

N° d'ordre : 349

50376
1984
99

50376
1984
99

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR-INGENIEUR
Mention Spectrochimie

82716
036 108960

par

Slavik KASZTELAN

Ingénieur H.E.I.



**GENESE DES PRECURSEURS OXYDES DE CATALYSEURS
D'HYDROTRAITEMENT. CARACTERISATION PAR LES
SPECTROSCOPIES DE PHOTOELECTRONS, RAMAN ET
D'IONS LENTS RETRODIFFUSES.**

Soutenue le 5 juillet 1984 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury : MM.

J.P.	BONNELLE	Président et Rapporteur
J.	GRIMBLLOT	Rapporteur
D.	DECROOCCQ	Examineur
B.	FREMAUX	Examineur
C.	GACHET	Examineur
P.C.H.	MITCHELL	Examineur
H.	TOULHOAT	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. BEUFILS 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	Electronique
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences économiques
M. TILLIEU Jacques	Physique théorique
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème classe

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ALLAMANDO Etienne	Electronique et électrotechnique
M. ANCIAN Bernard	Spectrochimie
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BELLET Jean	Physique atomique et moléculaire
M. BERZIN Robert	Analyse
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie végétale
M. BOIVIN Jean-Claude	Chimie minérale
M. BONNELLE Jean-Pierre	Catalyse
M. BOSCO Denis	Probabilités
M. BOUQUELET Stéphane	Biochimie structurale
M. BRASSELET Jean-Paul	Géométrie et topologie

.../...

M. 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. JOURNEL 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. VANDORPE Bernard	Chimie minérale
M. VAST Pierre	Chimie inorganique
M. VERBERT André	Biochimie
M. VERNET Philippe	Généétique
M. VILETTE Michel	Résistance des matériaux

M. WALLART Francis
M. WARTEL Michel
M. WATERLOT Michel
M. WERNER Georges
M. WOSNIAK Michel
Mme ZINN Justin Nicole

Spectrochimie infrarouge et Raman
Chimie inorganique
Géologie générale
Informatique fondamentale appliquée
Hydrométallurgie
Algèbre

Ce travail a été réalisé en grande partie dans le laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène L.A. C.N.R.S. n° 402 de l'Université des Sciences et Techniques de LILLE I.

Je tiens à exprimer à son Directeur M. J.P. BONNELLE, Professeur, ma profonde gratitude pour la confiance qu'il m'a accordée en initiant cette thèse et l'efficacité avec laquelle il a dirigé ce travail. Je ne saurais oublier la confiance qu'il m'a toujours témoignée.

Je suis heureux de remercier M. J. GRIMBLLOT, Maître-Assistant, pour la compétence et la constante disponibilité avec lesquelles il a suivi cette étude.

Certaines parties de ce travail ont été réalisées à l'Institut Français du Pétrole que je remercie en la personne de son Directeur Général Monsieur J.C. BALACEANU.

Je remercie également Messieurs LIMIDO, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure du Pétrole et des Moteurs, et DECROOCQ, Directeur des thèses et du C.E.S.G.C.R., pour m'avoir fourni les moyens de préparer cette thèse dans les meilleures conditions.

J'exprime mes remerciements à Messieurs HELLIN et MARTINO, respectivement Directeur et Directeur-Adjoint de la Division de Recherches "cinétique et catalyse" de l'I.F.P., pour m'avoir fourni les moyens techniques nécessaires à la réalisation de certains travaux dans leurs laboratoires.

Je tiens à exprimer à M. Y. JACQUIN de l'I.F.P. toute ma gratitude pour la confiance qu'il m'a accordée en initiant cette thèse.

Je suis heureux de remercier M. H. TOULHOAT, Ingénieur de recherche à l'I.F.P., pour la compétence et la constante disponibilité avec lesquelles il a suivi ce travail.

Les caractérisations par la spectroscopie Raman ont été réalisées dans le laboratoire de Spectroscopie Infra-rouge et Raman

L.P. C.N.R.S. n° 2641 de l'U.S.T.L. dont je remercie Monsieur DELHAYE, son Directeur.

Je suis très heureux de remercier M. E. PAYEN, Assistant, pour la compétence et la constante disponibilité avec lesquelles il a suivi ce travail.

Je suis heureux de remercier M. P.C.H. MITCHELL, Professeur à l'Université de READING (Grande-Bretagne) pour les diverses discussions que nous avons eues au cours de ses visites dans le laboratoire de Catalyse. Je lui suis de plus très reconnaissant de m'avoir fait l'honneur de participer au jury de cette thèse.

J'adresse mes remerciements à Monsieur D. DECROOCQ, Directeur des thèses et du C.E.S.G.C.R. de l'Ecole Nationale Supérieure du Pétrole et des Moteurs, à M. B. FREMAUX, Directeur pédagogique à l'Ecole des Hautes Etudes Industrielles, et à M. C. GACHET, Maître de Recherche du C.N.R.S. à l'Institut de Recherche sur la catalyse, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de participer au jury de cette thèse.

Mes remerciements vont également à Monsieur L. GENGEMBRE, Ingénieur C.N.R.S. au laboratoire de Catalyse pour son aide précieuse et sa constante disponibilité pour l'utilisation des spectromètres SPX (XPS) et SILR (ISS), à Messieurs J.P. BOUTROIS, A. DESVARD et N. HUYNH de l'I.F.P. pour leur fructueuse et amicale collaboration ainsi que tous les membres du Service Analyse Physique de l'Institut Français du Pétrole pour le bon accueil qu'ils ont bien voulu me réserver.

J'ai beaucoup apprécié l'aide de Madame N. STRATMAINS pour la réalisation de nombreux travaux dactylographiques, de Monsieur P. VANDERHEYDEN pour les travaux photographiques, de Madame C. DESBONNET pour la dactylographie de cette thèse et de Madame SAINLEGER pour le tirage de celle-ci.

Enfin, il m'est très agréable d'associer à ces remerciements toutes les personnes que j'ai pu connaître au laboratoire de Spectroscopie Infra-Rouge et Raman, à l'Institut Français du Pétrole et au laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène pour leur coopération, leur amitié et leur sympathie.

PLAN GENERAL*

--0000000--

	Page
I N T R O D U C T I O N G E N E R A L E.....	1
CH. 1. ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES.....	5
CH. 2. ETUDE DE LA REPARTITION DES PHASES Ni, Mo, NiMo SUPPORTEES PAR LA SPECTROSCOPIE D'IONS LENTS RETRODIFFUSES.....	37
CH. 3. INFLUENCE DU pH DES SOLUTIONS DE MOLYBDENE...	55
CH. 4. GENESE ET INFLUENCE DE PARAMETRES DE PREPARA- TION DU PRECURSEUR Mo.....	87
CH. 5. INFLUENCE DE L'ADDITION DU PROMOTEUR ET DE PARAMETRES DE PREPARATION DES PRECURSEURS CoMo ET NiMo.....	117
C O N C L U S I O N G E N E R A L E.....	133
BIBLIOGRAPHIE.....	139
ANNEXES ET COMPLEMENTS.....	143
A1 : PREPARATION DES ECHANTILLONS.....	147
A2 : LA SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS.....	151
A3 : LA SPECTROSCOPIE RAMAN.....	165
A4 : LA SPECTROSCOPIE D'IONS LENTS RETRODIFFUSES...	173
A5 : CALCUL DES CONES D'OMBRAJE ET DES SECTIONS DE DIFFUSION.....	205
A6 : TABLES DE SECTIONS DE DIFFUSION ET FACTEURS CINEMATIQUES.....	217
A7 : ETUDE DES EFFETS D'ECRAN EN SPECTROSCOPIE D'IONS LENTS RETRODIFFUSES.....	221

* Les sommaires détaillés se trouvent au début de chaque chapitre.

