ions Co^{2+} , Co^{III} et Co^{3+} en proportions variables (Tableau VI). Du fait du rapprochement des plans contenant les ions magnétiques des interactions tridimensionnelles sont rendues possibles. Il y a donc, dans ces composés, existence, à la fois d'interactions antiferromagnétiques intraplanares et ferromagnétiques interplanaires. Le mélange de ces deux types de composantes aboutit à une dominante antiferromagnétique.

III.3. MESURE DES SUSCEPTIBILITES MAGNETIQUES DES OXYDES DE STRUCTURE SPINELLE

III.3.1. RESULTATS

Les solides étudiés sont paramagnétiques dans le domaine de température étudié, toutefois les graphes $\chi_M^{-1} = f(T)$ présentent une courbure dont la concavité est tournée vers l'axe des abscisses (Fig. 15 - 16). Cet écart à la loi de CURIE-WEISS, déjà mentionné dans la littérature pour les oxydes spinelles à base de cobalt, est attribué à l'existence d'un paramagnétisme indépendant de la température ou paramagnétisme de VAN VLECK (33) ou T.I.P. La loi de CURIE-WEISS modifiée en tenant compte du terme indépendant de la température a s'écrit :

$$\frac{1}{\chi_M - a} = \frac{(T - \theta_C)}{C_M}$$

Cette loi est vérifiée pour nos échantillons ; il est, en effet, possible d'ajuster les valeurs de a , C_M et θ_C à l'aide d'un programme de calcul pour aligner les points expérimentaux en posant $(\chi_M - a)^{-1} = f(T)$ (Fig. 15-16). Sur les Fig. 17 et 18, on peut suivre l'évolution des constantes θ_C et C_M pour les différents composés étudiés et dans le Tableau VII celles du paramagnétisme indépendant de la température a . Ces résultats montrent que la constante de CURIE tend vers 0 quand x tend vers 1 et reste pratiquement inchangée lorsqu'on substitue le cobalt par de l'aluminium. Ceci est parfaitement cohérent avec les résultats de la littérature : dans les composés $\text{Co}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$, les ions Zn^{2+} diamagnétiques remplacent les ions Co^{2+} paramagnétiques dans les sites tétraédriques et pour les

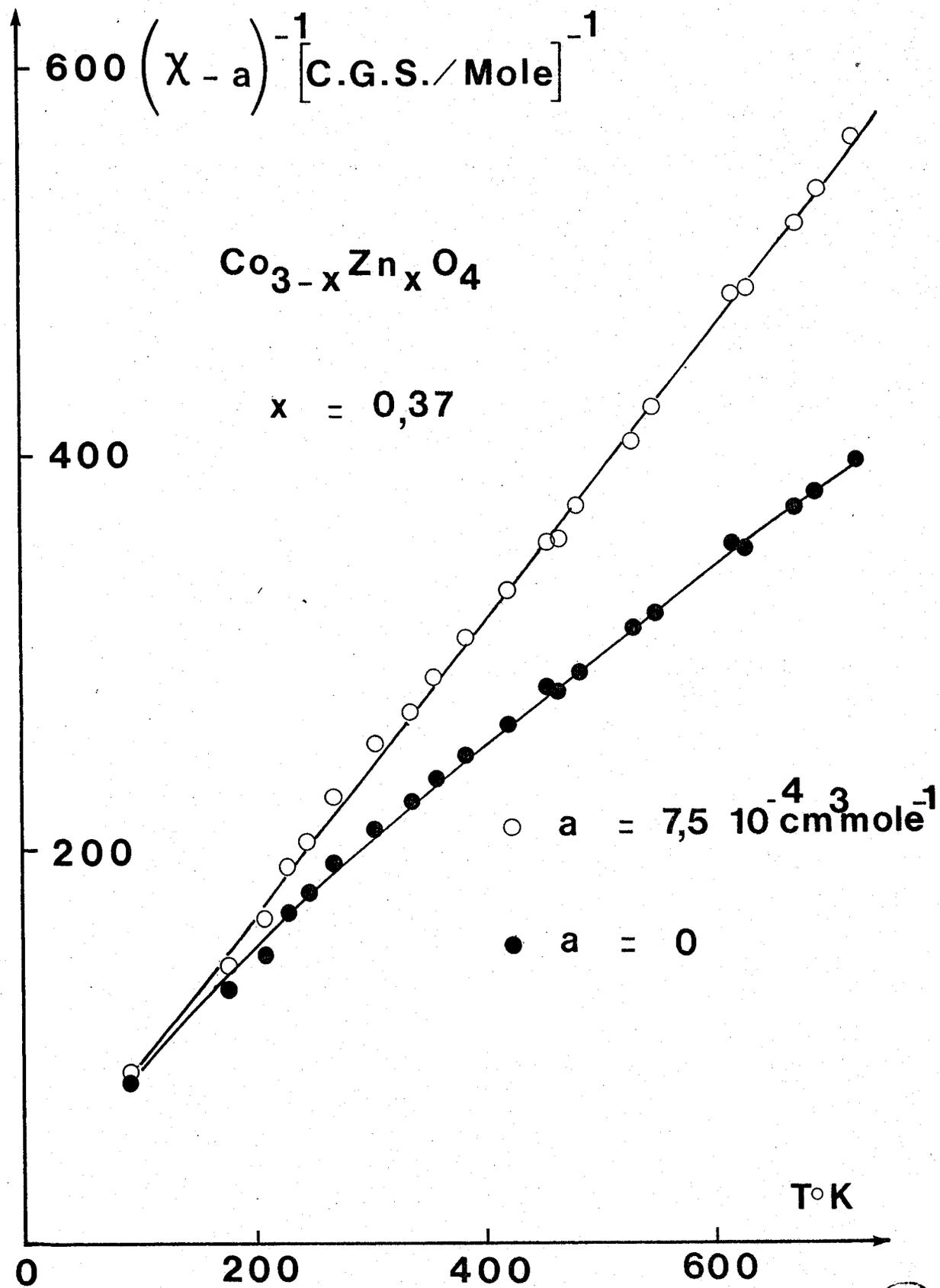


Fig. 15

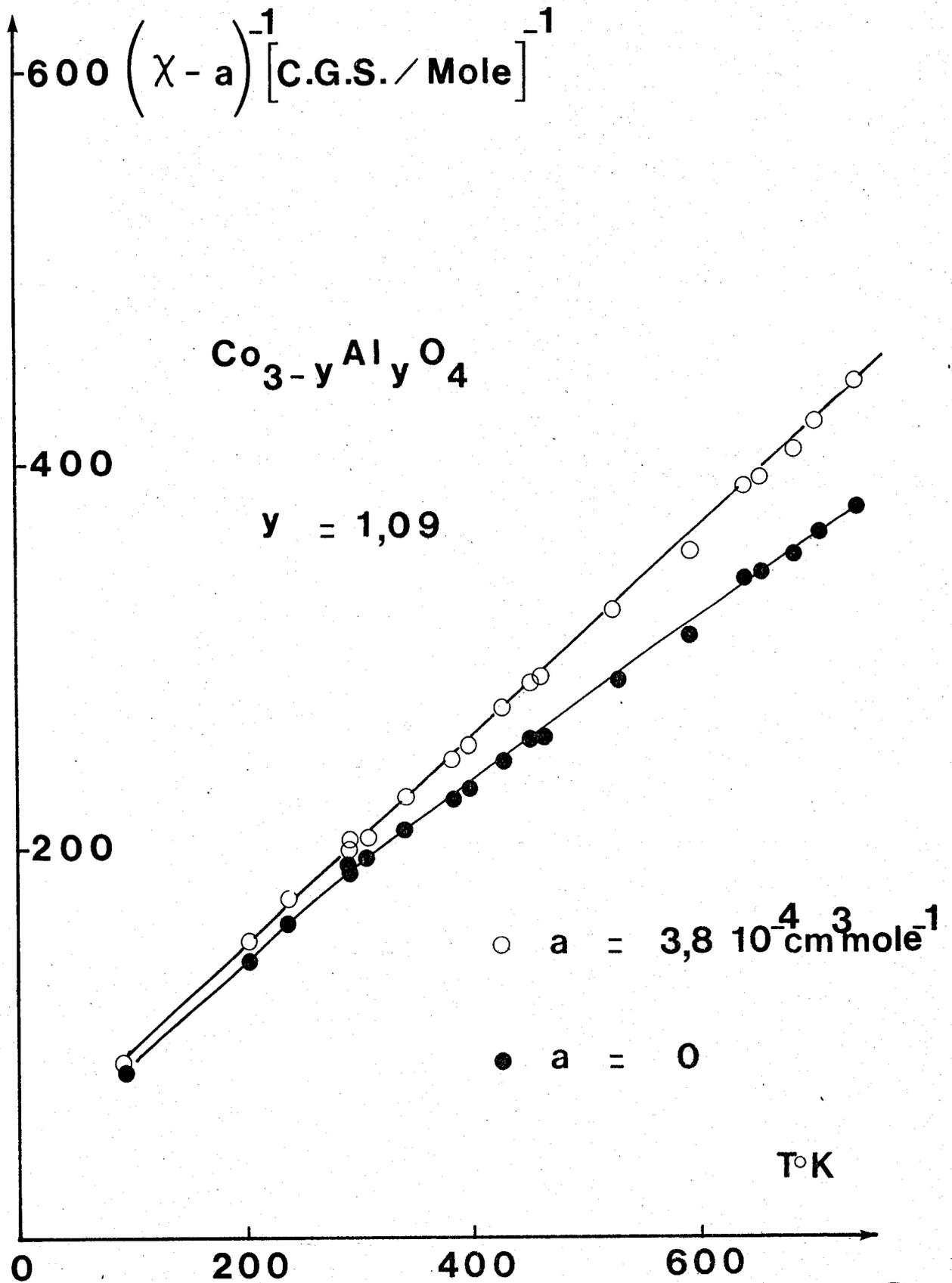


Fig. 16

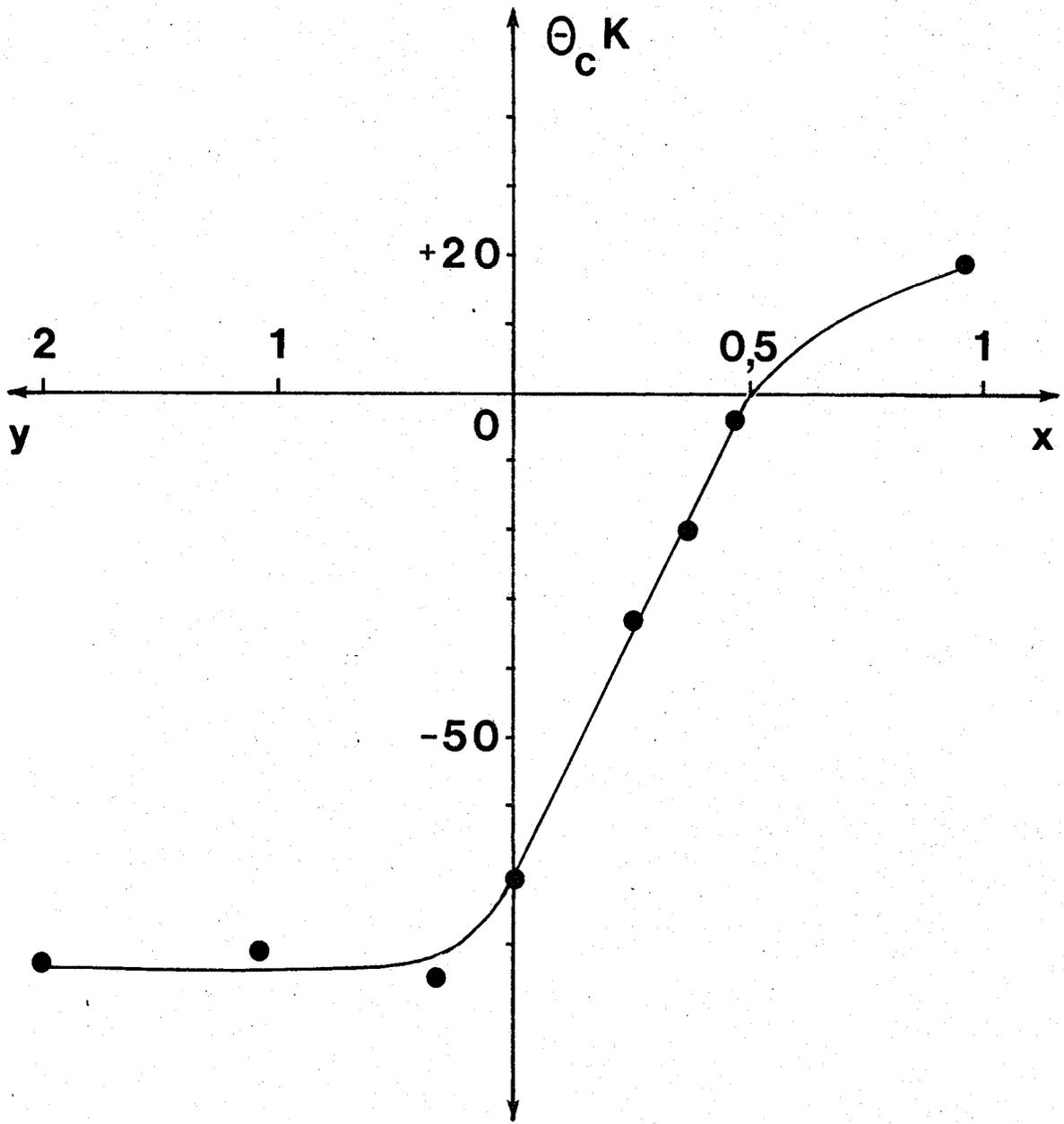


Fig. 17

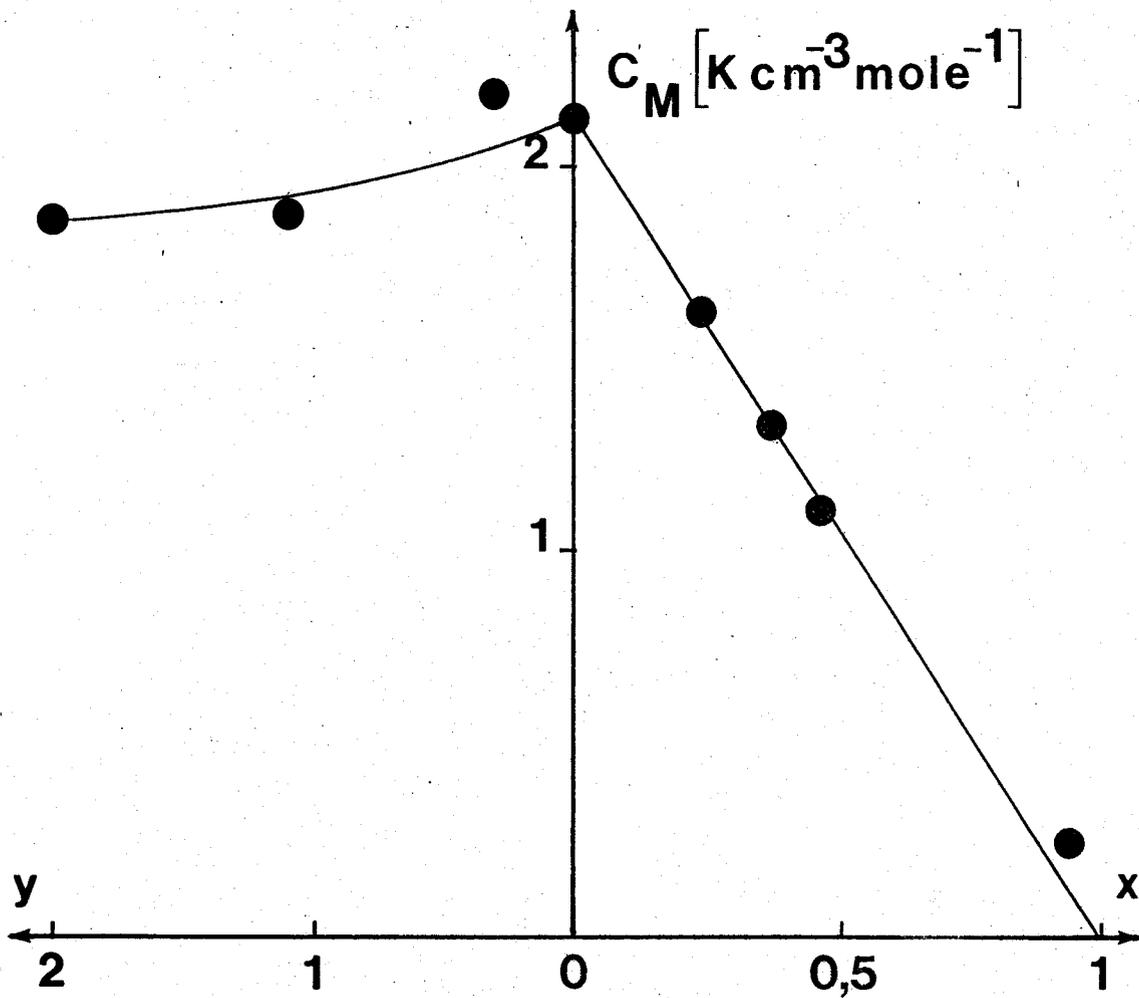


Fig. 18

composés $\text{Co}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ les ions Al^{3+} diamagnétiques viennent se substituer aux ions Co(III) eux mêmes dans l'état de spin faible donc également diamagnétiques.

Les composés $\text{Co}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ pour $x < 0,5$ et $\text{Co}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ présentent une température de CURIE θ_C , extrapolée, négative ce qui caractérise un comportement antiferromagnétique, déjà signalé, par ailleurs, dans la littérature (34). Les températures de NEEL des échantillons n'ont pu être mesurées pour les mêmes raisons techniques que précédemment (température limite 77 K). L'échantillon $\text{Co}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ correspondant à $x = 0,96$ présente une température de CURIE légèrement positive indiquant un comportement ferrimagnétique. Si nous extrapolons la droite $\theta_C = f(x)$ (Fig. 17) pour les faibles valeurs de x , nous constatons que $\theta_C = 0$ pour $x = 0,5$. L'antiferromagnétisme du Co_3O_4 est lié à l'orientation différente des spins des ions Co^{2+} en site tétraédrique (35) : chaque ion Co^{2+} y est entouré de 4 ions Co^{2+} de spin opposé. Lorsqu'on substitue les ions Co^{2+} par les ions diamagnétiques, l'ordre antiferromagnétique des spins est perturbé d'où une augmentation de la température de CURIE. Pour $x = 0,5$ statistiquement, chaque ion Co^{2+} est entouré de 4 ions Zn^{2+} et les interactions antiferromagnétiques A-A entre proches voisins n'existent plus, seules subsistent les interactions à longue distance ferrimagnétiques.

Le résultat obtenu pour le composé CoAl_2O_4 donne la valeur de $3,87 \mu_B$ qui est celle de μ s.o. pour l'ion Co^{2+} dans l'environnement tétraédrique (Tableau V). Dans le cas de l'oxyde Co_3O_4 , on a un moment par molécule de $4,12 \mu$. Les résultats sont consignés Tableau VII.

III.3.2. DISCUSSION

III.3.21. Moments magnétiques

La différence observée entre la valeur du moment magnétique du Co_3O_4 et du CoAl_2O_4 peut avoir comme origine la contribution différente du couplage spin orbite λ' auquel vient s'ajouter l'effet de délocalisation des électrons K ainsi que l'écart à la stoechiométrie de chaque échantillon.

a) Couplage spin-orbite

Il modifie le moment magnétique qui, en réalité, s'écrit (10)

$$\mu_{\text{eff}} = \mu \text{ s.o. } \left(1 - \frac{4k^2 \lambda'}{10 Dq} \right)$$

La valeur du champ cristallin $10 Dq$ reste sensiblement constante

Tableau VII

TYPE DE COMPOSE	AIRE SPECIFIQUE (m ² /g)	x	y	μ _{ex} (μ _B)	ε	T.I.P. a x 10 ⁴ 3 cm ³ mol ⁻¹	θ _c (K)
Co ₃ O ₄	20,2	-	-	4,12 ± 0,02	0,07 ± 0,002	9,5	- 70
Co - Zn	30,5	0,255	-	3,59 ± 0,02	0,057 ± 0,006	8,1	- 33
Co - Zn	24,5	0,37	-	3,26 ± 0,03	0,037 ± 0,007	7,5	- 20
Co - Zn	32,8	0,46	-	2,97 ± 0,05	0,008 ± 0,008	9,0	- 4
Co - Zn	22,7	0,96	-	1,47 ± 0,08	0,022 ± 0,017	5,0	19
Co - Al	33,6	-	0,325	4,20 ± 0,02	0,034 ± 0,006	8,0	- 85
Co - Al	69,5	-	1,09	3,87 ± 0,04	0,038 ± 0,02	3,8	- 81
Co - Al	54,7	-	2,0	3,87 ± 0,02	-	1,5	- 82



($10 Dq = 4500 \text{ cm}^{-1}$) quel que soit l'ion substituant comme l'ont remarqué plusieurs auteurs (18) dans les études par réflectance des séries $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Al}_2\text{O}_4$. Il n'en est pas de même des autres termes : le coefficient λ' est toujours négatif ($\lambda' < -200 \text{ cm}^{-1} \pm 50$) (18) (36) à partir des d^5 ce qui est toujours le cas des ions cobalt puisque $d^n > d^5$ (structure électronique de l'ion Co(IV)), il contribue donc à l'accroissement de μ eff. Les écarts observés par rapport à l'ion Co^{2+} libre ($\lambda' = -180 \text{ cm}^{-1}$) sont liés à deux effets : la covalence de la liaison Co-O et la présence d'ions de degré d'oxydation différent de 2 dans le réseau (non stoechiométrie) qui modifient la valeur de λ' ($\lambda \text{ Co}^{2+} = -172 \text{ cm}^{-1}$ et $\lambda \text{ Co}^{3+} = -145 \text{ cm}^{-1}$ calculés d'après FIGGIS (9)).