A8 : EFFET D'ECRAN ET PROFIL DE CONCENTRATION EN SPECTROSCOPIE D'IONS LENTS RETRODIFFUSES.....	227
BIBLIOGRAPHIE DES ANNEXES.....	231

I N T R O D U C T I O N G E N E R A L E

-----0-----

L'hydrotraitement est un procédé catalytique industriel de traitement par l'hydrogène de fractions pétrolières dont le but essentiel est d'éliminer de celles-ci des hétéroatomes (S,N,O,métaux...) qu'elles contiennent. Ce procédé met en jeu de nombreuses réactions effectuées, dans des conditions parfois différentes, par des catalyseurs solides appartenant à une même famille, celle des sulfures de molybdène ou tungstène, promus par les sulfures de nickel ou de cobalt. On obtient ainsi quatre types de catalyseurs symbolisés par "CoMo, NiMo, CoW, NiW". Ces phases sulfurées sont très généralement supportées par une alumine γ de grande aire spécifique et ont des compositions très voisines (1).

Ces catalyseurs sont commercialisés sous la forme de précurseurs oxydes calcinés, l'activation (sulfuration) étant très généralement réalisée in situ dans le réacteur de l'unité d'hydrotraitement. La production industrielle des précurseurs oxydes, constituée d'une suite d'étapes élémentaires ayant chacune ses propres paramètres de fabrication, suit des spécifications précises dans le but d'obtenir le produit optimum en qualité et en coût.

Une meilleure description de la phase oxyde supportée de ces précurseurs est nécessaire car celle-ci sert de base à l'étude de l'activation en aval, et de leur préparation en amont. Il est de plus reconnu que la structure de la phase supportée influence les propriétés catalytiques du catalyseur final (2,3). Il est donc naturel de chercher à modifier celles-ci en agissant au niveau de la préparation. Par ailleurs, une meilleure connaissance des phénomènes se déroulant pendant la préparation ne peut que contribuer à mieux connaître cette phase. Celle-ci est constituée de structures moléculaires ou cristallines

réparties à la surface des cristallites du support dont on cherche à définir :

- la nature des éléments chimiques (degré d'oxydation et environnement)

- la nature moléculaire ou cristalline

- la dispersion (taille de l'espèce)

- la répartition à la surface du support

- le mode de fixation sur les faces des cristallites du support

et de plus, lorsque deux éléments sont présents (cas des CoMo-NiMo) :

- la localisation des éléments les uns par rapport aux autres et par rapport au support.

- leurs interactions mutuelles.

L'étude de la phase supportée fait donc appel, entre autres, à des techniques spectroscopiques de caractérisation des surfaces et des matériaux. En 1978, MASSOTH (2) a résumé les principales conclusions établies à propos des phases oxydes et sulfures supportées des catalyseurs d'hydrotraitement et soulignait l'apport important de techniques telles que : la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (SPX, ESCA, XPS), la résonance paramagnétique électronique, la spectroscopie de réflexion diffuse. Depuis, de nouvelles techniques ont été employées telles que l'Infra-Rouge à transformée de Fourier, la spectroscopie Raman Laser (SRL), la spectroscopie d'ions lents rétrodiffusés (SILR, ISS), la microscopie électronique, la spectroscopie photoacoustique, l'EXAFS, la spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS), etc...

Pour la caractérisation de nos échantillons, nous avons employé les techniques suivantes : la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (SPX), la spectroscopie Raman Laser (SRL) qui ont déjà largement contribué à la définition des phases oxydes supportées à base de molybdène, et la spectroscopie d'ions lents rétrodiffusés (SILR) que nous avons tenté d'appliquer dans ce but.

La spectroscopie de photoélectrons induits par Rayons X est une technique permettant de sonder une couche de la surface du

matériau étudié d'environ 1 à 5 nm et de déterminer les degrés d'oxydation et parfois l'environnement des atomes émetteurs. Elle permet de plus d'étudier la répartition des espèces à la surface du support.

La spectroscopie Raman Laser apporte une information sur la nature moléculaire des espèces et fournit des spectres caractéristiques des espèces présentes.

La spectroscopie d'ions lents rétrodiffusés permet de sonder la dernière couche atomique du matériau étudié et apporte une information sur la répartition des éléments à la fois en surface et en profondeur en utilisant le phénomène d'érosion inérant à cette technique.

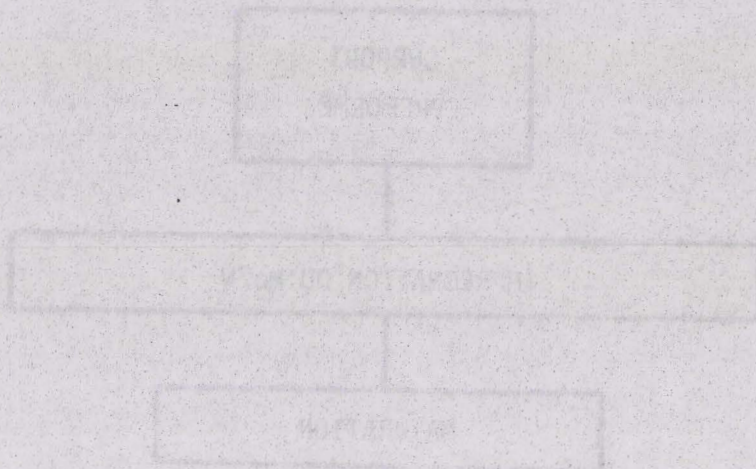
Les différents aspects : caractérisation, étude de la préparation et étude de l'influence de paramètres de préparation des précurseurs oxydes à base de molybdène (Mo, CoMo, NiMo) seront abordés dans ce travail. Après avoir exposé dans un premier chapitre les éléments bibliographiques relatifs aux divers aspects abordés, nous relatons dans un second chapitre les résultats obtenus de l'application de la spectroscopie d'ions lents rétrodiffusés pour la caractérisation de ces systèmes. L'influence du pH des solutions de molybdène est étudiée dans le chapitre 3 puis l'influence de la teneur et de la température de calcination ainsi que l'évolution à chaque étape de la préparation du système Mo est relatée dans le chapitre 4. Enfin, l'addition du promoteur et la répartition de cet élément dans les systèmes CoMo et NiMo par rapport à la phase Mo est abordée dans le chapitre 5. Les parties expérimentales, la description des techniques spectroscopiques utilisées, et tout particulièrement la SILR, ainsi que les compléments théoriques sont reportés dans une partie "annexes et compléments".

CHAPITRE 1

ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES

	Page
1.1. PREPARATION DES PRECURSEURS OXYDES.....	7
1.1.1. PROCEDURE DE PREPARATION.....	7
1.1.2. LES TECHNIQUES D'IMPREGNATION.....	9
1.1.2.1. L'imprégnation à sec (I.A.S.).....	9
1.1.2.2. L'imprégnation avec excès (I.A.E.).....	11
1.1.3. PARAMETRES DE PREPARATION.....	11
1.2. LE SUPPORT.....	11
1.2.1. NATURE-TEXTURE.....	11
1.2.2. STRUCTURE.....	12
1.2.3. GROUPEMENTS HYDROXYLES DE SURFACE.....	13
1.2.4. CONCLUSION.....	17
1.3. CHIMIE DU MOLYBDENE EN SOLUTION.....	17
1.4. LE SYSTEME $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	20
1.4.1. NATURE DES PHASES OXYDES SUPPORTEES EN FONCTION DE LA TENEUR.....	20
1.4.2. REPARTITION A LA SURFACE DU SUPPORT.....	21
1.4.3. MODELES DE STRUCTURE DES ESPECES SUPPORTEES - NATU- RE DE LA PHASE POLYMOLYBDATE.....	23
1.4.4. INTERACTION SOLUTION DE MOLYBDENE-SUPPORT, EFFET DU pH.....	25
1.4.5. CONCLUSION.....	28

1.5. LES SYSTEMES $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ET $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	29
1.5.1. NATURE ET REPARTITION DES ESPECES A LA SURFACE DE L'ALUMINE.....	29
1.5.2. INTERACTION SOLUTION DE COBALT OU DE NICKEL - SUP- PORT.....	33
1.5.3. EFFET DE LA TEMPERATURE DE CALCINATION.....	33
1.5.4. CONCLUSION.....	33
1.6. LES SYSTEMES CoMo - NiMo	34
1.6.1. NATURE ET REPARTITION DES ESPECES.....	34
1.6.2. INTERACTION SOLUTION DE COBALT OU DE NICKEL - PRE- CURSEUR $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	35
1.6.3. CONCLUSION.....	36



Nous n'aborderons dans ce chapitre que les éléments principaux de la bibliographie permettant d'établir les bases utilisées dans ce travail et de préciser les divers paramètres intervenant à chaque niveau de la préparation. La procédure de préparation ainsi que les paramètres généraux seront tout d'abord définis, ceci pour une préparation très similaire à la préparation industrielle des précurseurs oxydes de catalyseurs d'hydrotraitement. Les caractéristiques du support, l'état du molybdène en solution, l'état du cobalt et du nickel en solution puis la description des systèmes $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, CoO ou $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, CoO-MoO_3 ou $\text{NiO-MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ seront ensuite relatés tour à tour.

1.1. PREPARATION DES PRECURSEURS OXYDES

1.1.1. PROCEDURE DE PREPARATION

Il existe de nombreuses procédures de préparation possibles des précurseurs oxydes. Seule la procédure de préparation de type industriel partant du support préformé sera décrite et utilisée dans ce travail. Cette procédure est constituée d'une suite d'étapes élémentaires (imprégnation, maturation, séchage, calcination) dont l'agencement est représenté figure 1.1 (1).

Les matières premières sont le support préformé, le sel de molybdène, le sel du promoteur (Co ou Ni) et le solvant. Le molybdène et le promoteur peuvent être déposés sur le support par imprégnation successive (étape 1 à 8 figure 1.1) ou simultanée (étape (1+5) à 8 figure 1.1).

L'imprégnation est l'opération qui consiste à mouiller

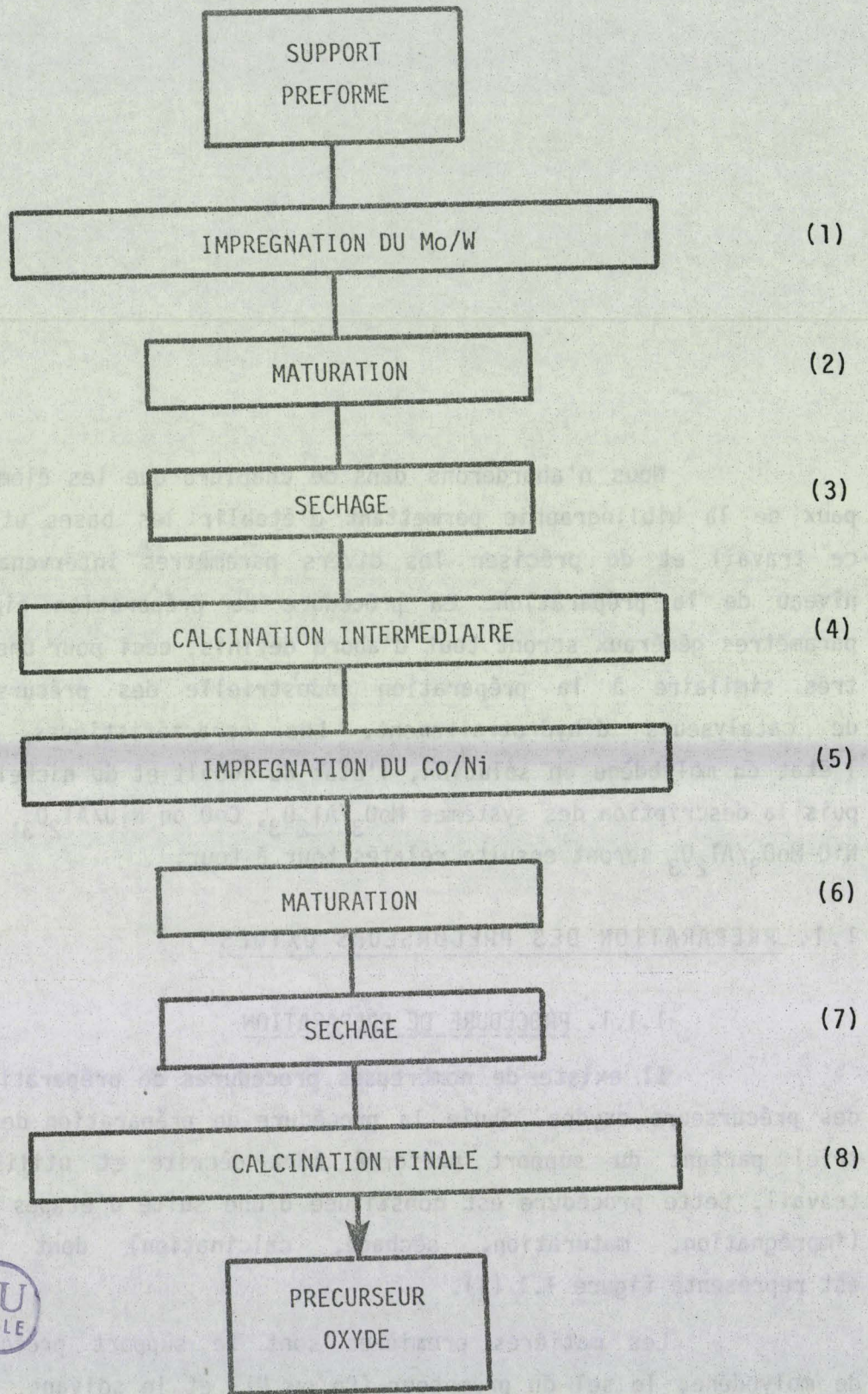


FIGURE 1.1 :

Organigramme de préparation des précurseurs oxydes

un solide par la solution contenant l'élément à déposer. On distingue deux types d'imprégnation qui seront décrites ci-après : l'imprégnation à sec et l'imprégnation avec excès.

La maturation a pour but de permettre la pénétration de la solution dans tout le support poreux et de laisser se fixer à la surface des cristallites du support les espèces en solution.

Le séchage a pour but d'évacuer le solvant tandis que la calcination sert à décomposer le sel afin d'obtenir l'oxyde supporté.