La délocalisation des électrons t_{2g} vers les atomes de ligande (caractérisé par l'importance de k) réduit la contribution du coefficient λ . En effet, la valeur usuelle est $k = 0,7$ (9). Elle décroît également avec le raccourcissement de la liaison $\text{Co}^{2+} - \text{O}^{2-}$ (1,99 Å dans Co_3O_4 à 1,93 Å dans CoAl_2O_4) d'où la valeur de μ plus faible attendue dans le composé CoAl_2O_4 par rapport à Co_3O_4 .

b) Non stoechiométrie

La présence de lacunes est compensée par le passage d'ions au degré d'oxydation supérieur. Ceci nous permet d'envisager plusieurs possibilités selon la localisation des lacunes en site A ou B auxquelles correspond le passage d'ions Co^{2+} dans l'état Co^{3+} en sites A ou d'ions Co^{III} à Co^{IV} en site B. Les différents modèles que nous pouvons proposer sont résumés ci-dessous.

Energie de Stabilisation
(KJ.mol^{-1})

Modèle I	$\text{Co}_{1-3\epsilon}^{2+}$	$\text{Co}_{2\epsilon}^{3+}$	\square_{ϵ}	$\left[\text{Co}_{2}^{\text{III}} \right]$	O_4^{2-}	441	
II	$\text{Co}_{1-3\epsilon}^{2+}$	$\text{Co}_{3\epsilon}^{3+}$		$\left[\text{Co}_{2-\epsilon}^{\text{III}} \right]$	\square_{ϵ}	O_4^{2-}	435
III	$\text{Co}_{1-\epsilon}^{2+}$		\square_{ϵ}	$\left[\text{Co}_{2-2\epsilon}^{\text{III}} \text{Co}_{2\epsilon}^{\text{IV}} \right]$	O_4^{2-}	415	
IV	Co^{2+}			$\left[\text{Co}_{2-4\epsilon}^{\text{III}} \text{Co}_{3\epsilon}^{\text{IV}} \right]$	\square_{ϵ}	O_4^{2-}	396

Ils sont classés dans l'ordre décroissant des énergies de stabilisation du champ cristallin obtenues pour les différentes distributions de cation possibles. Les contributions individuelles des ions dans différents environnements sont données par C.D. SPENCER (37) selon les valeurs de MC CLURE. Les calculs ont été effectués avec ces valeurs en prenant $\epsilon = 0,07$ et donnant à Co^{IV} les valeurs fournies pour $\text{Fe}_{\text{octa}}^{3+}$ qui lui est isoélectronique. L'introduction d'ions Zn^{2+} ou Al^{3+} à degré d'oxydation bloqué, dont la contribution à l'énergie de stabilisation est nulle, réduit les valeurs trouvées pour chaque cas. Les énergies de stabilisation obtenues tendent à montrer que les composés contenant des ions Co^{IV} sont moins stables cependant la valeur moyenne de $420 \pm 20 \text{ KJ.mol}^{-1}$ ne permet pas d'opter nettement en faveur d'un de ces modèles.

Le problème de la localisation des défauts reste controversé.

- Les lacunes sont situées en site A selon TEJADA et al (38) d'après les études effectuées par spectroscopie Mössbauer sur Co_3O_4 . De même, pour SCHMALZRIED (39) le modèle I expliquerait les résultats obtenus par les mesures tensio volumétriques sur CoAl_2O_4 .

- Le modèle IV, aux défauts situés en sites octaédriques, conviendrait pour expliquer les propriétés de films d'oxyde ainsi que l'affirment d'autres auteurs comme BELOVA (40).



Dans tous les cas, les changements de degré d'oxydation des cations dus aux rééquilibrage électrique du réseau modifient le moment magnétique de l'échantillon. Des résultats comparables aux nôtres ont été obtenus par ANGELOV et al (41) avec des oxydes purs dont les teneurs en défauts sont proches de celles de nos échantillons ce que nous mettons en évidence :

T°C	ϵ	μ	Réf.
600	0,080	4,14	(41)
650	0,037	4,33	(id)
500	0,07	4,12	Nos résultats

c) Conclusion sur les moments magnétiques des oxydes spinelles

La valeur du moment magnétique de l'ion Co^{2+} en site tétraédrique doit être donnée avec beaucoup de circonspection. Elle est, en effet, tributaire du couplage spin-orbite dont la contribution est difficile à évaluer et également, de la stoechiométrie puisque celle-ci modifie fortement le moment magnétique de la molécule. Il est, dans ces conditions, impossible de trancher par le biais des mesures magnétiques entre les différentes possibilités de localisation des défauts déjà vus. L'obtention d'échantillons fiables reste également un problème constant comme l'illustre le cas du composé $\text{Co}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ pour $x = 0,96$. Le moment magnétique obtenu est relativement plus élevé que prévu. Il peut être expliqué par l'existence d'inversion (il suffirait d'avoir environ 5 % d'ions Zn^{2+} en sites B) ou par une hétérogénéité du solide : séparation en ZnO et une phase plus riche en cobalt (42) (43) bien que la présence de ZnO n'ait pas été détectée par analyse aux Rayons X.

III.3.22. Paramagnétisme indépendant de la température

Le paramagnétisme indépendant de la température (T.I.P.) symbolisé par a ou paramagnétisme de VAN VLECK (33) est lié à la contribution de l'effet Zeeman du second ordre (9). Il est donné par la relation :

$$a = \frac{2}{3} N \sum_{n \neq 0} \frac{|m^0(o;n)|^2}{E(o;n)}$$

N est le nombre d'Avogadro, $E(o;n)$ la différence d'énergie entre l'état fondamental et le $n^{\text{ième}}$ état excité, enfin $m^0(o;n)$ est l'élément de matrice de l'opérateur champ magnétique entre l'état fondamental et le $n^{\text{ième}}$ état excité, la somme étant étendue à tous les électrons. Cette formule est valable si $E(o;n) \gg kT$. Le T.I.P. vient donc se superposer à la contribution diamagnétique des ions. Dans le cas des oxydes ou des sels de cobalt, la contribution du diamagnétisme est dix fois plus faible que celle du T.I.P. GRIFFITH et ORGEL (44) ont calculé la contribution du T.I.P. dans le cas du cobalt (III) hexamine (environnement octaédrique) et ont trouvé la valeur de $a = 1,95 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ en prenant un écart

énergétique de 21000 cm^{-1} entre le niveau fondamental et le premier état excité. Pour le cobalt au degré d'oxydation +2 en site tétraédrique, COSSEE et VAN ARKEL (42), choisissant un écart énergétique de 4000 cm^{-1} , obtiennent pour $a = 5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, valeur en accord avec les résultats expérimentaux qu'ils obtiennent avec CoAl_2O_4 . Ces valeurs servent de référence et divers auteurs (42) (45) admettent, au même titre que les moments magnétiques, l'addition des T.I.P. qui tiennent compte de la composition des solides étudiés. Nos résultats (Tableau VII) montrent que le T.I.P. tend vers 0 quand on substitue les ions Co (III) en sites B par les ions Al^{3+} cependant qu'on observe peu d'effet lors du remplacement des ions Co^{2+} en sites A par les ions Zn^{2+} . La valeur plus faible obtenue pour le composé $x = 0,96$ est liée au paramagnétisme anormal observé pour cet échantillon dont nous avons discuté précédemment. Les différences entre nos résultats obtenus pour CoAl_2O_4 et ceux d'autres auteurs sont mis en évidence ci-dessous :

Références	$\mu (\mu_B)$	$- \theta_c K$	$a \times 10^4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
COSSEE (19)	3,99 - 4,02	33 - 35	4,6 - 5,0
LOTGERING (46)	3,99	19	5,2
COVINO (47)	4,38	74	3,9
Nos résultats	3,87	82	1,5

La dispersion des valeurs est liée à la définition du solide: possibilité d'une inversion ou d'une séparation en deux phases Al_2O_3 et une phase plus riche en cobalt. Dans les deux cas, la présence d'ions cobalt en sites octaédriques entraîne une augmentation du T.I.P. et une diminution de la température de Curie. L'échantillon de CoAl_2O_4 que nous avons utilisé ne présente pas d'ions cobalt en sites octaédriques, du moins dans les couches superficielles ce qui a été vérifié par analyse à l'ESCA (48).

En définitive, nous nous rendons compte que la notion de T.I.P. doit être également rattachée à celle de la stoechiométrie donc de la composition des composés étudiés. Les résultats obtenus par divers auteurs sont éloquentes à ce propos. D'abord pour POIX (49), la contribution de ce terme est négligeable cependant COSSEE (42) admet une dispersion des

valeurs de a oscillant de 7 à $9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ suivant la température de traitement de ses échantillons. Les résultats obtenus par ANGELOV (41) sont plus nets : les valeurs de a sont de $10,8 \cdot 10^{-4}$ et $8,08 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ pour les échantillons traités respectivement à 600°C ($\epsilon = 0,08$) et 650°C ($\epsilon = 0,037$). En admettant l'additivité des contributions du T.I.P. de chaque ion (41) pris isolément, nous obtenons pour le Co_3O_4 normal (Co^{2+} tetra + 2Co^{III} octa) l'expression littérale suivante pour a :

$$a = \frac{8 N \mu_B^2 k^2 \text{ (II)}}{10Dq \text{ (II tetra)}} + 2 \times \frac{16 N \mu_B^2 k^2 \text{ (III)}}{10Dq \text{ (III oct)}}$$

Une telle expression permet évidemment d'expliquer une dépendance du T.I.P. avec la stoechiométrie des composés. Par exemple, si nous prenons le modèle I correspondant à l'existence d'ion Co^{3+} en site tétrédrique, sa présence dans ce site entraîne une augmentation de $10 Dq$ car $10 Dq(\text{Co}^{3+})_{\text{tetra}} = 2 \times 10 Dq(\text{Co}^{2+})_{\text{tetra}}$ (50) donc un affaiblissement de la contribution au T.I.P. La valeur de k (II) est également modifiée puisqu'elle caractérise la covalence de la liaison $\text{Co} - \text{O}$.

Conclusion

Les mesures de susceptibilité magnétique sur les oxydes La-Co-O ont permis de mettre en évidence pour les composés La_2CoO_4 et $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ une transition $\text{Co}^{\text{III}} \longrightarrow \text{Co}^{3+}$ déjà observée par ailleurs dans la littérature pour LaCoO_3 (20) et également pour les cobaltites de terre rare du type TCoO_3 (51). La température de transition comprise entre 400 et 500 K est voisine pour les trois composés étudiés.

Dans le domaine de température compris entre 80 et 400 K , le rapport $n_{\text{Co}^{2+}} / (n_{\text{Co}^{3+}} + n_{\text{Co}^{\text{III}}})$ calculé pour le composé LaCoO_3 ($0,27$) est supérieur à celui obtenu pour La_2CoO_4 ($n_{\text{Co}^{3+}} = 0$) et $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ (rapport compris entre $0,07$ et $0,18$). Ce rapport augmente au delà de la température de transition : il est de $0,44$ pour LaCoO_3 et compris entre $0,36$ et $0,42$ pour $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ suivant les conditions de traitement. Le composé La_2CoO_4 , par contre, diffère par son comportement magnétique des autres solides étudiés puisque dès 420 K , la totalité des ions cobalt trivalents passe à l'état

de spin fort.

Les résultats obtenus dans l'étude des spinelles à base de cobalt sont moins nets. La valeur du moment magnétique de l'ion Co^{2+} qui s'écarte de $4,0 \mu_B$ est liée à une modification de couplage spin-orbite mais surtout à la stoechiométrie de nos échantillons où l'excès d'oxygène induit la présence d'ions Co^{3+} ou Co^{IV} dans les sites A ou B selon les modèles. Comme la contribution de l'ion $\text{Co}_{\text{tetr}}^{2+}$ est essentielle au magnétisme du solide étudié, la substitution d'ions Al^{3+} n'entraîne sensiblement aucune variation de la constante de Curie C_M cependant que l'introduction de Zn^{++} dans le réseau montre une décroissance linéaire de C_M avec la teneur x en Zn^{++} . Les mesures de susceptibilité ont également mis en évidence un paramagnétisme indépendant de la température. Les valeurs numériques obtenues s'écartent notablement de celles données par la littérature dans le cas du CoAl_2O_4 mais sont voisines de celles obtenues par COSSEE (42) pour Co_3O_4 . Nous avons mis en évidence que la stoechiométrie modifie ces valeurs en accord avec les résultats obtenus par ANGELOV (41). Les températures de Curie toutes négatives à l'exception du composé $\text{Co}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ pour $x > 0,5$ montrent le caractère antiferromagnétique marqué des échantillons étudiés.

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE III

- (1) J. CHENAVAS, J.C. JOUBERT et M. MAREZIO, Solid State Comm. 9, 1057 (1971)
- (2) M. JANSEN et R. HOPPE, Z. Anorg. Allg. Chem. 398, 54 (1973)
- (3) -H. MATTAUSCH et H. MÜLLER-BUSCHBAUM, Z. Anorg. Allg. Chem. 386, 1 (1971)
-G.A. CANDELA, A.H. KAHN et T. NEGAS, J. Sol. State Chem. 7, 360 (1973)
- (4) B. BUFFAT, G. DEMAZEAU, R. BLACK, Y. TAKEDA, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER, C.R. Acad. Sc. 295, 557 (1982)
- (5) G. BLASSE, J. Appl. Phys. 36, 879 (1965)
- (6) J.E. HUHEEY, Inorganic Chemistry - Harper Int. Ed. N.Y. (1978)
- (7) A.B.P. LEVER, Inorganic Electronic Spectroscopy, p. 204 Elsevier Pub. Cy (1968)
- (8) A. CASALOT, P. DOUGIER et P. HAGENMULLER, J. Phys. Chem. Solids 32, 407 (1971)
- (9) B.N. FIGGIS, Introduction to Ligand Field - John Wiley & Sons Intersc. Pub. N.Y. (1967)
- (10) A. MICHEL, Phénomènes Magnétiques et Structures, Masson Publ. PARIS (1976)
- (11) J.C. BERNIER et P. POIX, Actualité Chimique 2, 7 (1978)
- (12) C.R. BRUNDLE et A.D. BAKER, Electron Spectroscopy Theory, Techniques and Applications Vol. 2 Ac. Press London (1978)
- (13) H.N. MIGEON, M. ZANNE, C. GLEITZER et J. AUBRY, Bull. Soc. Chim. 11, 2426 (1975)
- (14) G. DEMAZEAU, Ph. COURBIN, G. LE FLEM, M. POUCHARD, P. HAGENMULLER, J.L. SOUBEYROUX, I.G. MAIN et G.A. ROBINS, Nouv. J. Chim. 3, 171 (1979)
- (15) -A. CIMINO, M. LOJACONO, P. PORTA et M. VALIGI, Z. Phys. Chem. 70, 166 (1970)
-F. PEPE, M. SCHIAVELLO, G. MINELLI et M. LOJACONO, Z. Phys. Chem. 115, 7 (1979)
- (16) P. BRACCONI, L. BERTHOD et L.C. DUFOUR, Ann. Chim. Fr. 4, 331 (1979)

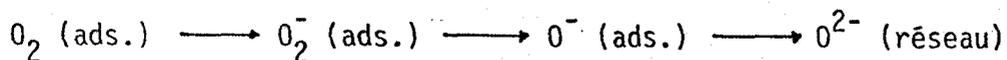
- (17) D. MEHANDJEV et E. NIKOLOVA, *Thermochim. Acta* 23, 117 (1978)
- (18) P. PORTA et A. ANICHINI, *Z. Phys. Chem.* 127; 223 (1981)
- (19) P. COSSEE et A.E. VAN ARKEL, *J. Phys. Chem. Solids* 15, 1 (1960)
- (20) R. PAPPALARDO, D.L. WOOD et R.C. LINARES, *J. Chem. Phys.* 35, 2041 (1961)
- (21) N. MENYUK, K. DWIGHT et P.M. RACCAH, *J. Phys. Chem. Solids* 28, 549 (1967)
- (22) G.A. SMOLENSKI, V.M. YODIN et E.S. SHER, *Sov. Phys. Solid State* 4, 2452 (1963)
- (23) E. LEGRAND et M. VERSCHVEREN, *J. Phys. Radium* 5, 578 (1964)
- (24) -R.R. HEIKES, R.C. MILLER et R. MAZELSKY, *Physica* 30, 1600 (1964)
- G.H. JONKER, *J. Appl. Phys.* 37, 1424 (1966)
- P.M. RACCAH et J.B. GOODENOUGH, *Phys. Rev.* 155, 932 (1967)
- (25) R.D. SHANNON et C.T. PREWITT, *Acta Cryst. B* 25, 925 (1969)
- (26) P. LEHUEDE et M. DAIRE, *C.R. Acad. Sc. Paris* 276 c, 1783 (1973)
- (27) U. LEHMANN et H.K. MÜLLER-BUSSCHBAUM, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 470, 59 (1980)
- (28) J. SMIT et H.P. WIJN, *Les Ferrites*, Dunod Ed. Paris (1961)
- (29) R.M.S. WADAS, *Magnetism in spinels, garnets and perovskites*, Polish Academy of Sciences Ed. Warszawa 1974
- (30) J.B. Mc CHESNEY, R.C. SHERWOOD et J.F. POTTER, *Phys. Rev.* 164, 779 (1967)
- (31) M.E. LINES, *Phys. Rev.* 164, 736 (1967)
- (32) J.B. GOODENOUGH, *Phys. Rev.* 164, 785 (1967)
- (33) J.H. VAN VLECK, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities* Oxford 1932
- (34) -G. BLASSE *Philips Res. Rept.* 18, 383 (1963)
- P. COSSEE *Proefschrift Universität Leiden* (1956)
- (35) W.L. ROTH *J. Phys. Chem. Solids* 25, 1 (1964)
- (36) F. PEPE, M. SCHIAVELLO et G. FERRARIS, *J. Solid State Chem.* 12, 63 (1975)
- (37) C.D. SPENCER, P.A. SMITH et R.P. STILLWELL, *J. Phys. Chem. Solids* 39, 103 (1978)

- (38) J. TEJADA, J. FONTCUBERTA et R. RODRIGUEZ, J. Solid State Chem. 27, 329 (1979)
- (39) G. GRESKOVICH et H. SCHMALZRIED, J. Phys. Chem. Solids 31, 639 (1970)
- (40)-I.D. BELOVA, V.V. SHALAGINOV, B. SH. SHALAGINOV et D.M. SHUB, Zhur. Neorg. Khim 23, 286 (1978)
-I.D. BELOVA, YU. E. ROGINSKAYA, V.V. SHALAGINOV et D.M. SHUB, Zhur. Fiz. Khim. 54, 1789 (1980)
- (41) S. ANGELOV, E. ZHECHEVA et D. MEHANDJIEV, Comm. Dept. Chem. Bulgar. Acad. Sci. 13, 369 (1980)
- (42) P. COSSEE, Proefschrift Universität Leiden (1956)
- (43) J. ROBIN, C.R. Acad. Sci. Paris 235, 1301 (1952)
- (44) S. GRIFFITH et L.E. ORGEL, Trans. Faraday Soc. 53, 601 (1957)
- (45) D. FIORANI et S. VITICOLI, J. Solid State Chem. 26, 101 (1978)
- (46) F.K. LOTGERING, J. Phys. Chem. Solids 23, 1153 (1962)
- (47) J. COVINO, D. PASQUARIELLO, K. KIM, K. DWIGHT, A. WOLD et R.R. CHIANELLI, Mat. Res. Bull. 17, 1191 (1982)
- (48) J.P. BONNELLE, J. GRIMBLOT et A. D'HUYSSER, J. Electron. Spectrosc. 7, 151 (1979)
- (49) P. POIX, Ann. Chim. 10, 49 (1965)
- (50) D.L. WOOD et J.P. REMEIKI, J. Chem. Phys. 46, 3595 (1967)
- (51) G. DEMAZEAU, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER, J. Solid State Chem. 9, 202 (1974)

C H A P I T R E I V
A C T I V I T E C A T A L Y T I Q U E
E T
C O N D U C T I V I T E E L E C T R I Q U E

--0000000--

Dans les oxydes des métaux de transition, on observe plusieurs formes d'oxygène allant de la molécule adsorbée en surface O_2 à l'ion monoatomique O^{2-} du réseau. Le schéma suivant (1), impliquant la capture d'un électron, explique cette évolution possible :



L'état le plus stable O^{2-} correspond à l'incorporation de l'oxygène au réseau. Les formes ioniques O^- et O_2^- sont des espèces stables de surface qui interviennent dans l'oxydation des molécules simples et des oléfines (2). A chacune des étapes du schéma ci-dessus, intervient donc le solide qui cède un électron à l'espèce chimisorbée.