Les conditions expérimentales ainsi que les séries d'échantillons préparées sont décrites en annexe 1. Nous n'avons utilisé que des dépôts successifs des sels (le molybdène étant toujours déposé en premier) alors que la préparation par dépôt simultané est parfois pratiquée. Après séchage et calcination, on obtient les précurseurs oxydes Mo, CoMo, ou NiMo. La teneur habituelle des catalyseurs d'hydrotraitement est de l'ordre de 2.7 atomes de Mo.nm⁻² et 1.2 atomes de Ni ou Co.nm⁻². Pour une alumine de 240 m²/g, ceci donne : 14 % pds de MoO₃ et 3 % pds de NiO ou CoO.

1.1.2. LES TECHNIQUES D'IMPREGNATION

1.1.2.1. L'imprégnation à sec (I.A.S.)

L'I.A.S. est la technique d'imprégnation utilisée industriellement et en laboratoire. Elle consiste à mouiller le support par un volume de solution égal au volume poreux de celui-ci. La solution contient le sel de l'élément catalytique à une concentration telle que le volume considéré contienne la quantité d'élément que l'on désire déposer sur le support. Le dépôt se fera obligatoirement lors du séchage, opération qui provoque l'élimination de l'eau. Le sel choisi doit être suffisamment soluble dans l'eau et se décomposer en oxyde (ou métal) et en produits gazeux pouvant être éliminés au cours de l'opération unitaire de calcination. Les nitrates, les oxalates et les sels d'ammonium sont les plus souvent choisis.

Cette méthode est avantageuse industriellement et en laboratoire car elle permet en particulier de déposer la quantité voulue d'élément catalytique d'une façon simple. Elle présente cependant le



		PARAMETRES
Matières premières	Support	nature, structure, texture, acidité (point isoélectrique) impuretés
	Solution	nature du sel, solubilité, pH, concentration, solvant
	Imprégnation	type d'imprégnation (IAS, IAE) + paramètres liés au support et à la solution
Etapes élémentaires	maturation	temps, atmosphère (humidité)
	Séchage	température, temps, atmosphère
	Calcination	température, temps, atmosphère (oxydante, réductrice)
	Conservation	atmosphère

TABLEAU 1.1.

Paramètres généraux à considérer lors d'une préparation par imprégnation d'un support préformé.

défaut de ne pas laisser de solution que l'on puisse analyser pour l'étude de l'imprégnation.

1.1.2.2. L'imprégnation avec excès (I.A.E.)

Cette technique est utilisée industriellement pour l'imprégnation de métaux en faibles concentrations. Le support poreux est immergé dans un grand volume de solution de sel du métal que l'on veut déposer. Les échanges sont favorisés par agitation. Il s'établit dans le temps un équilibre entre la concentration du sel à la surface du support et sa concentration dans la solution contenue dans le pore, puis un équilibre entre celle-ci et la solution extérieure aux pores. Les avantages de cette techniques sont les suivants :

- ce qui est adsorbé sur le solide ne l'est que par l'interaction libre entre la solution et le support.

- il reste de la solution en excès, ce qui permet d'une part de faire des mesures et des analyses afin d'obtenir des informations sur les interactions solution-support et d'autre part d'agir sur certains paramètres : concentration , température, pH, au cours de l'imprégnation.

Le défaut de cette technique est la difficulté de déposer une quantité prédéfinie d'un élément lorsque l'on ne connaît pas la capacité d'adsorption du support.

1.1.3. PARAMETRES DE PREPARATION

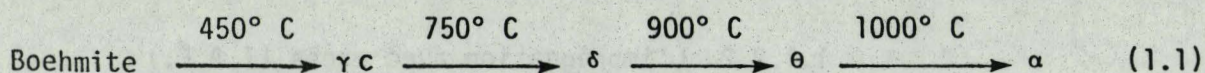
Chaque étape élémentaire possède ses propres paramètres de préparation auxquels il faut ajouter ceux liés au support et aux solutions de sels. Les principaux paramètres sont résumés dans le tableau 1.1. Compte tenu de l'utilisation d'un seul support et d'une solution aqueuse d'heptamolybdate d'ammonium (HAM), les paramètres qui nous intéressent plus particulièrement sont la teneur (concentration), le pH des solutions et la température de séchage et de calcination.

1.2. LE SUPPORT

1.2.1. NATURE - TEXTURE

Le support couramment utilisé industriellement et en

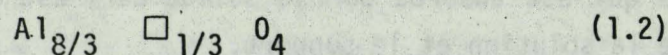
laboratoire est l'alumine γ_c . Elle est obtenue par déshydratation de la Boehmite ($\approx 400^\circ \text{C}$) selon la filiation :



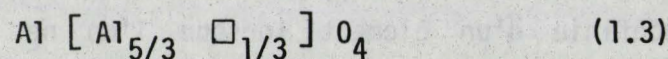
La texture de l'alumine γ_c peut varier dans de large proportion avec des aires spécifiques de 40 à 250 m^2/g et des diamètres de pores généralement inférieurs à 100 Å.

1.2.2. STRUCTURE

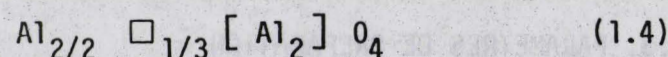
L'alumine γ_c a une structure spinelle déformée tétragonale-ment. Cette structure est lacunaire, la formule étant (4,5) :



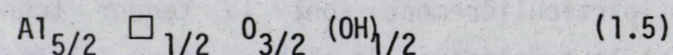
La répartition des cations et des lacunes en sites octaédriques et tétraédriques n'est pas connue précisément. Elle dépend de la température et évolue vers la disparition des lacunes tétraédriques lorsque la température augmente. Les deux formules extrêmes proposées sont (4):



et (6) :



Ces formules ne tiennent pas compte du fait que cette alumine contient des OH, la composition de $\gamma \text{Al}_2\text{O}_3$ étant : $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/5 \text{H}_2\text{O}$. Ces OH seraient essentiellement à la surface des cristallites et un modèle récent tenant compte de ceux-ci propose la formule suivante (7) :



D'après LIPPENS (8,9), les cristallites d' Al_2O_3 γ_c ont deux faces cristallographiques dominantes : (110) et (100). En considérant la face (110) deux empilements successifs C et D suivant la séquence CD CD CD suffisent à la décrire (figure 1.2).

La couche C contient autant de cations en sites tétraédriques qu'en sites octaédriques, la couche D ne contenant que des cations octaédriques.

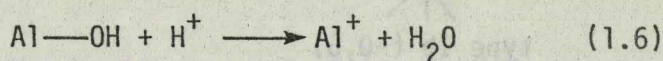
Une étude récente menée par BEAUFILS et BARBAUX (10) a confirmé les travaux de LIPPENS (8,9) en montrant par diffraction différentielle de neutrons que, pour une alumine γ de $48 \text{ m}^2/\text{g}$, la face (110) occupe 80 % de la surface, le reste étant composé de faces (100). La face (110) étant majoritaire, il est intéressant d'estimer le nombre possible de lacunes en surface. En effet, en supposant une répartition de 50 % de couche C et D, on peut compter le nombre théorique d'aluminium en sites tétraédrique et octaédrique à partir du schéma de la figure 1.2. On trouve pour une aire de 100 \AA^2 environ : 12 O , 6Al_{octa} , $3\text{Al}_{\text{tétra}}$. Le nombre de lacunes en surface (en supposant une répartition uniforme de celles-ci entre la surface et l'intérieur des cristallites) serait d'environ 1 à 1.5 lacunes par nm^2 en fonction des formules utilisées.

1.2.3. GROUPEMENTS HYDROXYLES DE SURFACE

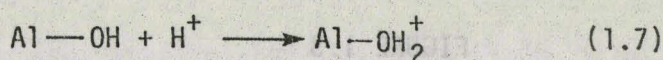
Les groupements OH de surface peuvent avoir différentes acidités en fonction de la face cristallographique et de leur localisation sur ces faces (11). Les principaux types d'OH présents sur les faces (110) et (100) de l'alumine γ sont reportés figure 1.3.

Ces espèces hydroxyles confèrent à l'alumine des propriétés amphotères dont le paramètre important est le point isoélectrique (P.I.). Le P.I. d'un solide placé dans un électrolyte correspond à la valeur du pH de l'électrolyte pour lequel la surface du solide est électriquement neutre. La valeur du P.I. peut être déterminée par électrophorèse.

Lorsque le pH de la solution est inférieur au P.I., l'alumine se comporte comme une base et sa surface se charge positivement. La réaction s'écrit (12) :



ou



par compensation de cette charge les espèces sont adsorbées avec formation

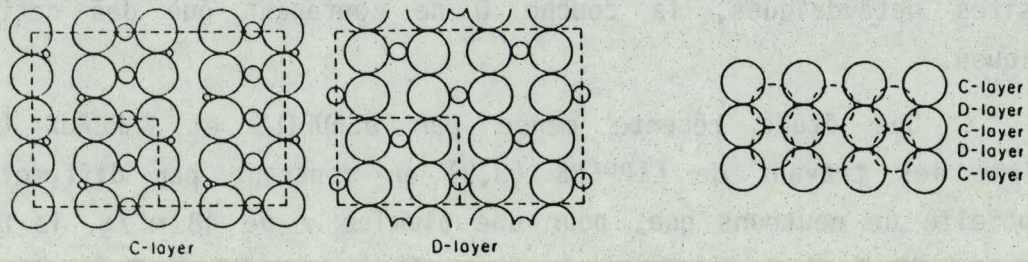
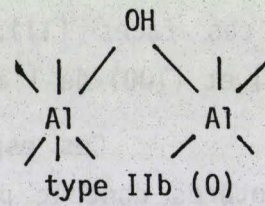
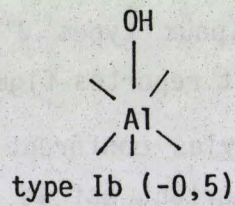
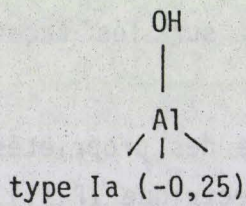


FIGURE 1.2

Structure de la face (110) de l'alumine γ c (8,9)

- face (110) :



- face (100) :

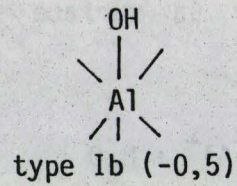
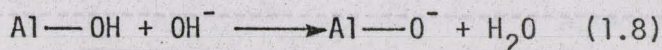


FIGURE 1.3

Différents types de groupement hydroxyles à la surface des cristallites de γ Al_2O_3 . (Les charges électroniques portées par les OH sont écrites entre parenthèses) (11).

d'une double couche électrique.

Un processus inverse intervient lorsque le pH est supérieur au P.I. L'alumine se comporte alors comme un acide selon la réaction:



dans ce cas, ce sont les espèces positives qui seront adsorbées préférentiellement.

Des charges de surface maximales de $10 \mu \text{C.cm}^{-2}$, soit 0.6 charges positives par nm^{-2} , peuvent ainsi exister à la surface de l'alumine en milieu acide (12).

Le P.I. d'une alumine γ est souvent pris égal à 9. Cependant, il faut noter qu'il peut varier suivant :

- la structure cristallographique de l'alumine,
- la quantité et la nature des ions étrangers retenus pendant la préparation (13).

De plus chaque oxyde a un P.I. particulier. La silice, parfois utilisée comme support, à un P.I. d'environ 4 (14). Ce paramètre aura donc un rôle important lors de l'imprégnation.

La déshydratation de l'alumine procéderait par condensation de groupes OH, de préférence de types différents (11). Ainsi, sur les faces (111) et (110) de α et $\gamma \text{Al}_2\text{O}_3$, il ne resterait que des rangées de groupes OH (les plus fortement fixés) après une déshydratation de 50 %. Ces chaînes d'OH seraient parallèles et de tailles diverses. Sur la face (100) sur laquelle les OH sont tous de même type, la déshydratation se ferait de façon aléatoire (11,15) en laissant des OH isolés mais aussi des groupes d'OH qui peuvent être en chaînes. Il faut noter que le comportement de la silice est tout à fait différent, la déshydratation donnant des paires d'OH (16).

Sur une surface complètement hydroxylée on peut estimer le nombre d'OH à $\approx 10\text{-}12 \text{ OH.nm}^{-2}$. Si l'on considère la face (110) on trouve d'après KNOZINGER (11) pour 100 \AA^2 : 2,3 OH de type Ia, 2,3 OH de type IIb et 4,7 OH de type Ib. Par ailleurs, compte tenu du nombre de charges de surface pouvant exister en solution, on constate que moins de 10 % des OH semblent s'ioniser en solution aqueuse.

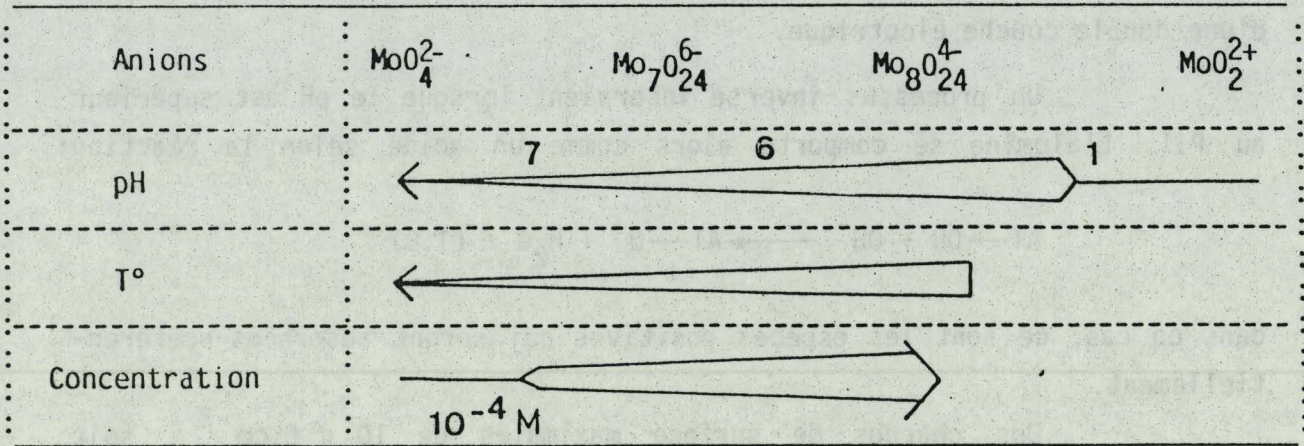


FIGURE 1.4

Effet du pH, de la température, de la concentration sur le type d'anions du molybdène en solution (19,20).