Des mesures de potentiel de surface, d'autre part, ont mis en évidence le rôle prépondérant de l'ion O^- dans l'oxydation totale du méthane et des oléfines sur les spinelles à base de cobalt (3). Cet ensemble de faits, joint à la connaissance approfondie des solides étudiés, nous a naturellement amenés à nous intéresser au transfert électronique dans ces oxydes.

La première partie du présent chapitre est consacrée à l'étude de la réactivité des sites catalytiques au moyen de l'oxydation totale des hydrocarbures par la méthode du microréacteur différentiel. Les mesures de conductivité électrique des différents composés étudiés font l'objet de la seconde partie.

IV.1. ACTIVITE CATALYTIQUE DES DIFFERENTS OXYDES

IV.1.1. OXYDES DE STRUCTURE SPINELLE

IV.1.1.1. Spinelle pur

Les études réalisées (4) sur l'oxyde de cobalt pur montrent nettement la contribution de la non-stoéchiométrie à l'activité catalytique. Le Tableau IX présente les résultats obtenus à partir des mêmes échantillons que ceux mentionnés dans le Tableau I.

Tableau IX

T°C	A (m ² g ⁻¹)	$\epsilon \times 10^2$	E _A (KJ mol ⁻¹)	Ai x 10 ² (moles CO ₂ h ⁻¹ m ⁻² à 440°C)
450	28	9,3	86,5	1,40
500	24,5	7,7	88,6	1,03
570	7	5,0	93,2	0,46
620	9	4,6	-	-
700	2,7	3,7	97,8	0,40

Les caractéristiques cinétiques de la réaction restent, dans tous les cas, sensiblement les mêmes : les ordres apparents par rapport à l'oxygène et au méthane sont respectivement de 0,15 et 0,9. Ainsi que nous pouvons le remarquer, la baisse de l'activité intrinsèque Ai avec l'augmentation de la température de traitement des différents échantillons est accompagnée d'un accroissement sensible de l'énergie d'activation E_A de la réaction, parallèlement il y a une diminution de la teneur en défauts dans le solide.

IV.1.12. Spinelles mixtes $\text{Co}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_4$

L'activité de ces composés dans l'oxydation totale des hydrocarbures est modifiée par l'introduction d'aluminium dans le réseau (5) (6). Pour l'oxydation du méthane, les études réalisées par BAILLY-LACRESSE et al (7) montrent que l'activité catalytique est pratiquement nulle pour $y = 0,6$. Les résultats que nous avons obtenus avec les oxydes coprécipités et imprégnés (*) sont représentés sur le graphe Fig. 19 (a) avec les valeurs correspondantes inscrites dans le Tableau X.

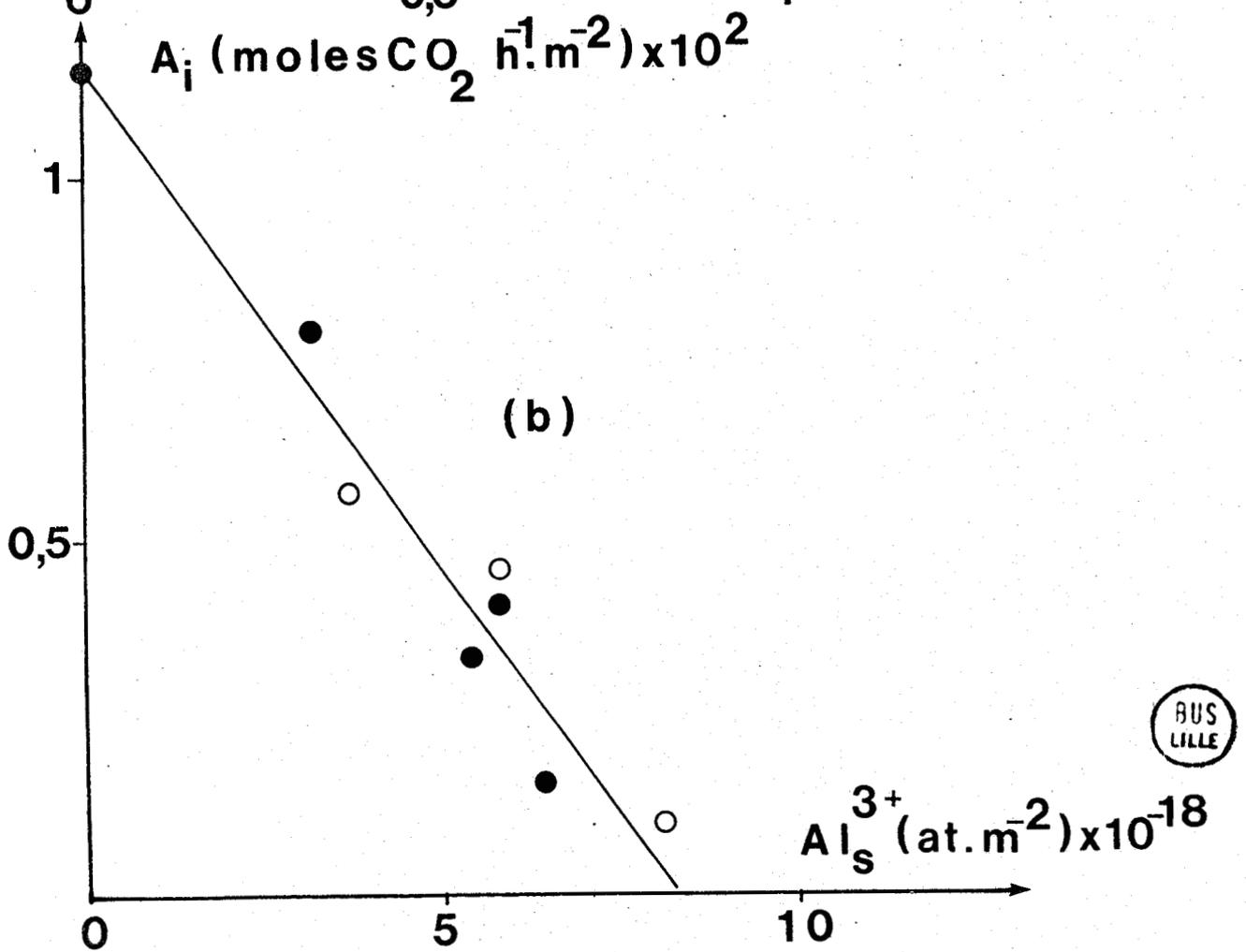
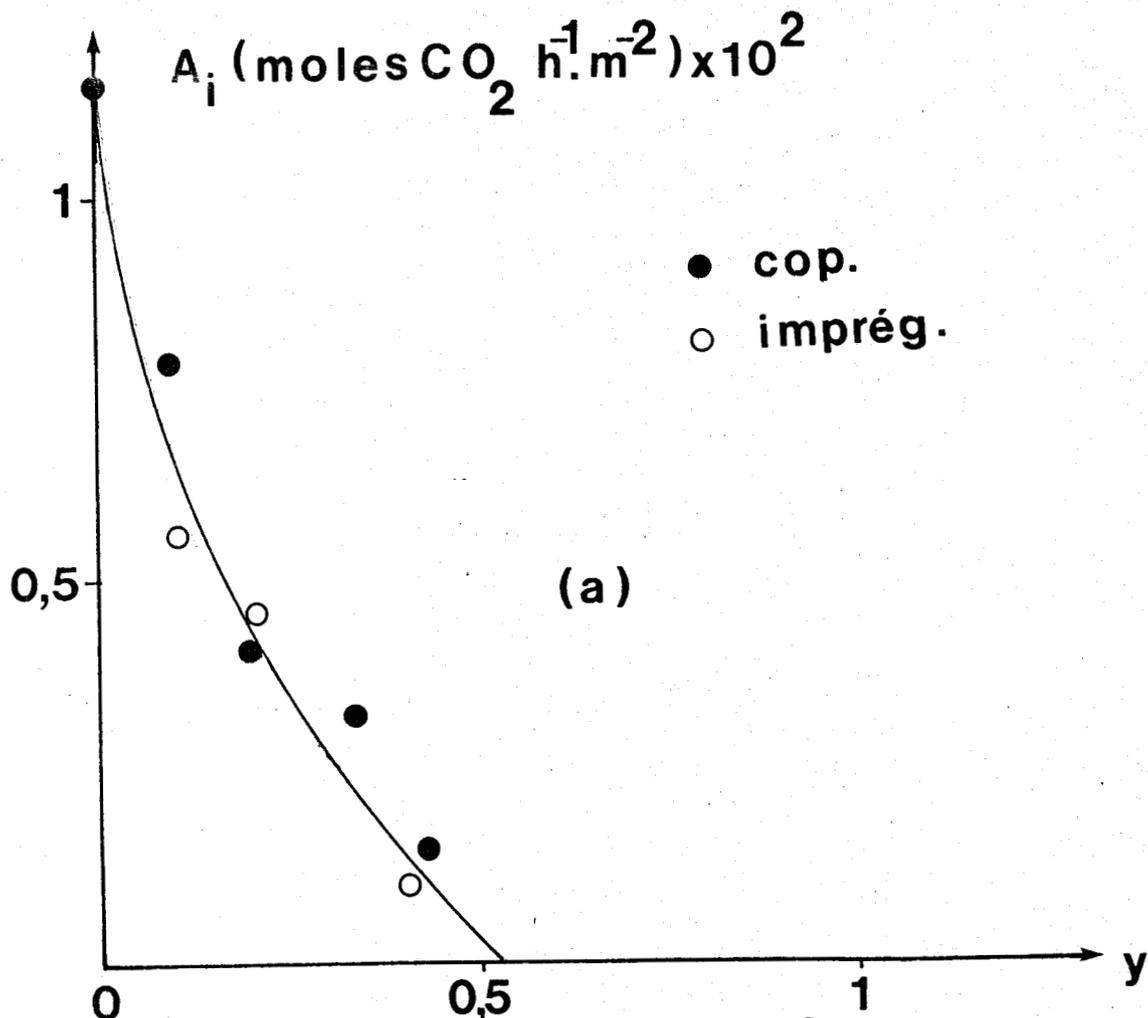


Fig. 19

Tableau X

$\frac{\% \text{ at. Al}}{\% \text{ at. Co}} \times 10^2$	y	$[Al^{3+}]_s \times 10^{-20}$ (at. g ⁻¹ d'oxyde)	A (m ² g ⁻¹)	Ai x 10 ² (moles CO ₂ h ⁻¹ m ⁻² à 440°C)	Al _s ³⁺ x 10 ⁻¹⁸ (at. m ⁻²)
1,7	0,1*	1	24,5	0,56	3,7
2,9	0,2*	1,4	id.	0,46	5,8
5,1	0,4*	2	id.	0,10	8,0
3,4	0,1	0,91	28	0,79	3,2
7,1	0,2	1,4	24,6	0,41	3,8
12,1	0,325	1,8	33,6	0,32	5,4
16,7	0,43	3,5	55,7	0,15	6,4

La non-stoéchiométrie ne peut être tenue pour responsable d'une telle évolution. En effet, la teneur en défauts d'un oxyde pur traité à 500°C est de $7,7 \cdot 10^{-2}$ (Tableau IX) comparée à la valeur de $3,8 \cdot 10^{-2}$ obtenue pour $y = 1,09$ (Tableau III), elle ne peut expliquer la baisse d'activité observée (pour $y = 1,09$ Ai = 0).

Cette diminution de l'activité, par introduction d'ion Al³⁺ dans le réseau, anormalement rapide, jointe au fait que l'aire spécifique des échantillons augmente fortement, incite à penser que l'ion étranger se trouve réparti de manière hétérogène dans l'oxyde. Le décapage ionique de la surface (I.S.S.) d'oxydes Co₃O₄ supportés par γ Al₂O₃, étude réalisée par WHEELER (8) met en évidence une concentration anormalement élevée près de la surface contrairement à ce que le mode de préparation de ces solides laissait prévoir. L'ion Al³⁺ migre donc dans les couches superficielles, l'activité catalytique de ces échantillons est également plus faible que celle d'un oxyde pur Co₃O₄ préparé dans les mêmes conditions.

Pour rendre compte de cet effet, nous postulons (9) un équilibre thermodynamique entre les cations de surface (Al_s³⁺ et Co_s³⁺) et ceux de

l'intérieur (Al_i^{3+} et Co_i^{3+}) selon :



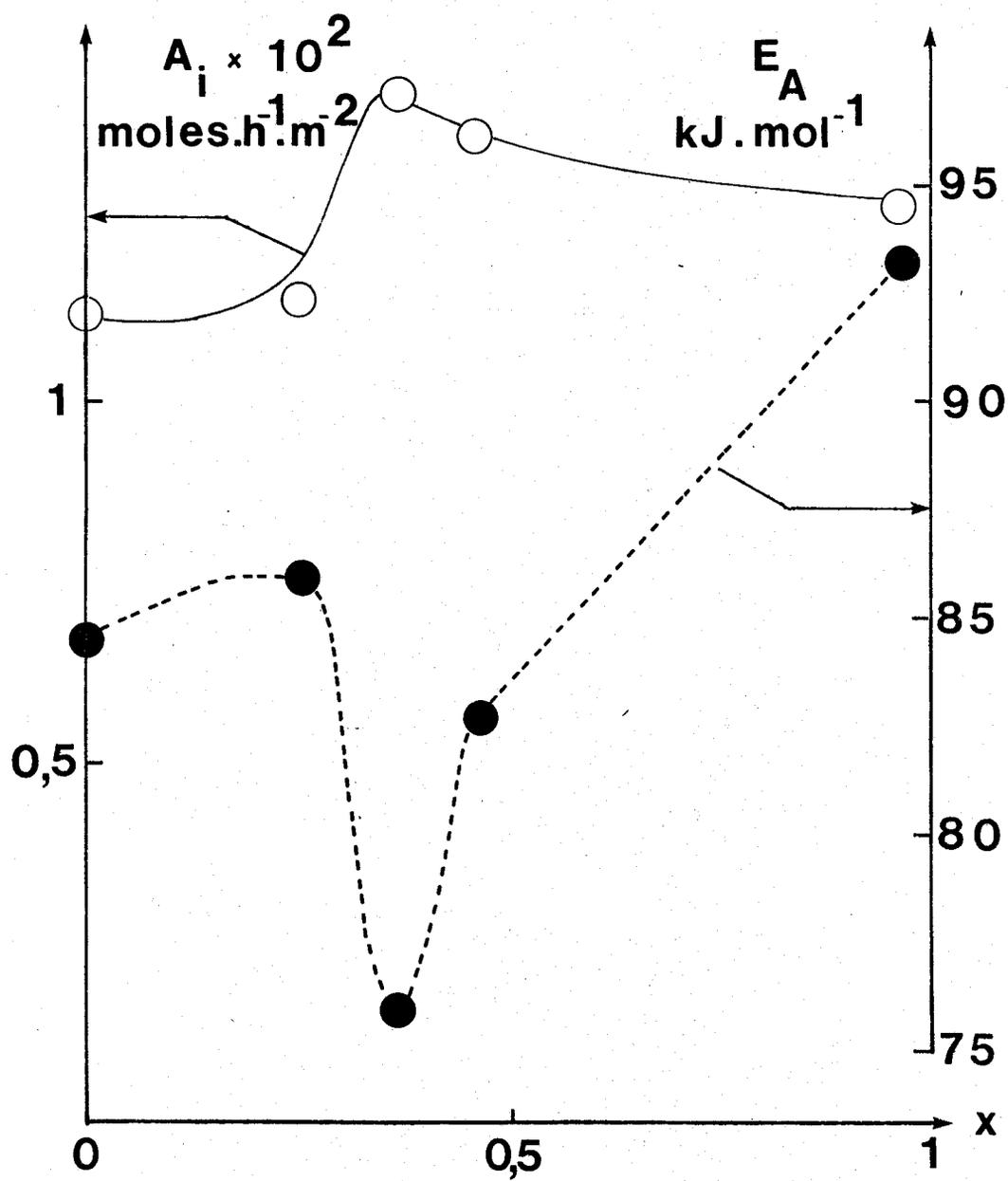
La stabilisation de l'ion Co^{III} est très grande dans un environnement octaédrique (10) (11), fait difficilement réalisé en surface, à cause des déformations et des troncatures qui l'affectent, dans ce cas. Nous pouvons calculer la concentration d'aluminium $[Al_s^{3+}]$ pour chaque composé et, également, simuler par imprégnation d'un oxyde de cobalt pur les propriétés observées pour un oxyde mixte obtenu par coprécipitation. Le Tableau X et le graphe (Fig. 19 (b)) correspond à $8,5 \cdot 10^{18}$ atome m^{-2} soit une aire équivalente de $11,7 \text{ \AA}^2$ occupée par un ion Al^{3+} . Cette mesure indirecte de l'aire d'un site Co^{III} que vient occuper l'ion Al^{3+} est de l'ordre de grandeur de celle qu'on peut calculer à partir du nombre de "cobalt octaédrique", soit sur ce solide 16 \AA^2 .

IV.1.13. Oxydes mixtes $Co_{3-x}Zn_xO_4$

Le remplacement dans le réseau de l'ion Co^{2+} par l'ion Zn^{2+} n'entraîne une modification du spectre d'activité qu'au voisinage de la teneur $x = 0,37$ (7) où l'on observe un maximum assez net (Fig. 20). En même temps, nous pouvons observer un minimum pour l'énergie d'activation E_A alors que, par ailleurs, les ordres par rapport aux réactifs restent inchangés (7). Les résultats obtenus pour ces oxydes tous traités à la même température de $500^\circ C$, sous oxygène, sont notés dans le Tableau XI.

Tableau XI

x	A ($m^2 g^{-1}$)	E_A ($KJ.mol^{-1}$)	$A_i \times 10^2$ (moles $CO_2 h^{-1} m^{-2}$ à $440^\circ C$)
0	20,2	84,4	1,13
0,255	30,5	85,9	1,14
0,37	24,5	76,0	1,43
0,46	32,8	82,6	1,37
0,96	20,4	93,5	1,27



BUS
WILL

Fig. 20

IV.1.2. OXYDES TERNAIRES La-Co-O

IV.1.21. Oxydes du type pérovskite Ln Co O₃

L'étude de ces oxydes (12) montre que tous les échantillons présentent une désactivation continue (Fig. 21) pendant une quarantaine d'heures. Cependant, une fois le palier d'activité atteint, on obtient des valeurs tout à fait reproductibles. L'activité moyenne se situe vers $3,4 \pm 1,2 \cdot 10^{-3}$ moles CO₂ h⁻¹ m⁻² quels que soient la texture et le mode de préparation. Les ordres respectifs par rapport au méthane et à l'oxygène sont encore de 0,9 et 0,15. L'énergie d'activation reste comprise entre 96 et 106 KJ mol⁻¹ valeurs tout à fait comparables à celles obtenues dans le cas des oxydes de cobalt faiblement actifs (Tableau IX). Les résultats des différentes mesures sont inscrits dans le Tableau XII.

Tableau XII

Oxyde	Préparation	T°C (préparation)	A (m ² g ⁻¹)	E _A (KJ.mol ⁻¹)	Ai x 10 ³ (moles CO ₂ h ⁻¹ m ⁻² à 440°C)
LaCoO ₃	Mélange*	950	0,8	99,6	4,0 ± 1
id.	Coprécipité	600	8,4	97,8	2,2 ± 0,6
		700	5,2	103,0	3,1 ± 0,6
NdCoO ₃	Coprécipité	700	3,8	101,3	2,2 ± 0,6
		900	0,7	101,3	4,1 ± 1
La _{0,8} Ce _{0,2} CoO ₃	Coprécipité	700	7,6	96,1	3,3 ± 0,6
La _{0,8} Sr _{0,2} CoO ₃	Mélange*	900	3,5	106,6	3,5 ± 0,6

* Les mélanges ont été préparés à partir de poudres : oxalate de lanthane (et oxalate de strontium) mélangés à des quantités stœchiométriques d'acétate de cobalt. Le broyage de l'ensemble est réalisé avant décomposition qui se fait sous air en plusieurs étapes.