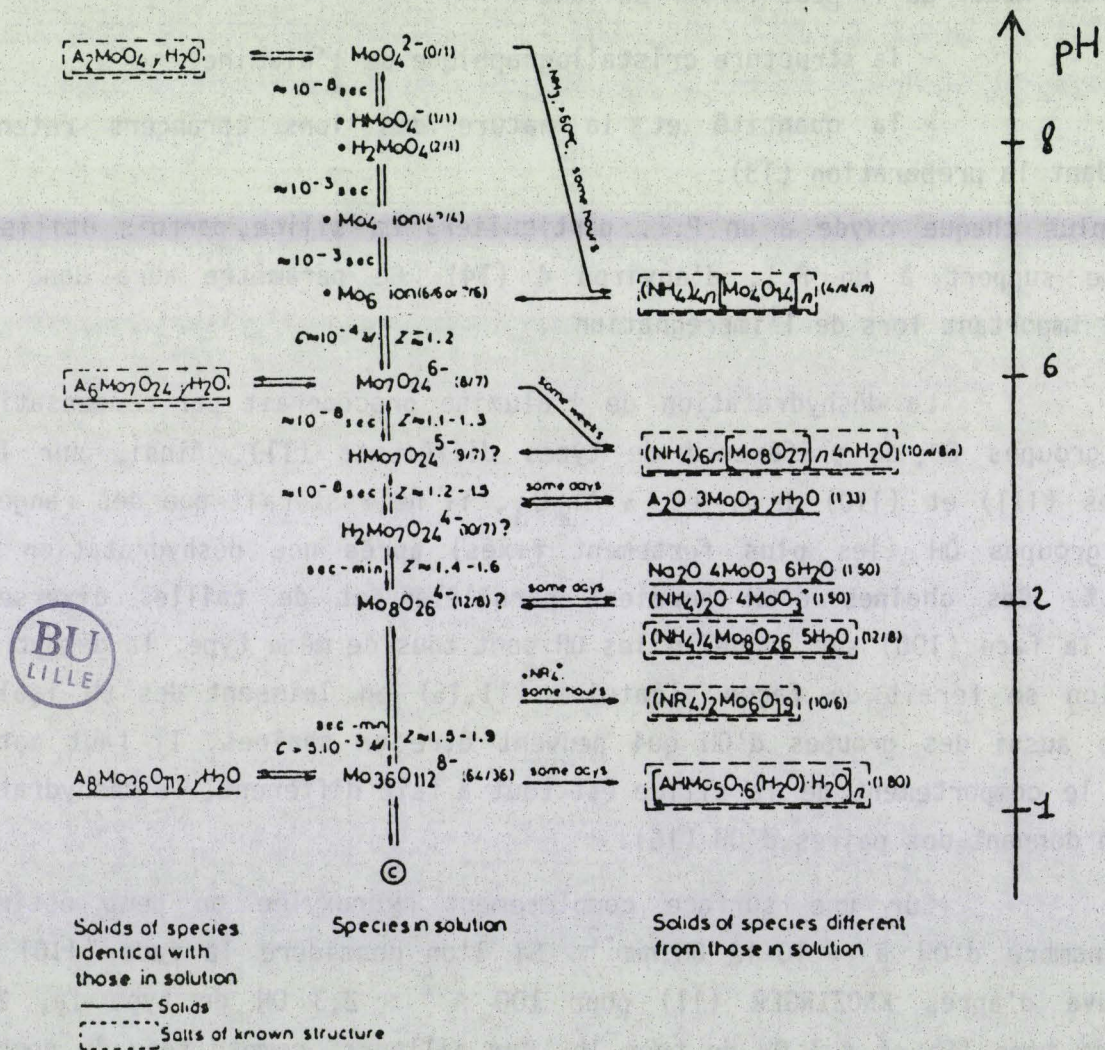


FIGURE 1.5

Filiation des espèces du molybdène en solution aqueuse, en fonction du pH (19).

Avec : C = espèce cationique (MoO_2^{2+}), Z = rapport nombre d' H^+ /nombre de MoO_4^{2-} consommés,

* = espèce apparaissant en faible quantité, ? = espèces inconnues.

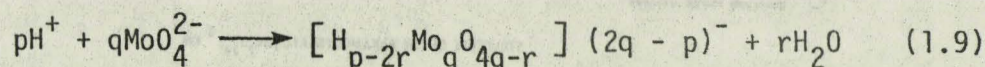
1.2.4. CONCLUSION

Ces éléments permettent de préciser les trois possibilités à envisager pour la fixation (et donc la répartition) des espèces à la surface de l'alumine. On peut en effet avoir une répartition déterminée soit par les sites lacunaires de surface (octaédrique et/ou tétraédrique) par les groupes hydroxyles ionisables en solution (dans les conditions de pH considérées) ou enfin par les groupes hydroxyles restant après déshydratation et pouvant réagir avec les espèces adsorbées.

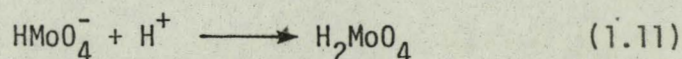
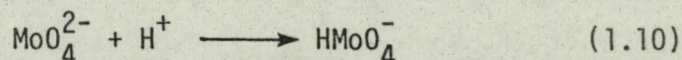
1.3. CHIMIE DU MOLYBDENE EN SOLUTION

Le molybdène existe en solution aqueuse sous la forme d'ions oxygénés, à l'état d'oxydation Mo^{+VI} dans des conditions normales. La caractéristique essentielle de cet élément est de former des polyanions soit entre eux (isopolyanion), soit avec des ions étrangers (hétéropolyanion), ceci en fonction des caractéristiques de la solution (17,18).

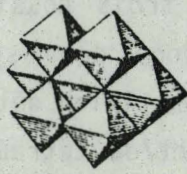
La formation de ces polyanions est une poly-condensation qui dépend de trois paramètres : pH, concentration et température. L'effet de ces paramètres sur le degré de polymérisation est schématisé figure 1.4. La réaction globale s'écrit d'une façon générale (19) :



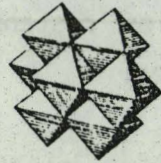
Si l'effet des paramètres, pH, température, concentration semble faire l'unanimité, il n'en est pas de même de la nature des espèces en solution. A faible concentration (10^{-4} , 10^{-5} M), la filiation des espèces en fonction du pH (19,21) :



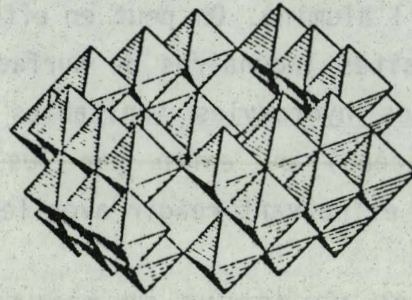
semble être reconnue par de nombreux auteurs. Pour ces concentrations, on peut donc affirmer l'existence des anions MoO_4^{2-} , HMoO_4^- et H_2MoO_4 parfois écrite sous des formes hydratées, telles que $[\text{MoO}(\text{OH})_5]^-$ ou $[\text{MoO}_3\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ et $\text{Mo}(\text{OH})_6$ ou $\text{MoO}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (20,21).