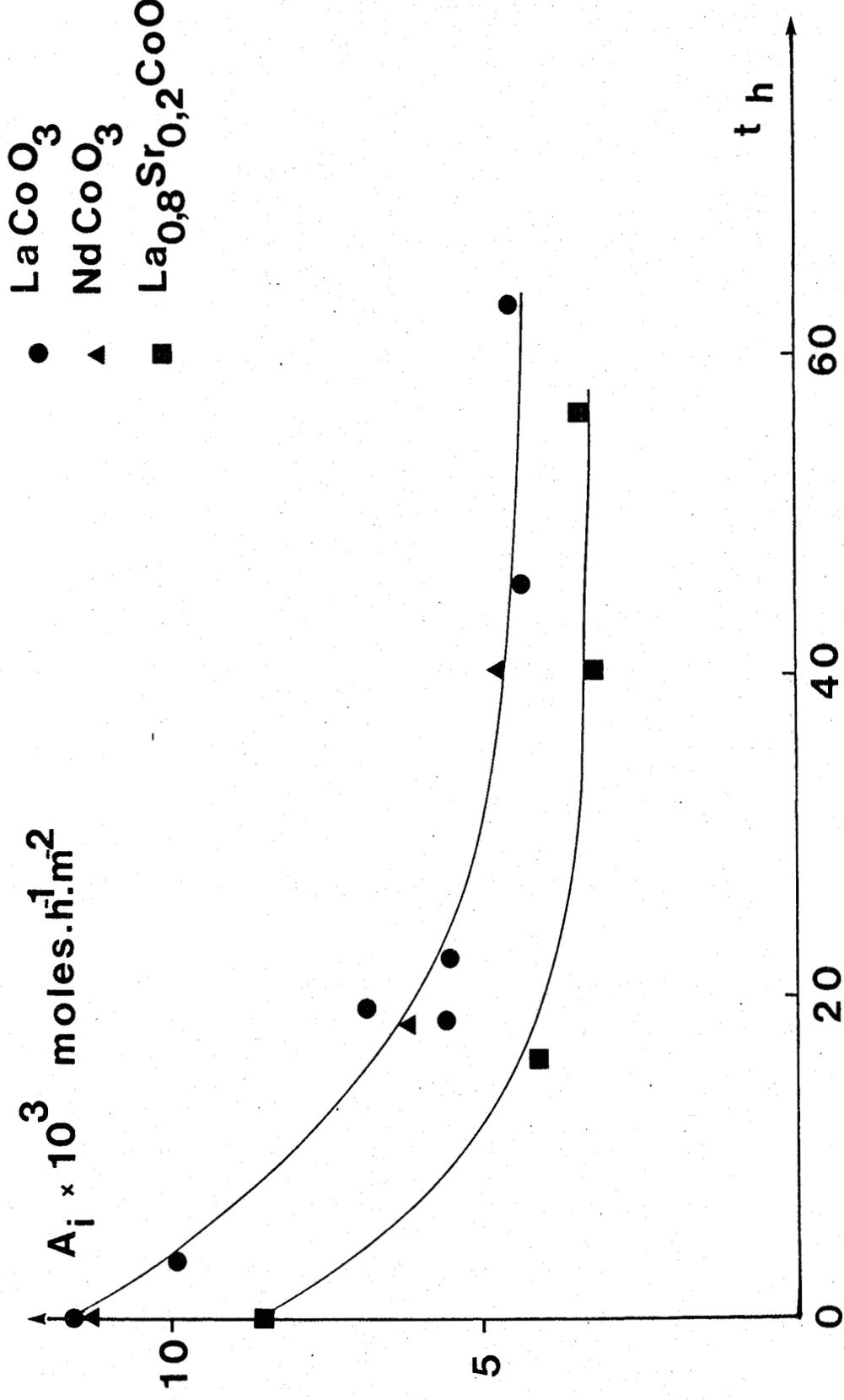


Fig. 21



Le remplacement de l'ion La^{3+} par Nd^{3+} de même que l'introduction d'ions étrangers Ce^{4+} (inducteur du passage $\text{Co (III)} \longrightarrow \text{Co (II)}$) et de Sr^{2+} ($\text{Co (III)} \longrightarrow \text{Co (IV)}$) n'amène pas de modification sensible de l'activité ni de l'énergie d'activation.

IV.1.22. Oxydes dérivés de la pérovskite, de formule $\text{LaO}(\text{LaCoO}_3)_n$

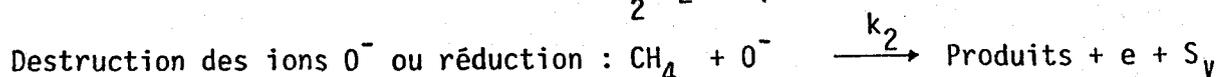
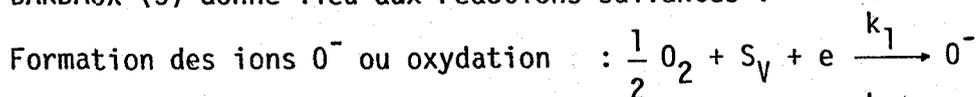
La désactivation observée précédemment ne se produit plus dans le cas des deux composés $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ et La_2CoO_4 . Les ordres par rapport aux réactifs restent identiques à ceux qu'on avait déjà vus. Les résultats sont consignés ci-dessous, en prenant comme référence un LaCoO_3 traité à la même température, sous oxygène.

	T°C	A ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	E_A (KJ.mol^{-1})	$A_i \times 10^3$ ($\text{moles CO}_2 \text{h}^{-1}\text{m}^{-2}$)
LaCoO_3	1100	$0,6 \pm 0,2$	96,1	$3,4 \pm 1$
$\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$	"	$0,6 \pm 0,2$	120,5	$3,5 \pm 0,7$
La_2CoO_4	"	$0,4 \pm 0,2$	138,0	$1 \pm 0,2$

De tous ces composés, l'oxyde La_2CoO_4 apparaît comme le moins actif, phénomène qui s'accompagne également d'une énergie d'activation E_A plus élevée. Par contre, $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ se rapprocherait de LaCoO_3 , mise à part son E_A , également plus grande.

IV.2. MECANISME DE L'OXYDATION ET EXPLICATION DES ORDRES DE REACTION OBTENUS

Dans l'oxydation du méthane, les produits de la réaction, CO_2 et H_2O , n'interviennent pas, car ils sont très faiblement adsorbés (7) (13) : les ordres par rapport à ces deux composés sont nuls. Le mécanisme fait intervenir les ions O^- , ainsi que le potentiel de surface, ce qui selon BARBAUX (3) donne lieu aux réactions suivantes :



Ce cycle oxydo-réducteur qui fait intervenir les oxygène chimisorbés procède d'un mécanisme classique de LANGMUIR-HINSHELWOOD où l'espèce O^- est associée ou non au site selon le bilan : $[S_T] = [S_V] + [O^-]$ (I)
 S_T correspond à la totalité des sites disponibles et S_V caractérise les sites vacants. Les vitesses des deux réactions s'expriment par les relations suivantes :

$$v_{ox} = k_1 p_{O_2}^{1/2} e^{(-\frac{eV}{kT})} [S_V] \quad (II)$$

et $v_{red} = k_2 p_{CH_4} [O^-] \quad (III)$

La relation (II) est déduite de l'expérience.

Nous avons également d'après (3) une relation entre le potentiel V et la teneur en ions O^- de surface selon :

$$V = a [O^-] + V_0 \quad (IV)$$

V_0 est le potentiel de surface lorsque la charge due aux ions O^- est nulle.

En considérant qu'à l'état stationnaire

$$v_{ox} = v_{red}$$

on établit conformément à BARBAUX (3) que :

$$v = \frac{k_2}{a} p_{CH_4} \left[\frac{kT}{e} \ln \frac{k_1 p_{O_2}^{1/2} [S_V]}{k_2 p_{CH_4} [O^-]} - V_0 \right]$$

Cette expression correspond bien aux résultats expérimentaux : dans les conditions opératoires de la réaction ($p_{O_2} \gg p_{CH_4}$, $V \gg V_0$), on a bien un ordre très faible par rapport à O_2 et proche de 1 par rapport à CH_4 .

IV.3. CHIMISORPTION ET IDENTIFICATION DES SITES

IV.3.1. PRELIMINAIRES

La chimisorption d'oléfines permet de dénombrer les sites catalytiques actifs. L'adsorption de butène, à température inférieure à 220°C, s'effectue de manière identique sur l'oxyde recouvert de l'espèce O_2^- ($T < 150^\circ C$) ou chauffé sous vide à 400°C (6). La part adsorbée irréversiblement (indépendante de la pression et de la température) est constante entre 20 et 220°C (au delà, on observe une réduction en profondeur du solide) et proche de $2 \cdot 10^{18}$ molécules m^{-2} : elle correspond aux sites d'adsorption. Les études réalisées avec d'autres oléfines, ont également donné les mêmes résultats (6). L'identité des valeurs obtenues pour la chimisorption d'oléfines et de la quantité d'oxygène chimisorbé sous forme O^- constatée sur le graphe (Fig. 22) montre, de façon très claire, que les sites d'adsorption des ions O^- et des oléfines sont les mêmes.

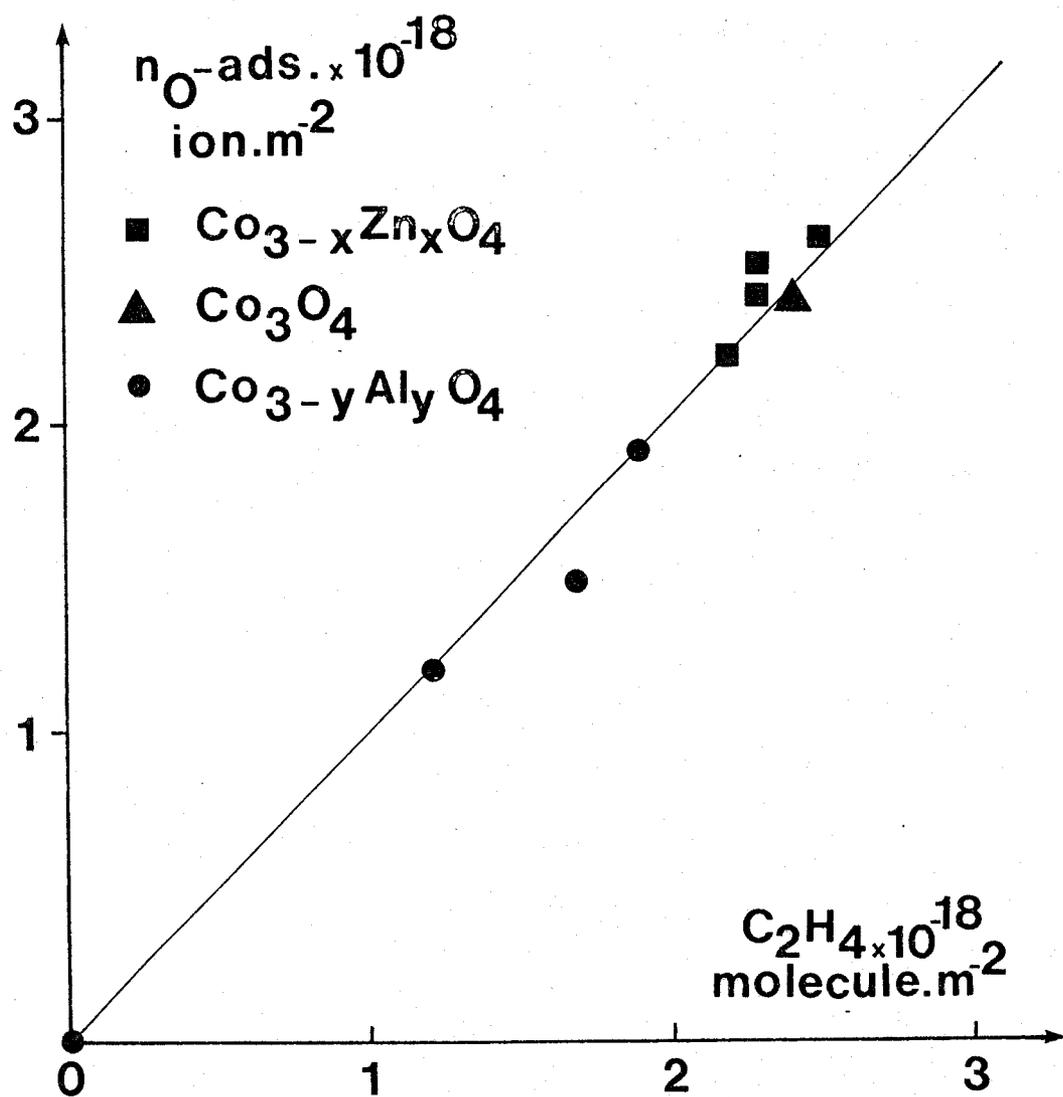
IV.3.2. RESULTATS

IV.3.21. Spinelles purs et mixtes

Le nombre de sites d'adsorption des oléfines est directement lié à l'activité catalytique comme le prouve la loi du type $A = k N$, représentée sur le graphe (Fig. 23). Dans cette représentation, on peut remarquer que seule la substitution par des ions Al^{3+} dans le réseau spinelle affecte le nombre de sites. Autrement, on retrouve les activités associées au nombre de sites groupées dans la même partie du graphe ($2,4 \cdot 10^{18}$ molécules adsorbées m^{-2}) pour le spinelle pur ainsi que pour les oxydes mixtes $Co_{3-x} Zn_x O_4$ quelle que soit la valeur de x . D'autre part, l'étalement des points expérimentaux est plus grand dans le cas des composés $Co_{3-y} Al_y O_4$. On notera, à ce propos, que $CoAl_2O_4$ est confondu avec l'origine.

IV.3.22. Oxydes ternaires La-Co-O

Ces catalyseurs présentent tous un nombre de sites moyens ($2,5 \cdot 10^{18}$ sites m^{-2}) très proche de celui des spinelles purs ou substitués par des ions Zn^{2+} . Cependant, leur activité de $3,4 \cdot 10^{-3}$ moles $CO_2 h^{-1} m^{-2}$ reste comparable à celle d'un oxyde pur Co_3O_4 à faible teneur en défauts.



BUS
LILLE

Fig. 22

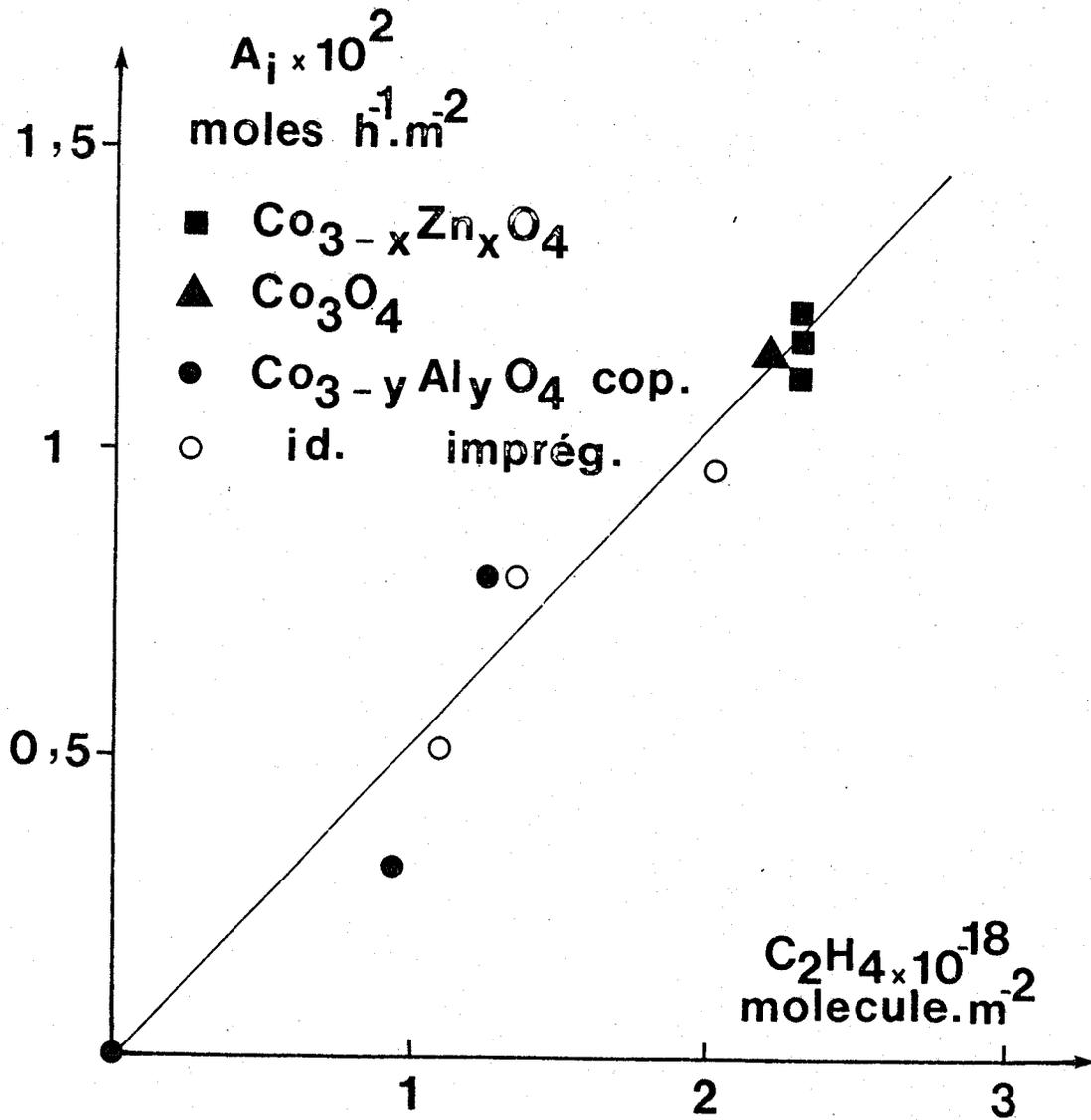


Fig. 23

Le tableau XIII présente le nombre de sites des divers échantillons étudiés avec les caractéristiques de préparation et de température de recuit.

Tableau XIII

Oxyde	Préparation	T°C	A (m ² g ⁻¹)	N x 10 ⁻¹⁸ (sites m ⁻²)
LaCoO ₃	Coprécipités	700	5,2	2,1
	"	900	1,4	2,7
	Triéthylamine	1100	0,6	2,6
NdCoO ₃	Coprécipités	600	9,7	2,5
	"	900	0,8	3,1
La _{0,8} Sr _{0,2} CoO ₃	Coprécipité	900	5,2	2,3
La ₂ CoO ₄	Triéthylamine	1100	0,4	2,5

Le dosage du nombre de sites est impossible à effectuer dans le cas du composé La₄Co₃O₁₀ : il perd son oxygène très facilement comme les études thermogravimétriques le prouvent (Fig. 9), même à très basse température, ce qui rend également délicate la mesure de son aire spécifique. Le nombre de sites obtenus pour LaCoO₃ est tout à fait comparable aux valeurs de 1,9 10¹⁸ sites m⁻² obtenues par PETUNCHI et al. (14) en hydrogénant de l'éthylène sur cet oxyde mais plus faible cependant que le chiffre fourni par ICHIMURA et al. (15) dans l'hydrogénolyse d'hydrocarbures : 4 10¹⁸ sites m⁻². En l'absence de données de la littérature sur les autres composés, nous ne pouvons que constater la similitude de comportement.

Des considérations cristallographiques simples, dans le cas de solides isotropes (Co₃O₄ et LaCoO₃) permettent de calculer une concentration d'ions "Co octaédriques" m⁻².

En effet, la substitution d'ions Al^{3+} dans le réseau permet, ainsi que nous l'avons précédemment vu, d'attribuer à un site Co (III) une aire voisine de 12 \AA^2 . En se servant des résultats récemment obtenus par BEAUFILS et al. (16) sur Co_3O_4 , pour qui ce solide est essentiellement représenté en surface par les faces [110] et [111], avec les poids respectifs de 0,29 et 0,71, nous obtenons une valeur moyenne de $6 \cdot 10^{18}$ "Co octaédriques" m^{-2} soit une aire de 16 \AA^2 pour un "Co octaédrique". En appliquant le même raisonnement pour $LaCoO_3$, avec une même contribution des faces [100], [110] et [111], nous arrivons à une valeur de $5,2 \cdot 10^{18}$ "Co octaédrique" m^{-2} soit une aire de 19 \AA^2 . Dans le cas de ce solide, le nombre d'ions Co^{3+} accessibles de surface doit être réduit par l'existence d'un fait expérimental bien connu : $LaCoO_3$ présente une concentration élevée d'ions OH^- m^{-2} qui va de $12 \cdot 10^{18}$ à $25^\circ C$ à $0,6 \cdot 10^{18}$ à $500^\circ C$ selon CRESPIE et HALL (17). Comme les quantités chimisorbées (O^- ou oléfines $\approx 2 \cdot 10^{18}$ molécules m^{-2}) restent toujours plus faibles que le nombre d'ions "Co octaédriques" et correspondent, de ce fait, à une aire du site plus grande (de l'ordre de 50 \AA^2), ceci sous entend l'association, dans ce cas, de plusieurs ions Co (III) et d'un ion O^- pour constituer ce site catalytique dont la géométrie reste encore inconnue. Une telle approche reste cependant grossière et doit être tempérée par le fait que, d'une part, l'environnement des ions Co (III) de surface n'est pas rigoureusement octaédrique et, d'autre part, qu'il est difficile, dans un tel modèle ponctuel, d'intégrer les défauts (de métal pour Co_3O_4 et d'oxygène pour $LaCoO_3$).

IV.3.3. CONCLUSION

Tous les oxydes étudiés présentent un comportement analogue vis à vis de l'oxydation totale du méthane : les ordres partiels de la réaction et l'activité sont très voisins. L'explication de ce fait réside dans le mécanisme réactionnel qui procède de l'activation de l'oxygène chimisorbé sous forme O^- et de son association avec des ions "Co octaédriques" de surface dont la concentration est également proche pour des composés structuralement et texturalement aussi différents que Co_3O_4 et $LaCoO_3$. L'approche de la constitution du site catalytique étant ainsi réalisée, il est intéressant de voir les incidences des propriétés électroniques, au moyen des mesures de conductivité effectuées sur ces composés, sur

la qualité du site.