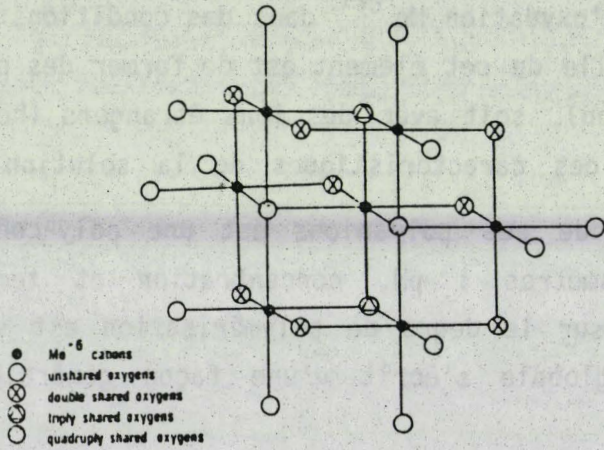
$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$



$\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$



New proposed structure for the $\text{Mo}_{30}\text{O}_{112}^{4-}$ ion.



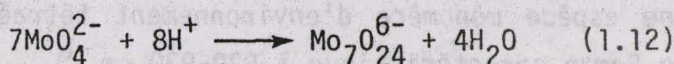
STRUCTURE OF THE PARAMOLYBDATE (Mo_7O_{24})⁶⁻ ION



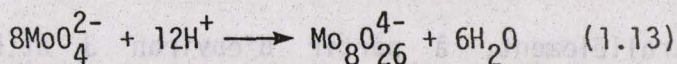
FIGURE 1.6

Structures proposées de quelques polyanions du molybdène (19).

A concentration plus élevée, le pH joue un très grand rôle dans le degré de polymérisation. Le nombre d'espèces proposées au fil des années est considérable, de même que le nombre de méthodes d'analyse et d'investigation utilisées (19). La première étape de la polymérisation est en général admise, bien que son mécanisme ne soit pas élucidé. C'est le passage de l'espèce MoO_4^{2-} tétraédrique à l'espèce $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, constituée de molybdène octaédrique, en milieu légèrement acide (pH = 6) suivant la réaction (17,18) :



L'étape suivante mettant en jeu l'espèce $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ suivant la réaction (21) :



a longtemps été admise. Cependant, dans une revue bibliographique récente sur ce sujet, K.H. TYTKO et O. GLEMSER (19) proposent un schéma (figure 1.5) dans lequel ils considèrent l'existence de cette espèce comme non prouvée. Selon ces auteurs, les seules espèces dont l'existence a été réellement démontrée sont : MoO_4^{2-} , $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ et $\text{Mo}_{32}\text{O}_{112}^{8-}$, cette dernière étant une espèce qu'ils ont découverte (22). Les structures solides envisagées pour ces différentes espèces sont représentées figure 1.6 (18,19).

En milieu très acide (pH < 1), une dépolymérisation se produit pour donner des cations dont l'élément de base serait le MoO_2^{2+} (23, 24).

Il faut par ailleurs noter l'existence en phase gaz d'une espèce hydratée volatile $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$ vers 400-450° C (25,26).

Ces éléments permettent de montrer que le pH et la concentration sont deux paramètres contrôlant la présence d'une espèce en solution, celle-ci pouvant atteindre une taille considérable ($\text{Mo}_{32}\text{O}_{112}^{8-}$). Cependant, dans nos conditions de travail, nous aurons surtout à considérer l'équilibre (formule 1.12) molybdate (MoO_4^{2-}) - heptamolybdate ($\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$).

1.4. LE SYSTEME MoO₃/Al₂O₃

1.4.1. NATURE DES PHASES OXYDES SUPPORTEES EN FONCTION DE LA TENEUR

La teneur en molybdène est un paramètre déterminant la nature de la phase supportée à l'état précurseur oxyde. Quatre types d'espèces sont ainsi distinguées par SRL (27-35) :

- A faible teneur : de 0 à 0.6 at.Mo.nm⁻² (3 % pds MoO₃ pour 240 m²/g) une espèce monomère d'environnement tétraédrique déformé est observée (bande Raman caractéristique à 920-930 cm⁻¹)

- De 0.6 à 4.5 - 5.5 at.Mo.nm⁻² (20 % pds de MoO₃) une espèce de type polymolybdate est mise en évidence (bande à 950 cm⁻¹ et à 220 cm⁻¹ (caractéristique de ponts Mo⁰-Mo)).

- Parallèlement, à partir d'environ 3 at.Mo.nm⁻² mais surtout après 5 at.Mo.nm⁻² des cristallites de MoO₃ "libres" sont identifiés (bandes très intenses à 820 et 995 cm⁻¹).

- L'espèce Al₂(MoO₄)₃ est parfois observée à forte teneur (4 à 5 at.Mo.nm⁻²) et pour des calcinations longues ou à des températures plus élevées (35,36). La présence de cette espèce indique un début de transformation du support, ce qui n'est pas souhaité.

Il est bien établi par SPX que le degré d'oxydation du molybdène dans les précurseurs oxyde est principalement +6. Cependant, le doublet Mo3d est plus large que celui du Mo⁺⁶ dans MoO₃. Ceci est interprété soit par la présence de quelques ions Mo⁵⁺ soit par la présence de divers environnements (octaédrique et tétraédrique) de l'ion Mo⁶⁺ (29,35, 37,38). Cet élargissement du pic est néanmoins significatif de l'interaction des espèces Molybdène avec le support. Ainsi, HERCULES et coll. (35) observent un rétrécissement des pics Mo_{3d} et Al_{2p} lorsque le MoO₃ "libre" se forme, traduisant le fait qu'à partir d'une certaine teneur la formation du MoO₃ est préférentielle à celle de la phase supportée de type polymolybdate.

La distribution entre ions tétraédrique et octaédrique n'est pas clairement établie. Si à faible teneur le Mo_T⁺⁶ domine, dans la zone de la phase polymolybdate les deux environnements semblent

coexister. Ceci est suggéré par des études en réflexion diffuse (39,40) ou par des études de réduction. Ainsi HERCULES et Coll. (35) montrent que Mo_T^{+6} ne se réduit qu'en Mo^{5+} et Mo_O^{+6} qu'en Mo^{4+} ce qui leur permet de suivre par SPX la variation de chaque espèce après réduction par H_2 . La distribution obtenue est illustrée figure 1.7 pour une série d'échantillons $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($196 \text{ m}^2/\text{g}$) à teneur croissante en molybdène, préparée par imprégnation à sec.

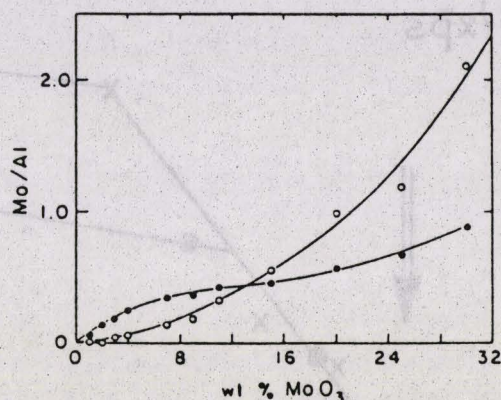


FIGURE 1.7

Distribution des degrés d'oxydation du molybdène Mo^{5+} (●)
 Mo^{4+} (○) déterminée par SPX après réduction par H_2 ,
 500° C pendant 12 heures (35).

Compte tenu des résultats obtenus par SRL, il semble que l'on puisse assimiler l'espèce tétraédrique à l'espèce monomère et l'espèce octaédrique à l'espèce polymère. Celles-ci coexisteraient donc avec des proportions différentes en fonction de la teneur sur le précurseur oxyde.