IV.4. CONDUCTIVITE ELECTRIQUE

IV.4.1. SPINELLE PUR

IV.4.11. Influence de la pression partielle d'oxygène

Lorsque le solide est chauffé ($40^{\circ}\text{C h}^{-1}$), pour la première fois, on observe d'abord (Fig. 24) une augmentation rapide (courbe (A)) de la conductivité vers 200 à 300°C . A partir de ce domaine de température, la croissance de la conductivité devient plus faible mais régulière jusqu'à 400°C où le solide est maintenu sous courant gazeux pendant une quinzaine d'heures. Quand la température est alors abaissée (courbe (C)), les variations de la conductivité sont plus faibles. En substituant de l'azote R ($p_{\text{O}_2} = 10^{-5}$ atm.) à l'oxygène, les courbes (B) et (D) sont décalées des précédentes. La diminution de la conductivité avec l'abaissement de la teneur en oxygène des gaz est bien caractéristique d'un semiconducteur de type p par oxydation. Les énergies d'activation sont calculées à partir des pentes des courbes de (C) et (D) en les assimilant à des droites, en première approximation. Les valeurs obtenues sont comprises entre 0,1 et 0,2 e V et dépendent fortement de la température de traitement de l'oxyde comme nous le verrons après.

La nécessité du cycle de chauffage s'explique par l'existence, à la surface de l'oxyde, d'impuretés, qui peuvent perturber les mesures. En particulier, au départ (courbes (A) et (B)), on remarque la présence d'eau, détectée à l'humidimètre. La surface est ainsi nettoyée à 400°C , sous oxygène, et l'équilibre avec la phase gaz est alors réalisé.

IV.4.12. Influence d'un mélange réducteur

Sur un oxyde stabilisé, ramené à la température de 100°C , on introduit un mélange réducteur. On observe, alors, une chute brutale de la conductivité telle qu'on tend vers la limite de sensibilité de l'appareillage ($10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Une chute comparable de la conductivité est également observé si l'on introduit des traces d'eau dans le circuit. Le retour à la conductivité initiale est obtenue par chauffage sous oxygène à température supérieure à 250°C .

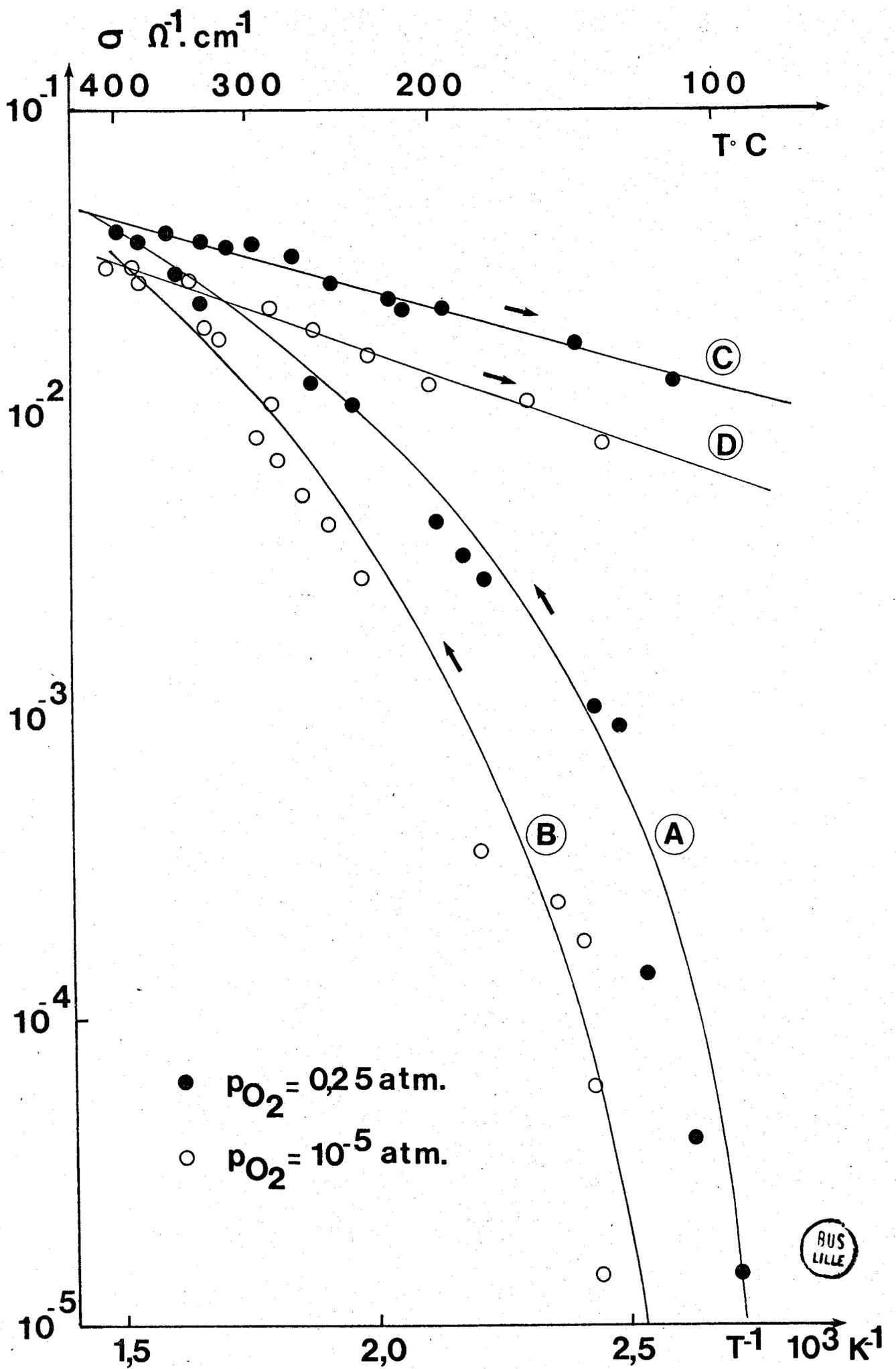
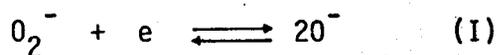


Fig. 24

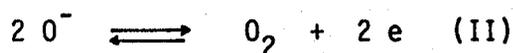
IV.4.13. Discussion

En réalité, quand on analyse de près le comportement du solide après stabilisation à 400°C et qu'au lieu de tracer le graphe classique $\log \sigma = f(T^{-1})$ on porte $\sigma = f(T^\circ\text{C})$ (Fig. 25), on s'aperçoit que la courbe obtenue présente une forme en S analogue à la représentation obtenue pour $V = f(T^\circ\text{C})$ tracée (Fig. 26). L'évolution du potentiel de surface est attribuée à l'équilibre d'interconversion (16) :

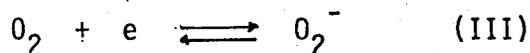


Cette réaction se produit dans le domaine de température allant de 150 à 300°C.

Au delà, l'équilibre mis en cause est :



Avant 150°C, nous nous trouvons dans le domaine des O_2^- produits par la réaction :



Dans la Fig. 25, nous remarquons que l'allure en S, dont nous parlions, est conservée pour tous les échantillons, compte tenu de l'échelle, même pour ceux qui possèdent une aire spécifique plus faible (par exemple à $T = 800^\circ\text{C}$ $A = 1,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Ils présentent tous, en effet, la particularité d'avoir la même concentration en O^- de surface (voir Tableau XIV). Cette analogie du comportement entre potentiel de surface et conductivité, nous amène à comparer les résultats obtenus par ces deux techniques sur un même échantillon d'oxyde pur traité à 500°C dans les états suivants :

P_{O_2} (atm)	$T^\circ\text{C}$	V (volts)	$\sigma \times 10^2$ ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
1	400	1,2	1,6
10^{-5}	"	0,9	1,13
1	100	0,6	0,73
$\text{pH}_2 = 5 \cdot 10^{-2}$ et 0,23	"	0	10^{-5}

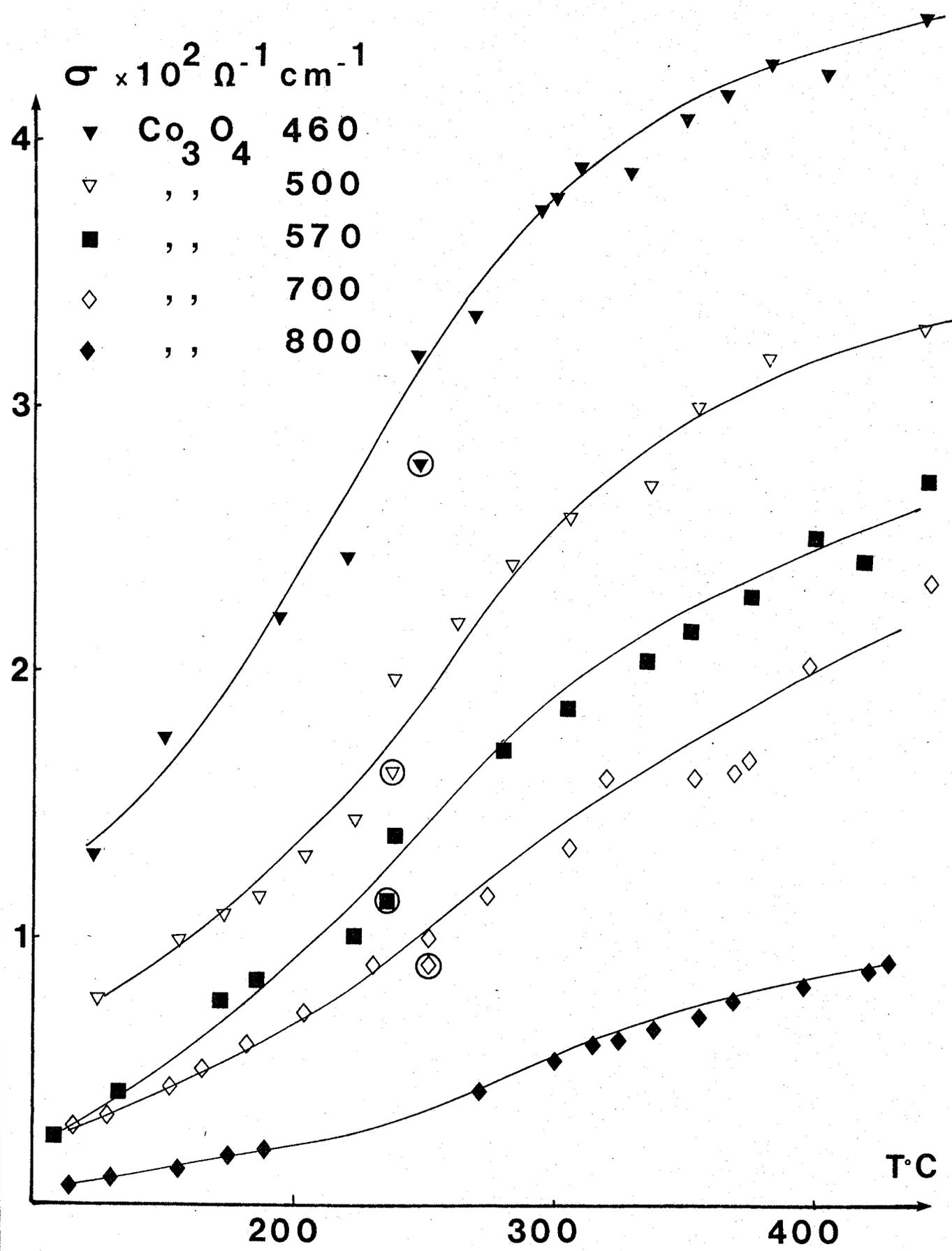


Fig. 25

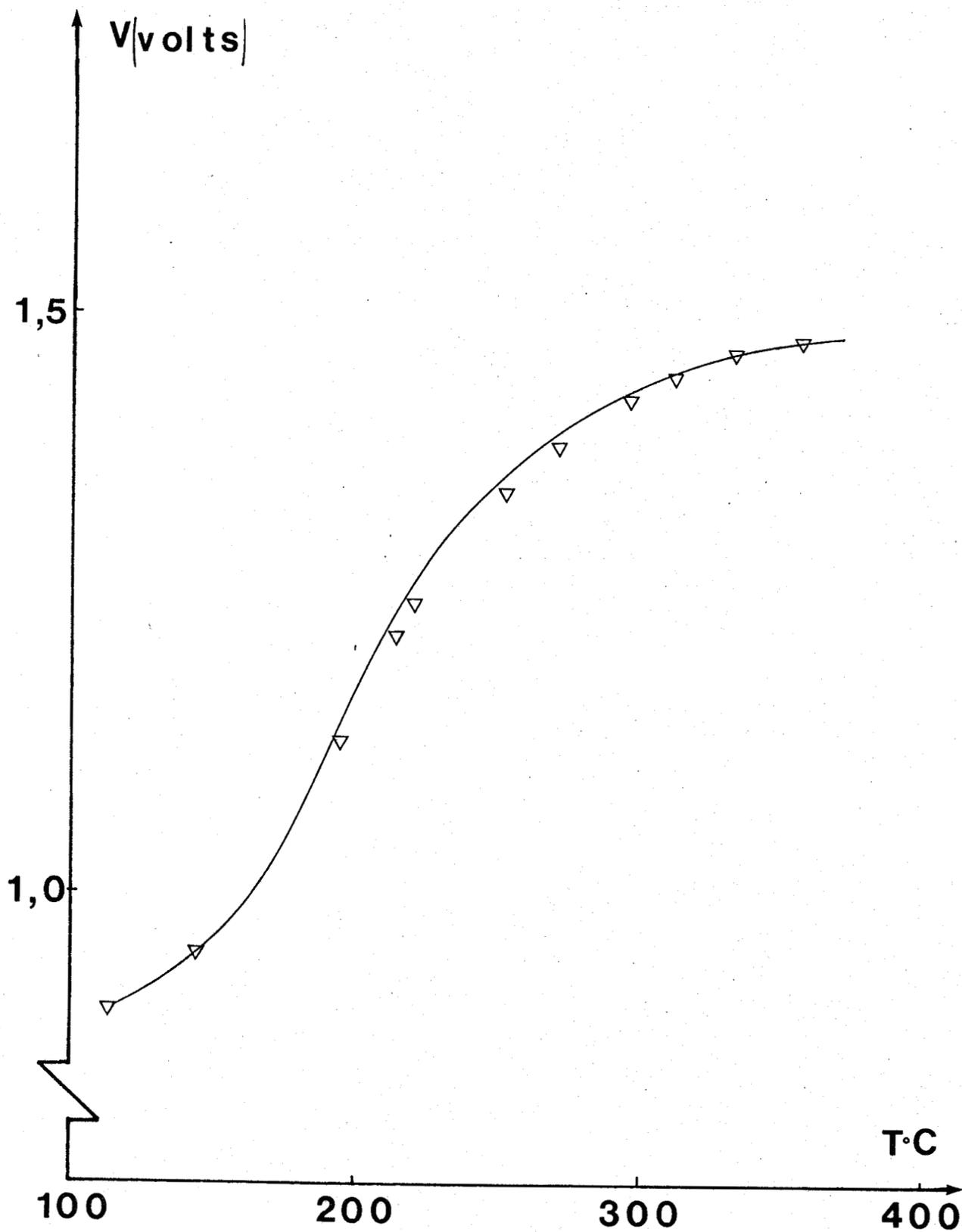


Fig. 26

Nous avons tracé un graphe $V = f(\sigma)$ sur la fig. 27 : les points y sont sensiblement alignés. Or les résultats précédemment obtenus par BARBAUX et al (3) sur l'oxyde de cobalt ont montré que $V = a[O^-] + V_0$.

L'oxygène chimisorbé contribue donc aux phénomènes de transport dans ce type d'oxyde.

L'existence de défauts ϵ dans le volume joue également un rôle ainsi qu'on peut le remarquer dans la Fig. 25 puisque c'est le seul terme qui évolue si on compare un solide préparé à 460°C avec celui qui est recuit à 700°C ainsi que le montrent également les résultats du Tableau XIV.

Tableau XIV

T°C	$\epsilon \times 10^2$	$[O^-] \times 10^{-18}$ (ion m ⁻²)	Ec (eV)	$\sigma \times 10^2$ ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
450	9,3	2,3	0,078	4,45
500	7,7	2,1	0,11	3,35
570	5,0	"	0,13	2,76
620	4,6	2,4	0,15	3,30
700	3,7	1,7	0,24	2,30

Les mesures du potentiel n'ont pas été réalisées sur tous les échantillons, mais, la concentration en O^- de surface restant sensiblement constante dans tous les cas, V ne devrait pas être différent de la valeur obtenue pour l'oxyde traité à 500°C. Dans ce tableau, nous notons que la conductivité du solide augmente parallèlement à la teneur en défauts et est, en même temps, accompagnée d'une décroissance de l'énergie de conduction E_c correspondante.

La conductivité de l'intérieur du grain ajoute une contribution

▽ T = 400 °C p_{O₂} = 1 atm

■ , , , , = 10⁻⁵ , ,

□ T = 100 °C , , = 1 , ,

● , , p_{H₂} = 5 · 10⁻² , ,

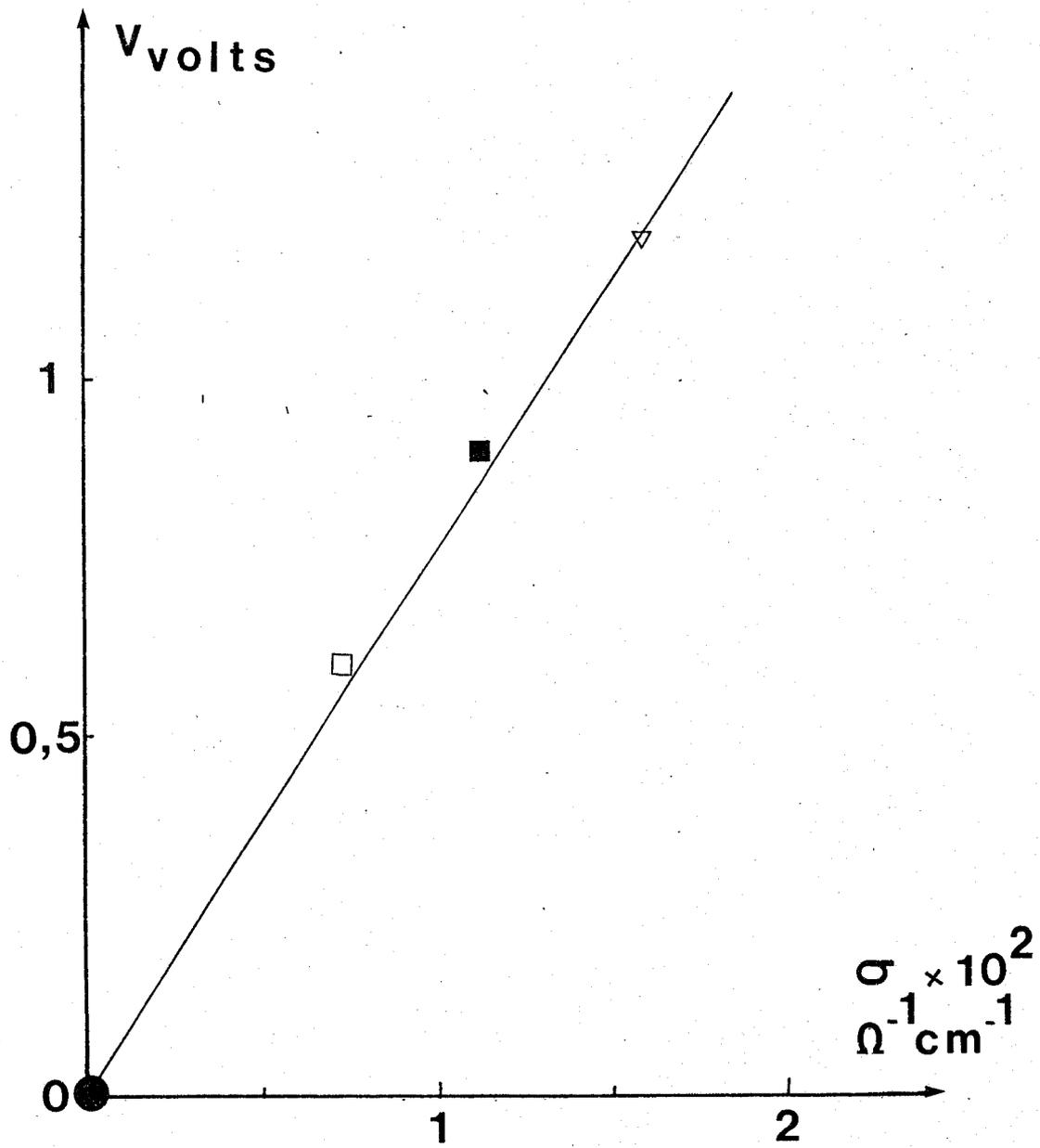
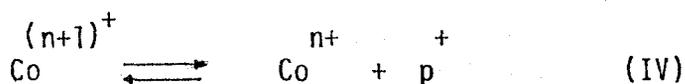


Fig. 27

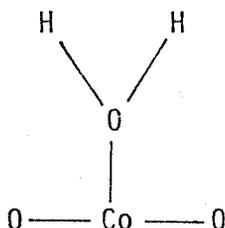
qu'il est difficile d'estimer. En effet, pour mesurer la conductivité avec la technique utilisée (chap. I), on assimile le solide à un conducteur massique d'épaisseur l (fait qui s'est avéré reproductible pour plusieurs échantillons d'une même préparation traités à une même température). Ici, nous sommes en présence d'oxydes traités à des températures croissantes, ce qui entraîne une augmentation du diamètre moyen des grains (18) d'où, à même tassement, une masse volumique apparente qui peut varier largement du spécimen traité à 450°C à celui traité à 700°C . Il est difficile, dans ces conditions, de se baser sur la valeur de la conductivité pour quantifier l'effet des défauts et ce, d'autant plus, que nous sommes dans l'ignorance du gradient de leur concentration (existant nécessairement entre la surface et l'intérieur du grain). La variation de l'énergie d'activation de conduction est certainement plus significative.

Lorsque le solide a été stabilisé à 400°C , la descente en température jusqu'à 100°C et le retour à la température de stabilisation s'effectuent sans aucune variation de masse (3) : il n'y a donc pas d'échange d'oxygène entre le solide et la phase gaz qui l'entoure, seulement interconversion des espèces adsorbées selon le mécanisme de la réaction (I). La chimisorption d'oxygène induisant l'existence d'ions Co^{n+1} minoritaires dans la population des ions Co^{n+} , l'échange du trou se fera selon le mécanisme :



Dans ce mode d'écriture, nous ne présumons en rien du degré d'oxydation des ions concernés par l'échange de la charge p^+ . En effet, ainsi que nous l'avons écrit, au chapitre III, nous ne pouvons localiser les défauts et la charge p^+ peut être échangé entre le couple Co^{2+} , Co^{3+} en site tétraédrique ou Co^{III} , Co^{IV} en site octaédrique. L'échange reste, dans ce cas, limité à deux ions différent d'une unité, quant aux degrés d'oxydation, qui sont localisés dans des sites cristallographiques équivalents conformément au modèle de VERWEY (19). Mais il peut être, également, uniquement un phénomène de surface et, alors, la notion de site cristallographique n'a plus grande signification : un Co^{3+} a toujours un ion Co^{2+} comme plus proche voisin.

L'introduction d'un mélange réducteur ou de traces d'eau explique la chute de la conductivité, à la fois par un blocage des espèces O_2^- ou O^- mais également par celui des ions Co^{n+} . En effet, les études par Infra-rouge de GOODSEL (20) sur les espèces fixées par l'oxyde de cobalt, lors de l'oxydation catalytique des oléfines, mettent en évidence l'existence d'un complexe :



responsable des bandes à 1155 et 1112 cm^{-1} , l'adsorption étant non dissociative. L'énergie d'activation de conduction est complexe car elle inclut les contributions possibles des différentes réactions (I) à (IV). Les énergies des étapes (I) (II) et (III) sont fortement tributaires du degré de recouvrement de la surface en espèces chargées (21). Les mesures de la conductivité ont été réalisées à recouvrement maximal et la teneur en espèces O_2^- et O^- est identique pour tous les échantillons, les écarts observés de l'énergie d'activation de 0,078 et à 0,24 eV sont donc liés aux concentrations de défauts présents dans ces différents composés. L'énergie correspondant à la mobilité du trou dépend bien de la probabilité de trouver un couple $Co^{(n+1)+}/Co^{n+}$ proches voisins, cette condition est évidemment facilitée dans le cas d'une non-stoéchiométrie élevée.

IV.4.2. SPINELLES MIXTES

IV.4.21. Oxydes du type $Co_{3-y}Al_yO_4$

La conductivité diminue avec l'augmentation de la teneur en Al^{3+} et inversement l' E_c augmente (Tableau XV et Fig. 28). L'évolution observée suit également la concentration en O^- dans ces solides. L'existence d'alumine, présente en surface comme l'attestent les aires spécifiques croissantes avec y , amène également une contribution non négligeable à la diminution de la conductivité des différents oxydes.

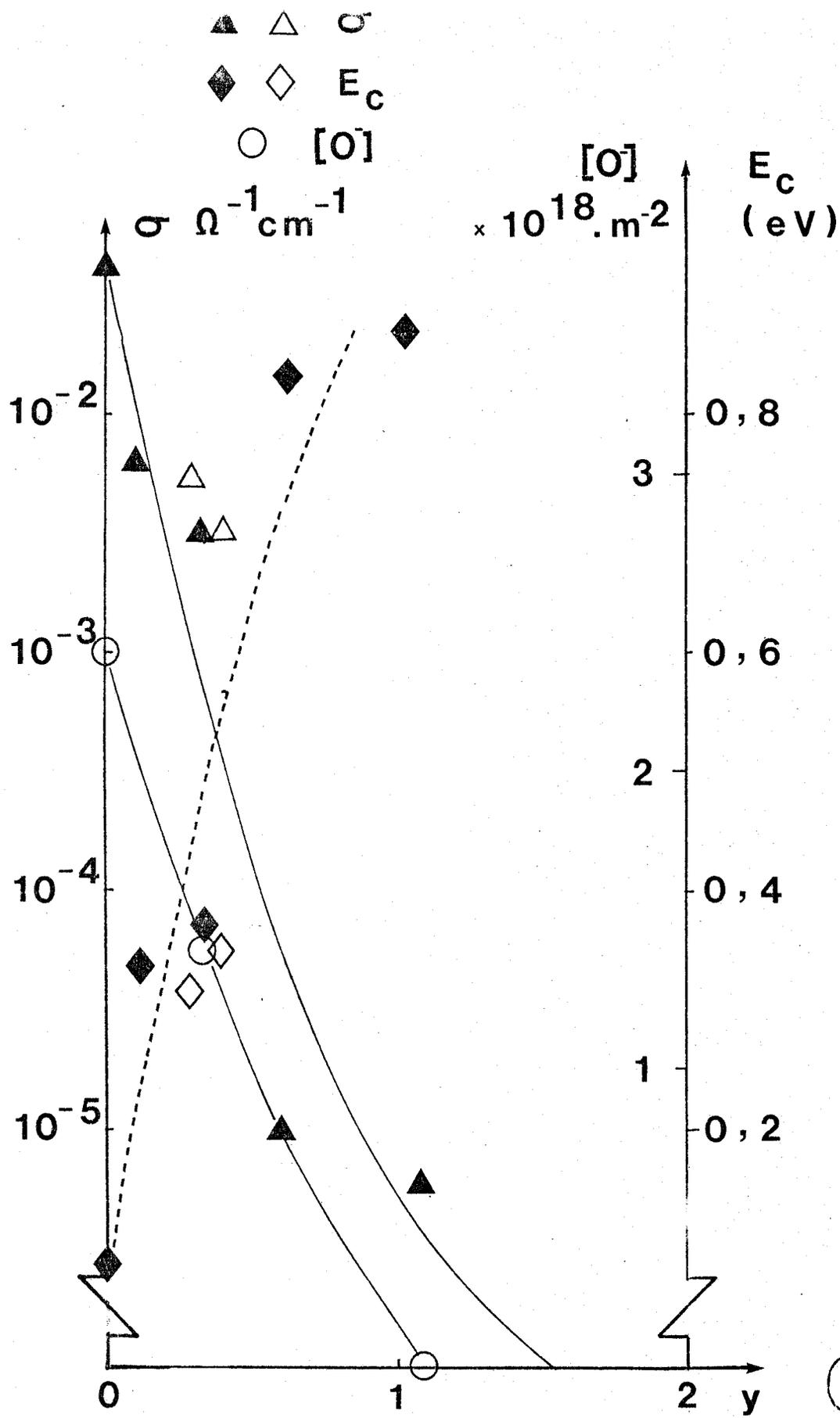


Fig. 28

Tableau XV

y	$\epsilon \times 10^2$	$[O^-] \times 10^{-18}$ (ion m ⁻²)	Ec 5eV)	σ_{441} ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
0	9,0	2,4	0,08	$4,0 \cdot 10^{-2}$
0,1	-	-	0,34	$6,2 \cdot 10^{-3}$
0,325	3,4	1,4	0,37	3,1 "
0,6	-	-	0,85	$1,0 \cdot 10^{-5}$
1,09	3,8	0	0,87	$6,0 \cdot 10^{-6}$
0,29*	-	-	0,29	$5,0 \cdot 10^{-3}$
0,40*	-	-	0,35	3,6

IV.4.22. Oxydes de formule générale $\text{Co}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$

Les résultats sont reportés dans le Tableau XVI et sur la Fig. 29

Tableau XVI

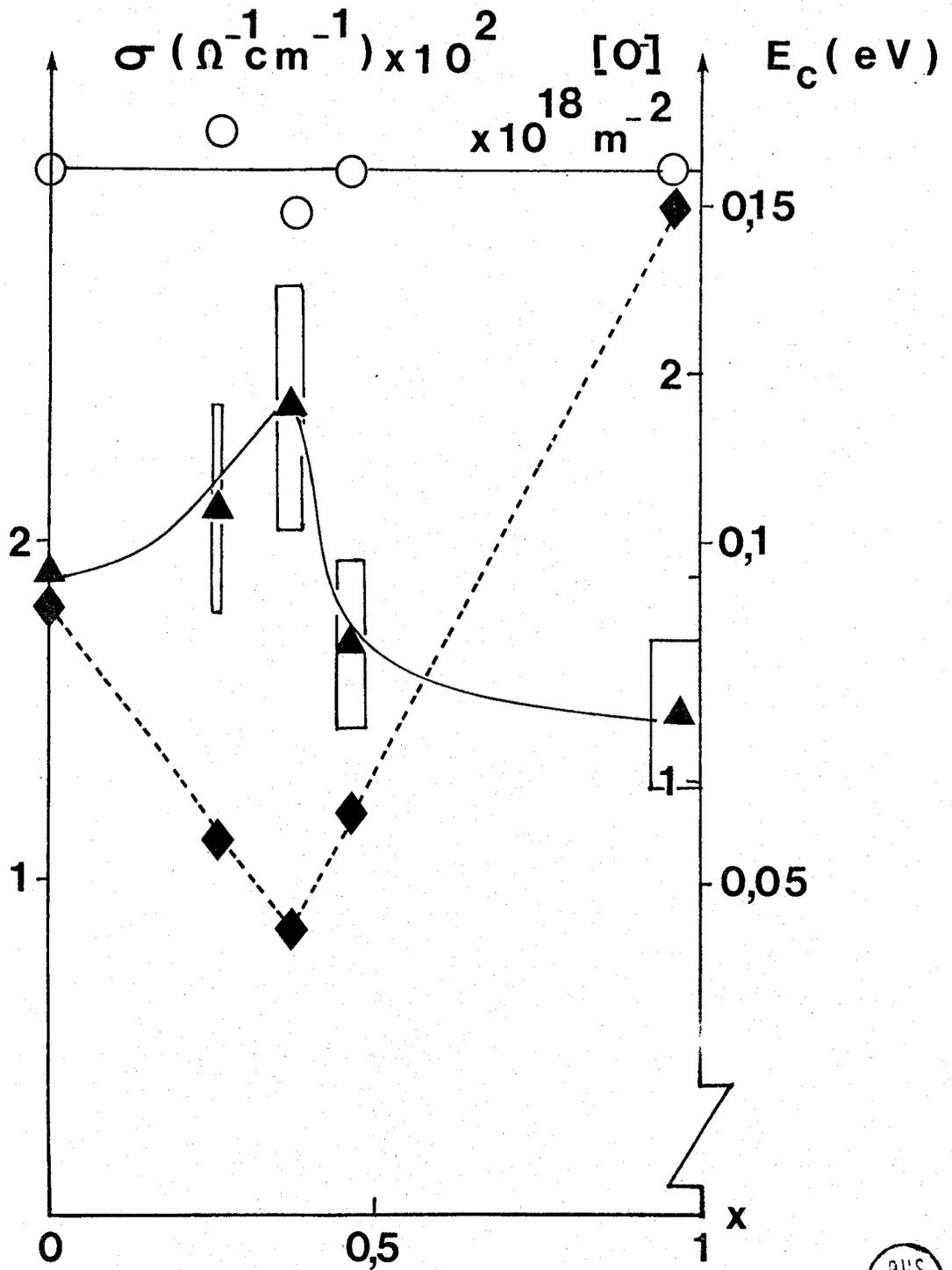
x	$\epsilon \times 10^2$	$[O^-] \times 10^{-18}$ (ion m ⁻²)	Ec (eV)	$\sigma_{441} \times 10^2$ ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
0	7,0	2,4	0,09	1,9
0,255	5,7	2,6	0,056	2,1
0,37	3,7	2,4	0,043	2,4
0,46	0,8	2,5	0,060	1,7
0,96	2,2	2,5	0,15	1,5



▲ σ

◆ E_c

○ [O]



RIIS
LILLE

Fig. 29

L'ensemble de ces faits expérimentaux montre une tendance (Fig. 29) à l'obtention d'un maximum de conductivité pour $x = 0,37$ pendant que l'énergie E_c passe par un minimum en ce point. Nous observons, en même temps, une tendance à la diminution du nombre de défauts cependant la concentration en O^- de surface reste inchangée quelle que soit la valeur de x .

IV.4.23. Conclusion

Les résultats obtenus sur les spinelles mixtes $Co_{3-y}Al_yO_4$ confirment la contribution de la concentration en espèces chargées de surface O_2^- et O^- à la conductivité des échantillons. Dans le cas des spinelles $Co_{3-x}Zn_xO_4$, par contre, les variations de la conductivité et de l'énergie d'activation qui y est attachée ne peuvent s'expliquer ni par une variation de la concentration superficielle en espèces O_2^- et O^- ni par une modification du nombre de défauts.

IV.4.3. CONDUCTIVITE DES OXYDES DU TYPE La-Co-O

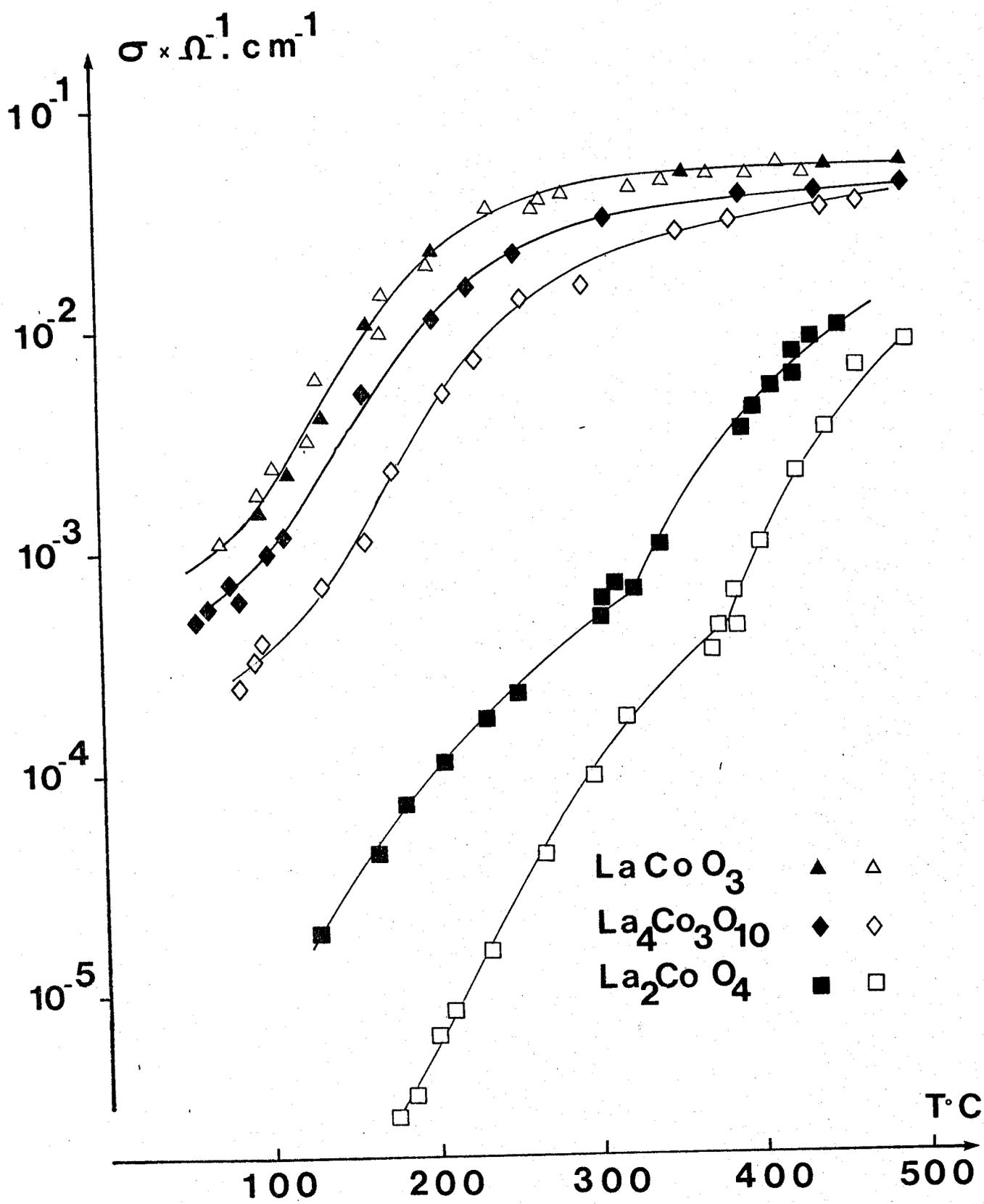
IV.4.31. Résultats

Sur la Fig. 30 sont représentés les résultats obtenus en traçant, comme précédemment, un graphe $\sigma = f(T^\circ C)$. Il met bien en évidence la continuité qui existe avec les spinelles. Il y a, cependant, une différence notable quant à l'étendue des variations de la conductivité dans le cas de ces oxydes par rapport aux spinelles : elle concerne, en effet, deux ou trois unités logarithmiques.

Plusieurs points doivent être notés à l'observation de cette figure :

- La conductivité des cobaltites est tributaire de la pression partielle d'oxygène (symboles vides $p_{O_2} = 5 \cdot 10^{-6}$ atm et symboles pleins $p_{O_2} = 1$ atm) à l'exception de $LaCoO_3$.

- Les conductivités du $LaCoO_3$ et $La_4Co_3O_{10}$ sont voisines dans toute l'étendue de la gamme des mesures choisies. Dans les deux cas, la conductivité augmente nettement à partir de $100^\circ C$ et tend ensuite vers une limite à partir de $300^\circ C$. Un tel comportement est encore tout à fait proche de celui observé dans le cas des spinelles.



BUS LILLE

Fig. 30

- La conductivité du composé La_2CoO_4 présente une discontinuité dans le domaine de température proche de 300°C où la modification du paramètre c est observée par ailleurs (22).

IV.4.32. Discussion

L'analogie du comportement électrique de ces composés avec celui des spinelles est à rapprocher des activités catalytiques qui sont également fort proches dans ces deux groupes d'oxydes. Deux faits, cependant, les différencient :

- La conductivité du composé LaCoO_3 est indépendante de la pression partielle d'oxygène ; les valeurs mesurées sous oxygène ($p_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$) et azote ($p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ atm}$) sont rigoureusement les mêmes.

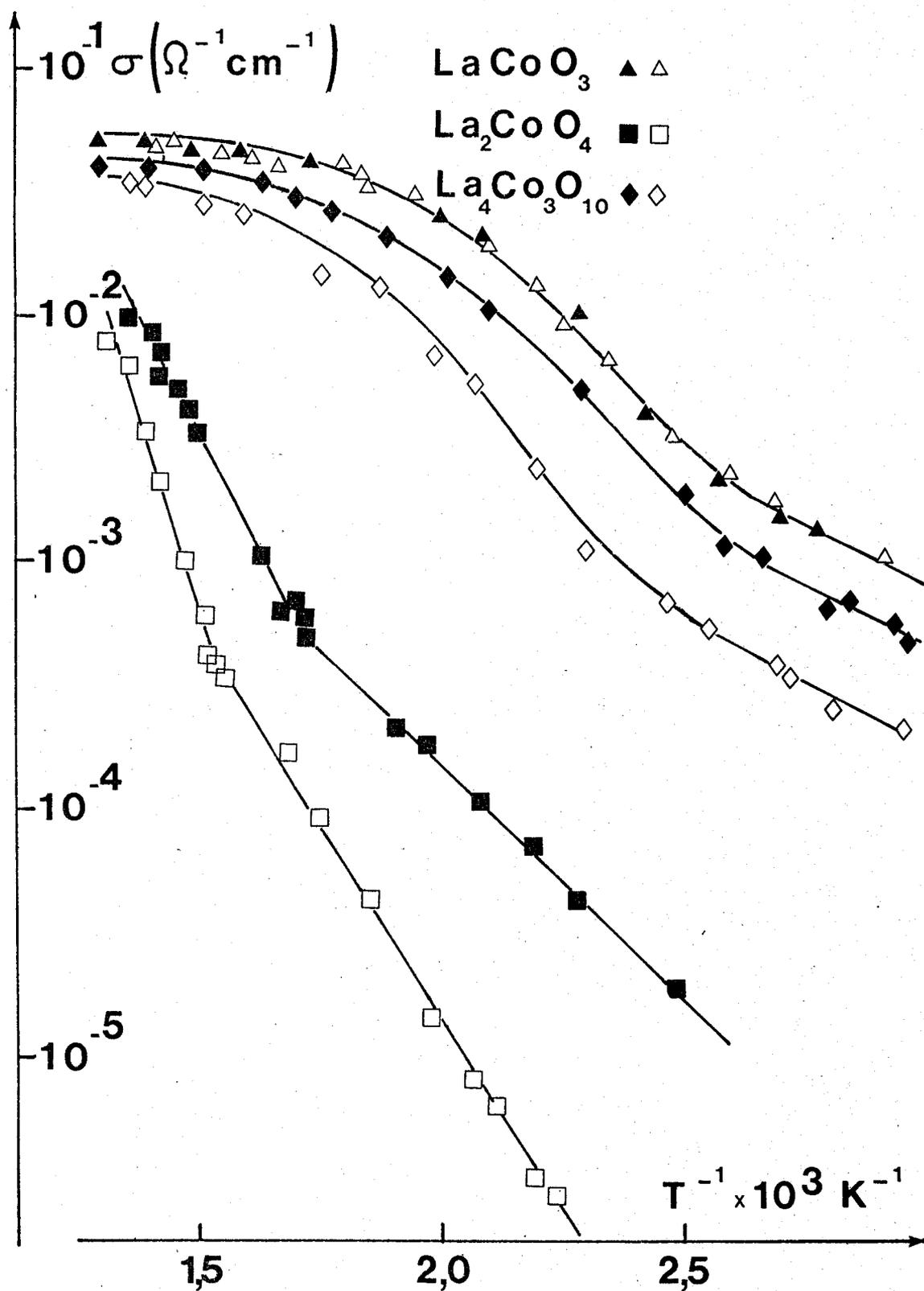
Dans ce cas, la conductivité n'est donc pas limitée par la concentration en oxygène O_2^- ou O^- superficiel comme c'était le cas pour les spinelles.

- La conductivité des composés La_2CoO_4 et $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$, par contre, est tributaire de la pression partielle d'oxygène. Ce phénomène n'est pas seulement lié à la surface mais, ainsi que nous l'avons précédemment vu (Chap. I), également à la modification de la composition interne du solide.

GOODENOUGH (23) a proposé une interprétation des mesures de conductivité pour LaCoO_3 qui fait intervenir les ions cobalt octaédriques à spin fort. Dans cette optique, si nous traçons les graphes classiques $\text{Log } \sigma = f(T^{-1})$ (Fig. 31), nous observons l'alignement des points représentatifs de 300 à 400 K pour LaCoO_3 et $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$: l'énergie d'activation calculée E_c est de 0,2 eV pour les deux échantillons. L'augmentation de la conductivité à partir de 400 K correspond à l'apparition du plateau sur les courbes $x_M^{-1} = f(T)$ (Fig. 11-12 et 13) dû à la transition $\text{Co}^{\text{III}} \rightarrow \text{Co}^{3+}$. Au delà de 600 K, la conductivité varie peu : $E_c = 0,1 \text{ eV}$.

a) LaCoO_3 et $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$

L'accroissement du nombre d'ions cobalt à spin fort, dans le domaine où la conductivité électrique augmente, semble montrer le rôle joué par eux dans les mécanismes de transport. Afin d'illustrer leur



BUS LILLE

Fig. 31

influence, nous avons comparé la conductivité des échantillons LaCoO_3 et $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$, à deux températures de référence, 400 et 600 K, en fonction de la teneur en ion Co^{3+} ramenée à l'unité de volume (Fig. 32). Les températures sont choisies dans le domaine où la stœchiométrie et le nombre d'ions Co^{3+} sont constants, les résultats seraient analogues pour d'autres températures situées dans le domaine situé de 300 à 400 K ainsi que dans celui qui va de 600 à 730 K. Le calcul du nombre d'ions Co (III) par unité de volume a été effectué en divisant le nombre d'ions Co (III) dans la formule molaire par le volume, en tenant compte du système cristallin et des variations des paramètres aux températures indiquées. Ces différentes valeurs sont consignées dans le Tableau XVII.

A ce propos, nous pouvons faire les remarques suivantes :

La masse volumique apparente des différents échantillons, dans les conditions de la mesure, n'est pas connue, bien que le tassement de la poudre soit toujours le même. Comme les masses volumiques de ces oxydes sont peu différentes (écart inférieur à 10 % sur ρ théorique et échantillons traités à la même température, donc de granulométrie voisine ainsi qu'en attestent les valeurs des aires spécifiques faibles et toutes proches de $0,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) et comme les composés ne présentent pas de micropores, on peut comparer les divers solides à une même température et justifier le mode de calcul adapté pour la concentration en ions Co (III).

Les résultats présentés sur la Fig. 32 mettent bien en évidence une loi de la forme $\sigma = k_T [\text{Co}^{3+}]$. L'énergie d'activation E_c calculée à partir du rapport des pentes, aux deux températures étudiées, est de 0,2 eV, valeur identique à celle obtenue pour une température inférieure à 400 K avec ces deux échantillons. La population du niveau Co^{3+} , qui évolue avec la température, a bien une incidence sur les phénomènes de transport : à nombre d'ions Co^{3+} constant, la courbe $\log \sigma = f(T^{-1})$ devrait être linéaire dans tout le domaine situé entre 300 et 700 K. A noter également que la même valeur de 0,2 eV a été obtenue pour E_c dans un composé isotype : GdCoO_3 (24).

Les études de l'effet Seebeck sur LaCoO_3 (25) (26) (27) et $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ (28) montrent que ces solides présentent le même comportement en fonction de la température. Le coefficient α (pouvoir thermoélectrique)

Tableau XVII

Formule (T°K et atmosphère)	Maille et paramètres cristallins (Å)	Volume (Å ³)	[Co ³⁺] (ion cm ⁻³) $\times 10^{-21}$	[Co ³⁺] (ion ² cm ⁻⁶) $\times 10^{-43}$ [Co ^{III}]	$\sigma \times 10^3$ (Ω^{-1} cm ⁻¹)
La ³⁺ [Co ²⁺ _{0,14} Co ³⁺ _{0,23} Co ^{III} _{0,63}] ₀ ²⁻ (400)	Rhomboédre (23) a _{hex} c _{hex} α (R) 5,47 13,15 61	118,95	3,9	4,1	3,2
La ³⁺ [Co ²⁺ _{0,14} Co ³⁺ _{0,38} Co ^{III} _{0,48}] ₀ ²⁻ (666)	5,48 13,25 60,4	120,40	6,3	5,0	52,5
La ³⁺ [Co ²⁺ ₁ Co ³⁺ _{0,45} Co ^{III} _{1,88}] ₀ ²⁻ (400 - N ₂)	Prisme orthorhombique a b c 5,43 5,475 27,9	829,44	0,67	0,61	0,67
La ³⁺ [Co ²⁺ _{0,45} Co ³⁺ _{0,47} Co ^{III} _{2,08}] ₀ ²⁻ (400 - O ₂)	id	id	2,30	2,27	1,7
La ³⁺ [Co ²⁺ ₁ Co ³⁺ _{0,73} Co ^{III} _{1,27}] ₀ ²⁻ (666 - N ₂)	5,46 5,49 28,1	842,30	3,4	2,09	30
La ³⁺ [Co ²⁺ _{0,55} Co ³⁺ _{1,02} Co ^{III} _{1,43}] ₀ ²⁻ (666 - O ₂)	id	id	4,8	3,29	42



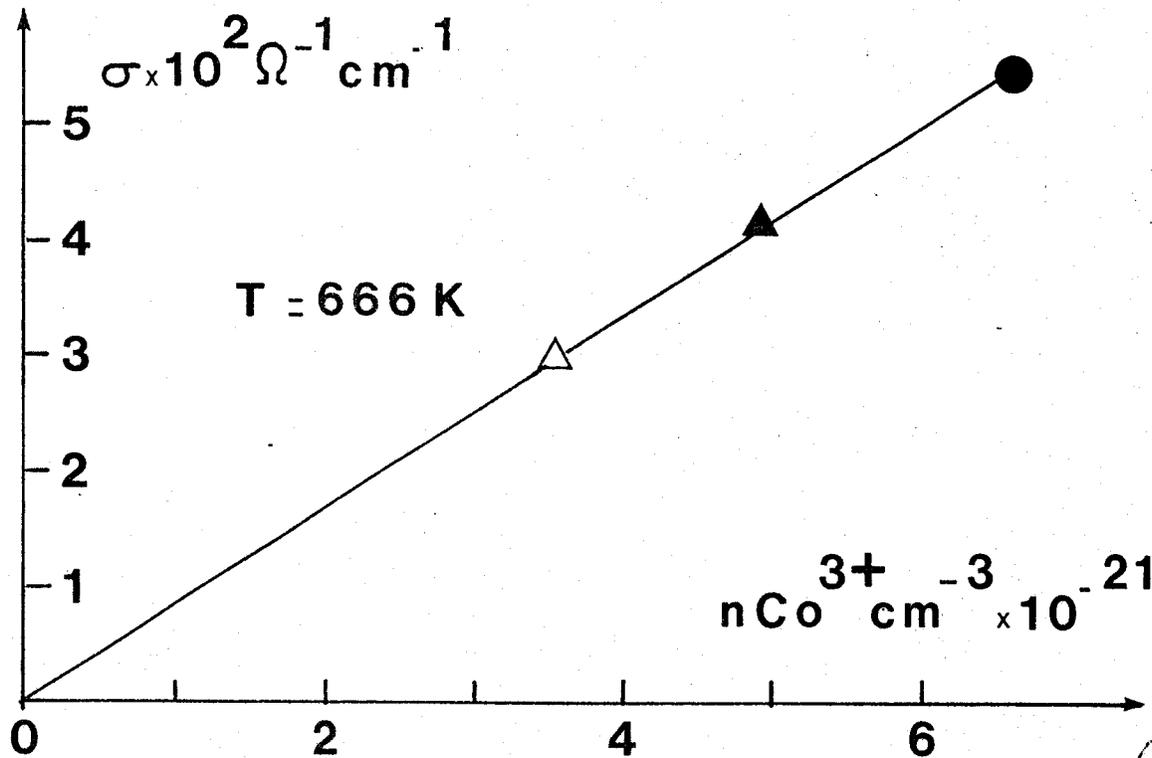
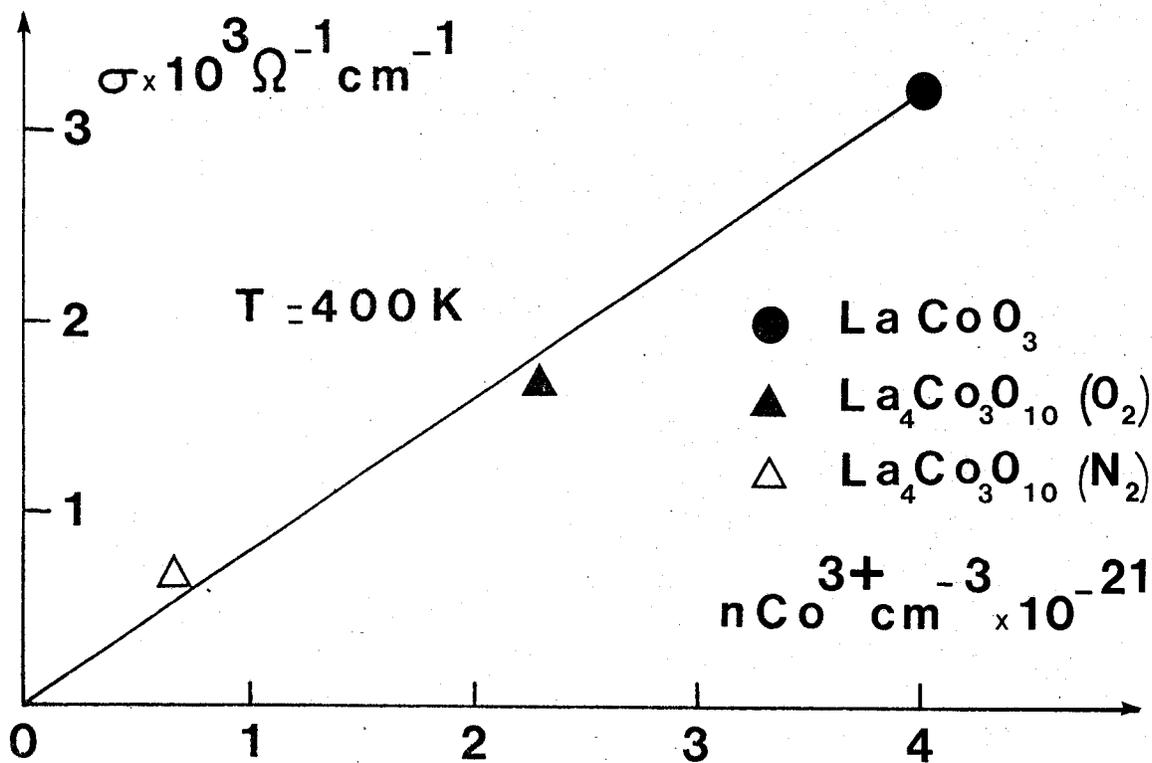


Fig. 32

est positif (de 300 à 600 μ V.K⁻¹) et varie brutalement de 400 à 500 K pour tendre vers zéro. Ceci indique clairement que les porteurs dominants sont les trous, à basse température, et que leur mobilité μ^+ est plus grande que celle des électrons μ^- jusque vers 400 K où $\mu^+ \approx \mu^-$. L'existence d'un écart à la stœchiométrie dans tous nos échantillons, ne permet pas d'envisager une conductivité intrinsèque avec égalité des trous et des électrons ($n \approx p$) mais pour GOODENOUGH (23) le transfert électron-trou selon la réaction :

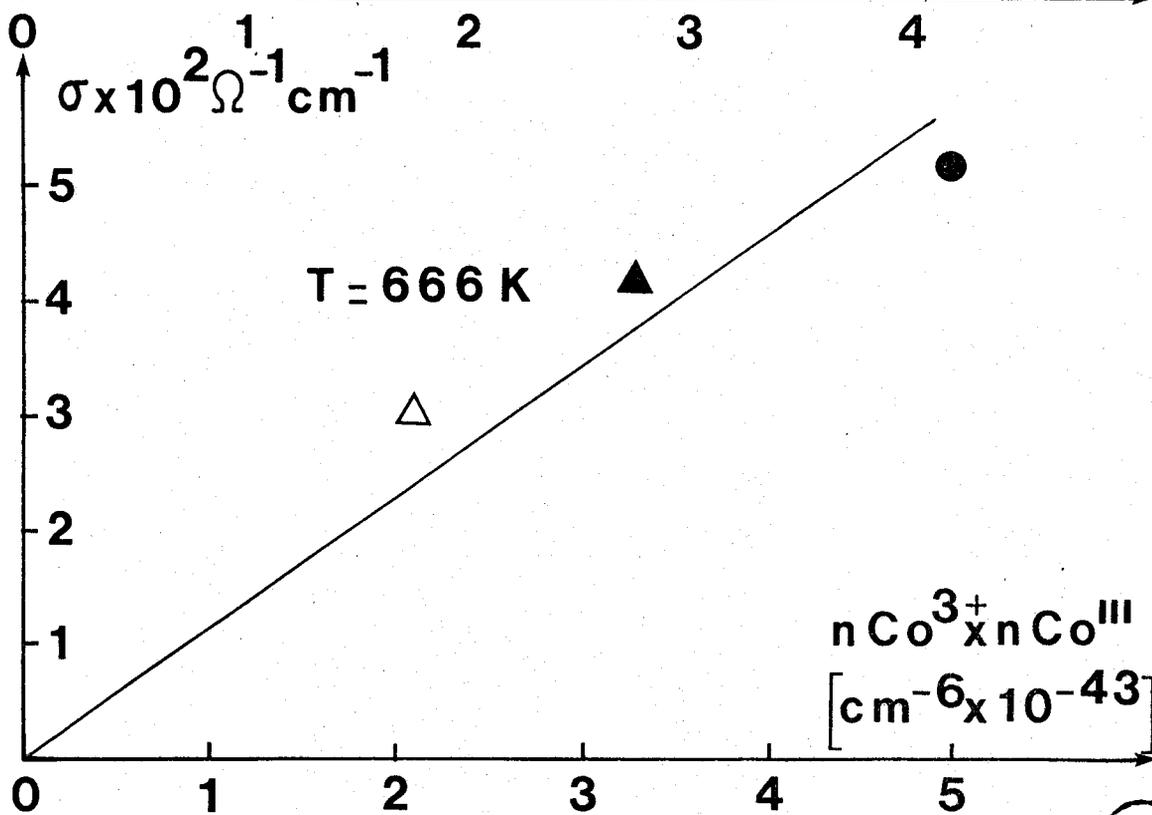
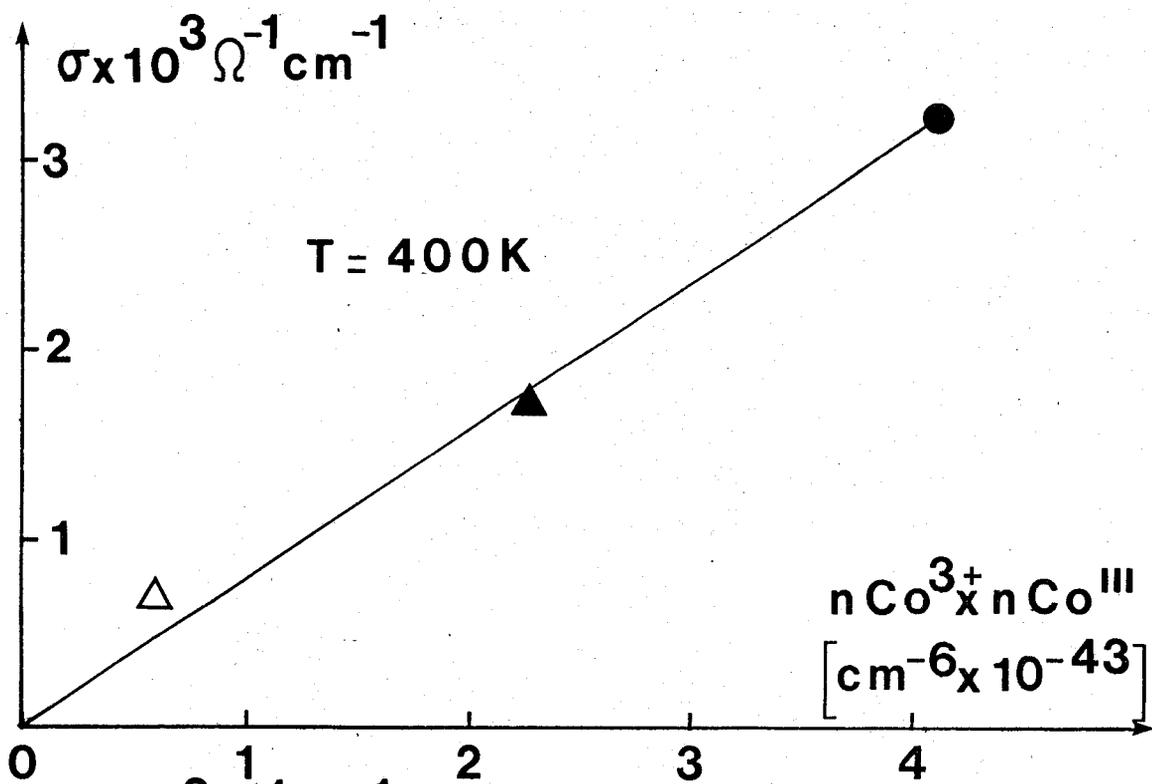


est le phénomène dominant. Dans ce cas, la conductivité devrait être proportionnelle au produit des concentrations $[\text{Co}^{3+}] [\text{Co}^{\text{III}}]$. Le tracé du graphe $\sigma = f([\text{Co}^{3+}] [\text{Co}^{\text{III}}])$, sur la Fig. 33, montre que cette relation est bien vérifiée à basse température. L'énergie d'activation E_c , calculée comme précédemment à partir du rapport des pentes, est de 0,24 eV, valeur très proche de la précédente.

La faiblesse de cette théorie repose sur le mécanisme même qui met en avant la contribution de l'ion Co^{IV} . Les mesures magnétiques ne permettent évidemment pas de lever l'ambiguïté sur son existence : la contribution de l'ion Co^{IV} au moment magnétique global est, en effet, trop faible (Cf. Tableau IV) devant celle des ions Co^{2+} et Co^{3+} , compte tenu de leurs proportions (Tableau VI). De plus, dans aucune des études spectroscopiques effectuées sur LaCoO_3 : Mössbauer (26), XPS (29) U.P.S. (30), on n'a pu mettre en évidence le couple $\text{Co}^{2+} + \text{Co}^{\text{IV}}$ proposé par GOODENOUGH. ORCHARD (30) postule, même, l'existence d'un état médium spin $\text{Co}^{(\text{IV})}$ ($t_{2g}^4 eg^1$) créé par le transfert d'un électron dans le niveau eg. Ces dernières considérations ne permettent cependant ni d'infirmier ni de confirmer la présence de l'ion Co^{IV} . En effet, les énergies des différentes Co^{IV} , Co^{3+} et Co^{III} doivent être proches et les conditions de mesure de la spectroscopie (sous vide $\approx 10^{-8}$ Torr) favorisent plutôt la réduction des solides et un nivellement vers l'état Co^{2+} (31).

b) La_2CoO_4

Ce composé diffère notablement des autres solides à température inférieure à 150°C : les ions cobalt y sont tous à l'état de spin faible



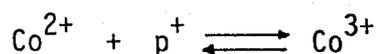
BUS
LILLE

Fig. 33

(Tableau VI), aussi, n'est-il pas surprenant avec les hypothèses vues précédemment d'y observer une conductivité très faible.

La rupture de pente s'explique par la structure du La_2CoO_4 . Chaque octaèdre CoO_6 y est séparé du suivant selon l'axe c par un plan isolant LaO . La présence alternée de plans isolants et conducteurs modifie la conductivité selon l'axe C. L'augmentation brutale du paramètre c, à la température de $360 \pm 20^\circ\text{C}$, a pour conséquence d'augmenter l'anisotropie électrique, en éloignant les plans qui contiennent les octaèdres CoO_6 . Le mécanisme de conductivité est vraisemblablement différent de celui observé pour les deux autres composés. Il n'y a, en effet, à aucun moment coexistence du couple $\text{Co}^{\text{III}} + \text{Co}^{3+}$ nécessaire à la création de la paire électron-trou selon le mécanisme de GOODENOUGH.

Dans le domaine où sont essentiellement effectuées les mesures ($T > 150^\circ\text{C}$) nous pouvons envisager une conduction par saut d'un trou depuis un ion Co^{3+} vers un ion Co^{2+} selon :



La mobilité des porteurs et son activation ne sont pas les seuls responsables de la conductivité. En effet si cela était le cas, nous obtiendrions une énergie d'activation assez faible $< 0,1$ eV. Ensuite, sachant que la mobilité dépend de la température selon $\mu = \frac{C}{T} e^{-W_H/KT}$ (W_H énergie du saut ou "hopping") nous devrions observer alors pour la conductivité une loi du type $\sigma \propto \frac{1}{T} e^{-Ec/KT}$ soit une représentation linéaire $\log(\sigma T) = f(T^{-1})$ qui n'est, semble-t-il, pas vérifiée.

Le mécanisme de transfert avec variation du nombre de porteurs nous semble bien convenir : le trou localisé dans le niveau t_{2g} du Co^{3+} est entraîné par le champ électrique vers l'ion Co^{2+} . En se basant sur une distance intersite $R = 2d(\text{Co}-\text{O}) = 3,94 \text{ \AA}$ et une constante diélectrique $\epsilon \approx 13$, un simple calcul électrostatique nous montre que l'énergie à vaincre est :

$$E = \frac{2e^2}{k \epsilon R} = 8,9 \cdot 10^{-20} \text{ Joules} \approx 0,57 \text{ eV}$$

Cette valeur calculée est de l'ordre de grandeur de l'énergie d'activation trouvée E_c . Lorsque le solide est sous oxygène, sa conductivité augmente et, corrélativement, l'énergie d'activation diminue : 0,32 eV.

A partir de 360°C, l'augmentation brutale de la conductivité ne peut s'expliquer ni par une variation de l'énergie électrostatique associée au saut puisque, à toute température, avec $R = 4 \text{ \AA}$ à 400°C, E_{calc} est pratiquement inchangée, ni par une variation du nombre de porteurs comme le prouvent les rapports des énergies d'activation sous oxygène et sous azote qui demeurent les mêmes avant et après 360°C :

$$\frac{0,62}{0,32} = \frac{1,24}{0,74} = 1,6$$

L'origine de ce changement brutal de conductivité est à rechercher dans l'évolution structurale de ce composé :

- L'augmentation de l'énergie de conduction E_c est fonction de l'accroissement de la hauteur de la barrière de potentiel pour le transfert d'un trou. Celle ci est liée à l'éloignement des ions provoqué par l'augmentation de la température : cet éloignement diminue les interactions et accroît le potentiel périodique.

- L'accroissement de la conductivité est associé à celui de la probabilité de saut. Selon HEIKES et JOHNSTON (32), cette probabilité s'exprime par la relation suivante : $p \propto \nu_o e^{-E/KT}$ où $E = E_c$. Cette augmentation correspond à celle de la vibration du réseau $\nu_o = 10^{13} \text{ Hz}$: il y a brusque relâchement des contraintes selon l'axe c du cristal, ce qui réduit le piégeage des trous sur les Co^{3+} . L'effet de l'éloignement des sites avec la température est, en même temps, minimisé.

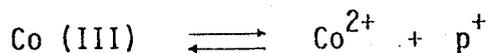
IV.4.33. Conclusion

La conductivité de ces oxydes peut s'interpréter par le mécanisme d'échange d'une paire électron-trou proposé par GOODENOUGH (23) :



La faiblesse de cette interprétation réside cependant dans la nécessité de l'existence d'ions Co^{IV} qui n'ont jamais pu être mis en évidence.

Les résultats obtenus pour La_2CoO_4 ne peuvent s'expliquer de la même façon puisque, dans ce composé, les ions Co (III) en sites octaédriques sont, tous, soit à l'état de spin faible soit à l'état de spin fort. Dans ce cas, la conductivité pourrait être gouvernée simplement par un mécanisme de saut d'un trou selon :



IV.5. CONCLUSION

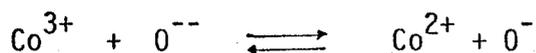
L'activité catalytique très proche de tous ces composés (ordre et activité voisins) est expliquée par un même mécanisme d'oxydo-réduction dans les deux séries d'oxydes.

Elle est également expliquée par l'existence de sites catalytiques formés d'ions "Co octaédriques" où se chimisorbe l'espèce O^- . Ce site, de géométrie inconnue, est relié à la distribution des ions "Co octaédriques" de surface. Leur concentration peut être approchée par des considérations cristallographiques simples dans le cas de solides isotropes comme Co_3O_4 et LaCoO_3 . La comparaison de ces résultats avec ceux qui ont été obtenus par les mesures d'activité catalytique lorsqu'on introduit l'ion Al^{3+} dans le réseau et de chimisorption est satisfaisante.

La convergence existant entre l'activité catalytique et la conductivité dans l'ensemble des oxydes étudiés est bien mise en évidence. Dans le cas de la série La-Co-O l'activité décroît dans l'ordre LaCoO_3 , $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ et La_2CoO_4 , la conductivité également comme le montre clairement le graphe Fig. 31. En ce qui concerne les spinelles, conductivité et activité évoluent de manière similaire lorsqu'on augmente la teneur en ion Al^{3+} dans le réseau.

La conductivité dépend de la concentration en ions Co^{3+} , dans le cas des perovskites alors que pour les spinelles, la concentration superficielle des espèces oxygène chargées O_2^- et O^- intervient manifestement.

La similitude du comportement de ces deux types d'oxydes, nous amène à proposer un mécanisme de conductivité commun à ces deux systèmes. Il fait à la fois intervenir, par couplage, les ions Co^{3+} et O^- selon :

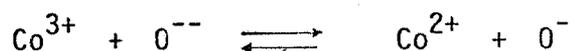


Ce mécanisme explique la bonne linéarité observée, dans le cas des composés LaCO_3 et $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$, pour le graphe $\sigma = f[\text{Co}^{3+}]$ (Fig. 32) et est en accord avec le fait que la présence d'ions Co^{IV} n'a pas été observée dans ce type de composés. En ce qui concerne La_2CoO_4 , l'explication est différente et doit trouver son origine dans l'anisotropie fortement marquée de cet oxyde. Dans les spinelles, cet équilibre s'établit vraisemblablement près de la surface : la conductivité est proportionnelle au potentiel donc à la concentration en ions O^- de surface (cf Fig. 27).

L'existence d'ions Co^{3+} à spin fort n'a jamais été mentionnée dans les oxydes de type spinelle, cependant cette hypothèse n'est pas en contradiction avec les mesures magnétiques. En effet, l'équilibre précédent montre qu'il existe une relation entre la concentration des ions Co^{3+} et celle des O^- . Comme la concentration superficielle des espèces O^- augmente fortement à partir de 150°C ainsi que le prouvent les mesures de potentiel, le paramagnétisme des composés devrait également croître. Sur les graphes $\chi_M^{-1} = f(T)$, on peut noter dans ce domaine de température l'apparition d'une concavité nettement tournée vers l'axe des températures (cf Fig. 15 et 16). L'interprétation de cette courbure est basée, dans le Chapitre III, sur l'existence d'un paramagnétisme de Van Vleck ou T.I.P. La valeur de ce T.I.P. dépend de la teneur en aluminium dans les spinelles mixtes et, également, selon ANGELOV et al (33) de l'aire spécifique des divers échantillons de spinelle pur, recuits à des températures différentes. Dans ces deux cas, le nombre d'ions cobalt situés près de la surface diminue : par substitution d' Al^{3+} au réseau ou imprégnation et par réduction de l'aire spécifique dans les échantillons traités à haute température. Nous proposons donc une autre explication à la courbure observée dans les graphes $\chi_M^{-1} = f(T)$: des ions trivalents à spin fort seraient présents à la surface des échantillons et, leur nombre croîtrait, lors de la mesure, avec l'augmentation de la température.

En résumé, dans les deux systèmes d'oxydes étudiés, le site catalytique est formé d'un ion O^- associé à un ou plusieurs ions "cobalt octaédriques". Au cours de la réaction catalytique la formation des ions

O^- par absorption d'oxygène gazeux nécessite la capture d'un électron qui provient vraisemblablement d'un ion Co^{2+} octaédrique. La concentration de ces ions Co^{2+} est liée à celle des ions Co^{3+} octa à spin fort par l'équilibre



Dans le cas des perovskites, cet équilibre s'établit dans tout le solide alors que pour les spinelles, probablement, seule la région avoisinant la surface est concernée. Un tel modèle laisse en suspens deux questions :

- la contribution des défauts au mécanisme catalytique puisqu'on ignore leur nature exacte.

- le rôle joué par l'ion Zn^{2+} dans le réseau spinelle : sa présence affectant à la fois les propriétés de transport et de catalyse de l'oxyde.

BIBLIOGRAPHIE

Chapitre IV

- (1) A. BIELANSKI et J. HABER Catal. Rev. Sci. Eng. 19, 1 (1979)
- (2) J. HABER et B. GRZYBOWSKA J. Catal. 28, 489 (1979)
- (3) Y. BARBAUX, J.P. BONNELLE et J.P. BEAUFILS J. Chem. Research (S) 218 (1979)
- (4) L.R. LE COUSTOMER, A. D'HUYSSER et J.P. BONNELLE C.R. Acad. Sc. Paris 278 C, 289 (1974)
- (5) T.V. ANDRUSHKEVITCH, G.K. BORESKOV, V.V. POPOVSKII, S. MUZYKANTOV, O.N. KIMKHAI et V.A. SAZONOV Kinet. Katal. 9 n° 3, 595 (1968)
- (6) Y. BARBAUX, L.R. LE COUSTOMER, A. CARETTE et J.P. BONNELLE J. Chem. Research (S) 218 (1979)
- (7) J.F. BAILLY-LACRESSE, M. GUILBERT, A. D'HUYSSER, F. MORIAMEZ et J.P. BEAUFILS Bull. Soc. Chim. 4, 1073 (1969)
- (8) M.A. WHEELER et M. BETTMAN J. Catal. 40, 124 (1975)
- (9) L.R. LE COUSTOMER, J.P. BONNELLE et J.P. BEAUFILS J. Chim. Phys. 72, 756 (1975)
- (10) J.P. BONNELLE, J. GRIMBLOT et A. D'HUYSSER J. Electron. Spectrosc. 7, 151 (1975)
- (11) C.D. SPENCER, P.A. SMITH et R.P. SILLWELL J. Phys. Chem. Solids 39, 103 (1978)
- (12) L.R. LE COUSTOMER, J.P. BONNELLE, J. LORIERIS et F. CLERC C.R. Acad. Sc. Paris 285 C, 49 (1977)
- (13) J.E. GERMAIN, P. SPENDER et J.P. BEAUFILS Bull. Soc. Chim. 11, 3158 (1965)
- (14) J.O. PETUNCHI, M.A. ULLA, J.A. MARCOS et E.A. LOMBARDO J. Catal. 70, 336 (1981)
- (15) K. ICHIMURA, Y. INOUE et I. YASUMORI Bull. Chem. Soc. Jpn 53, 3044 (1980)
- (16) J.P. BEAUFILS et Y. BARBAUX J. Appl. Cryst. 15 (3), 301 (1982)
- (17) M. CRESPIN et W. HALL J. Catal. 69, 359 (1981)

- (18) L.R. LE COUSTUMER, Thèse de 3^e cycle Lille 1974
- (19) E.J. VERWEY, P.W. HAAYMAN et F.C. ROMEYN Rev. Techn. Philips 9 n° 8 (1947-1948)
- (20) A.J. GOODSEL J. Catal. 30, 175 (1973)
- (21) Y. BARBAUX, Thèse de Doctorat ès Sciences Lille 1978
- (22) P. LEHUEDE et M. DAIRE C. R. Acad. Sc. Paris 276 C, 1783 (1973)
- (23) P.M. RACCAH et J.B. GOODENOUGH Phys. Rev. 155, 932 (1967)
- (24) A. CASALOT, P. DOUGIER et P. HAGENMULLER J. Phys. Chem. Solids 32, 407 (1971)
- (25) P. GERTHSEN et K. HÄRDTL Z. Naturforschg 17 a, 514 (1962)
- (26) V.G. BHIDE, D.S. RAJORIA, G.M. RAO et C.N.R. RAO Phys. Rev. B6, 1021 (1972)
- (27) V.A. CHEREPANOV, A.N. PETROV, A. Yu. KROPANEV, O.V. GORCHAKOVA et V.M. ZHUKOVSKII Zhur. Fiz. Khim. 55, 7, 1052 (1981)
- (28) M. SEPPÄNEN Ph. D. Thésis Helsinki Univ. Techn. 1979
- (29) G. THORNTON, A.F. ORCHARD et C.N. RAO J. Phys. C9 1991 (1976)
- (30) A.F. ORCHARD et G. THORNTON J. Electron. Spectrosc. 28, 271 (1981)
- (31) J. GRIMBLLOT, A. D'HUYSSER, J.P. BONNELLE et J.P. BEAUFILS J. Electron. Spectrosc. 6, 71 (1975)
- (32) R.R. HEIKES et W.D. JOHNSTON J. Chem. Phys. 26, 3, 582 (1957)
- (33) S. ANGELOV, E. ZHECHEVA et D. MEHANDJIEV, Comm. Dpt. Chem. Bulgar. Acad. Sci. 13, 369 (1980)

CONCLUSION GENERALE

--0000000--

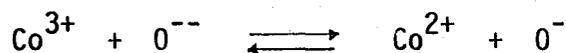
Les études que nous avons entreprises sur les oxydes à base de cobalt, ont été menées sur des solides non stœchiométriques qu'ils soient obtenus à des températures moyennes comme dans le cas des spinelles ou à des températures plus élevées comme pour les oxydes type La-Co-O.

Les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence plusieurs faits :

- La connaissance de l'échange de l'oxygène avec ces composés, dans tout le domaine de température exploré, grâce aux études thermogravimétriques fournit la composition de chaque échantillon à tout instant. De plus, quand il s'agit de catalyseurs qui possèdent une aire spécifique appréciable, la quantité d'oxygène fixée par chimisorption est déterminée avec exactitude sous ses différentes formes ionisées. Indirectement, à partir de cette connaissance précise de la teneur en oxygène des composés, le défaut de métal ou la vacance d'oxygène par rapport à la formulation idéale de l'oxyde est déduit sans aucune ambiguïté.

- L'étude de la susceptibilité, grâce à cette connaissance approfondie du solide, autorise une approche plus fine des phénomènes avec son prolongement, lors des changements d'états du cobalt pour ce qui est de la série La-Co-O ainsi que, pour les spinelles, dans la comparaison des valeurs du T.I.P. et des moments magnétiques avec ceux trouvés dans la littérature.

- Le site catalytique avait été précédemment défini dans les spinelles (1) comme étant l'association de l'ion $O^{\cdot-}$ avec un ou plusieurs "Co octaédriques". Dans ce travail, nous avons montré la validité de ce concept puisque nous l'avons étendu aux oxydes de la série La-Co-O : son caractère plus général dans le cadre de l'oxydation totale des hydrocarbures est ainsi affirmé. De plus, l'étude de la conductivité nous a amené à proposer un mécanisme qui permet de mieux comprendre celui de l'activité catalytique:



Lors de la réaction catalytique, l'étape d'oxydation qui crée un ion $O^{\cdot-}$ à partir de l'oxygène gazeux chimisorbé nécessite la capture d'un électron : cet électron provient vraisemblablement d'un ion Co^{2+} .

octaédrique. L'équilibre précédent lie la présence de ces ions Co^{2+} à celle des ions Co^{3+} octa à spin fort.

- La nature des défauts qui reste encore mal connue : quelle est exactement leur charge et, ce faisant, où sont-ils localisés ? Sont-ils associés et comment interviennent-ils dans le mécanisme catalytique ? Des travaux mettant en jeu la diffraction des neutrons, actuellement en cours, devraient apporter des compléments d'information à ce sujet.

- L'ion Co^{3+} s.F. dont nous avons confirmé et étendu l'existence dans la série La-Co-O doit, également, exister dans d'autres oxydes. L'étude des grenats à base de cobalt de formule générale $\{\text{Ln}_3^{3+}\} [\text{Co}_2^{3+}] (\text{Al}_3^{3+}) \text{O}_{12}^{2-}$ (2) pourrait offrir un terrain favorable à de telles recherches. En effet, dans ce cas, la substitution progressive de l'aluminium par le cobalt dans le réseau selon : $\text{La}_3 \text{Al}_{3-x} \text{Co}_{2+x} \text{O}_{12}$ permettrait d'observer le comportement des ions Co (III) dans les deux environnements : octaédrique [] et tétraédrique (), le site octacoordonné du Ln restant inchangé.

Du point de vue catalytique, la réactivité des ions Co^{IV} pose quelques problèmes. Leur présence n'est qu'indirectement prouvée par la conductivité selon le modèle de GOODENOUGH avec l'éclatement du Co (III) en Co^{2+} et Co^{IV} . De même, dans la série des cobaltites substitués $\text{La}_{1-x} \text{Sr}_x \text{CoO}_3$ le passage du Co (III) à Co^{IV} est forcé par induction de valence et donne lieu concurremment à une modification de la teneur en oxygène du solide (3) (4). Compte tenu de l'évolution simultanée des deux paramètres x et y selon l'écriture $\text{La}_{1-x} \text{Sr}_x \text{CoO}_{3-y}$ (4), il serait plus intéressant d'isoler l'ion Co^{IV} dans un oxyde de structure voisine comme Ba_2CoO_4 (5).

BIBLIOGRAPHIE

Conclusion Générale

- (1) Y. BARBAUX, L.R. LECOUSTUMER, A. CARETTE et J.P. BONNELLE
J. Chem. Research (S) 218 (1979)
- (2) A. HERPIN Théorie du Magnétisme P.U.F. 1968
- (3) - R.J. VOORHOEVE, J.P. REMEIKA et L.E. TRIMBLE Ann. N. Y.
Acad. Sc. 3, 272 (1976)
- H. OBAYASHI, T. KUDO et T. GEJO Jpn. J. Appl. Phys. 13, 1
(1974)
- (4) F.R. VAN BUREN et J.M. DE WIT J. Electrochem. Soc. 126, 10,
1817 (1979)
- (5) G.A. CANDELA, A.H. KAHN et T. NEGAS J. Sol. State Chem. 7,
360 (1973)



RESUME

Afin d'élucider l'activité catalytique des oxydes à base de cobalt, différentes études ont été entreprises sur des composés de type spinelle et pérovskite où l'ion Co(III) se trouve dans un environnement octaédrique.

La caractérisation des composés étudiés est réalisée au moyen de diverses techniques : dosage des différents ions de spinelles mixtes $\text{Co}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ et $\text{Co}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ par voie chimique ; étude de la stabilité des différentes phases LaCoO_3 , La_2CoO_4 et $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ par gravimétrie et analyse aux R.X. ; détermination exacte de la stoechiométrie de tous les échantillons ainsi que des espèces oxygène de surface sous les formes O_2^- et O^- par gravimétrie.

Les mesures de susceptibilité magnétique permettent de mettre en évidence que la transition $\text{Co}^{\text{III}} (\text{s-f}) \rightarrow \text{Co}^{3+} (\text{s-F})$ observée pour LaCoO_3 existe également dans tous les composés La_2CoO_4 et $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$. L'explication du comportement de l'ion cobalt, dans ce cas, est donnée au moyen d'un modèle ponctuel ionique en tenant compte de l'effet du champ cristallin. Dans le cas des spinelles, le paramagnétisme est tributaire de l'ion $\text{Co}_{\text{tétra}}^{2+}$: la valeur du moment magnétique dépend non seulement du couplage spin orbite λ^1 mais également de la stoechiométrie des échantillons. Le paramagnétisme, indépendant de la température, dépend également de cette stoechiométrie.

La convergence existant, dans tous ces solides, entre l'activité catalytique dans l'oxydation totale du méthane et la conductivité électrique amène à proposer un mécanisme de conductivité qui peut expliquer l'activité :



- la conductivité est liée à la teneur en ions $\text{Co}^{3+} (\text{s-F})$ et O^- ,
- l'étape d'oxydation de la réaction catalytique crée un ion O^- par adsorption d'oxygène gazeux auquel vraisemblablement l'ion $\text{Co}_{\text{octa}}^{2+}$ cède un électron.

MOTS CLEFS

- . CATALYSE HETEROGENE
- . CONDUCTIVITE
- . MAGNETISME
- . PEROVSKITES
- . SPINELLES
- . STOECHIOMETRIE