1.4.2. REPARTITION A LA SURFACE DU SUPPORT

La SPX permet d'étudier la répartition de ces espèces en fonction de la teneur. Nous avons reporté figure 1.8 la variation de la réponse photoélectronique du molybdène ($\text{Mo}_{3d}/\text{Al}_{2p}$) en fonction de la teneur, obtenue sur deux séries d'échantillons ayant des supports

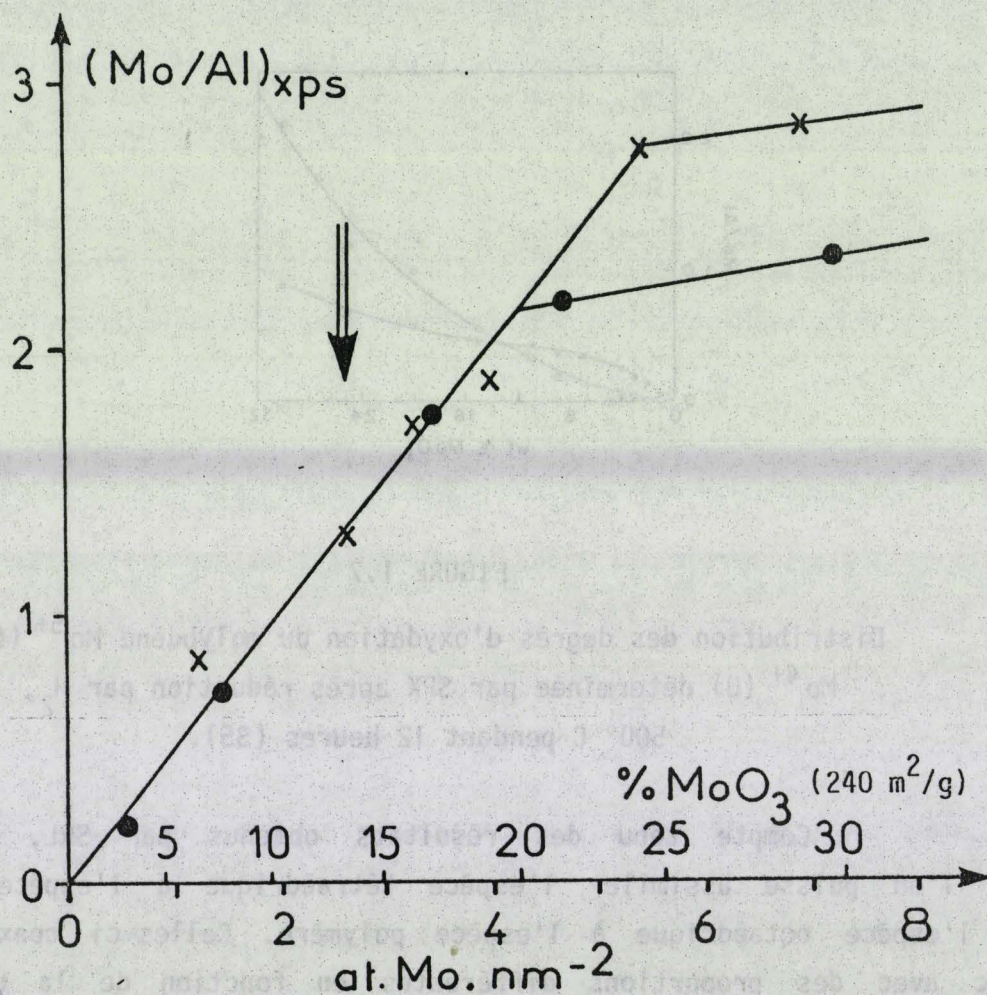
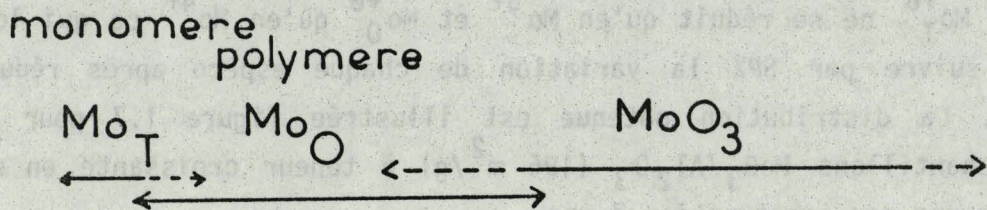


FIGURE 1.8

Variation de la réponse photoélectronique du molybdène en fonction de la teneur
 (en at.Mo.nm^{-2} ou % pds de MoO_3 pour $240 \text{ m}^2/\text{g}$)
 pour les séries d'échantillons $\text{MoO}_3/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ d'aires spécifiques :
 $\times 100 \text{ m}^2/\text{g}$, $\bullet 240 \text{ m}^2/\text{g}$ (29,37,38,42).
 La série x a subi une correction de l'aire spécifique (annexe 2).

d'aires spécifiques différentes : $238 \text{ m}^2/\text{g}$ pour la série étudiée par DUFRESNE (29,38) et $100 \text{ m}^2/\text{g}$ pour la série étudiée par GRIMBLOT (37). Ces courbes sont constituées d'une partie linéaire suivie d'une rupture de pente dans la zone de teneur de $4.5 - 5.5 \text{ at.Mo.nm}^{-2}$. Ces résultats sont interprétés par le recouvrement uniforme de la surface du support jusqu'au point de saturation de la monocouche d'adsorption correspondant à une aire occupée de $20 \text{ à } 25 \text{ \AA}^2$ par ion molybdène. Ce point de saturation est légèrement différent pour les deux séries analysées avec une meilleure répartition vers 5 at.Mo.nm^{-2} sur le support de $100 \text{ m}^2/\text{g}$. La rupture de pente correspond à la formation de petits cristallites. Cette interprétation est en parfait accord avec les résultats SRL, la présence de MoO_3 "libre" observée par cette technique correspondant à l'hypothèse de la formation de cristallites en SPX. Une telle répartition correspond à la monocouche postulée initialement par LIPSCH et SCHUIT (43) et suppose le caractère bidimensionnel de la phase polymolybdate.

De telles courbes ont été obtenues par ailleurs pour les systèmes $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$, Mo/SiO_2 mais aussi pour les systèmes $\text{W/Al}_2\text{O}_3$, W/SiO_2 . Il faut noter ici la très grande similitude entre les systèmes $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$ et $\text{W/Al}_2\text{O}_3$ pour lequel existe aussi l'espèce isolée, l'espèce polytungstate et la saturation de la monocouche à environ $5.5-6 \text{ at.W.nm}^{-2}$ (28-29 % pds WO_3 sur $200 \text{ m}^2/\text{g}$) d'après HERCULES (45). D'après MURRELL et Coll. (46) de très petits agrégats (quelques atomes) seraient observés par microscopie électronique pour le système WO_3/SiO_2 .

Sur la figure 1.8, nous avons indiqué d'une flèche la teneur habituelle des catalyseurs CoMo, NiMo standards. On observe que cette teneur correspond à environ la demi-monocouche et à la présence de la phase polymolybdate avec parfois un peu de MoO_3 "libre" et peut être une certaine quantité d'espèces monomères (35).

1.4.3. MODELES DE STRUCTURE DES ESPECES SUPPORTEES - NATURE DE LA PHASE POLYMOLYBDATE

Le concept de la monocouche a été développé par LIPSCH et SCHUIT (43) et a donné naissance aux modèles de répartition épitaxiaux du molybdène à la surface du support (6,47,48). Cette monocouche se construirait à partir de l'espèce monomère MoO_4^{2-} (en solution) se fixant

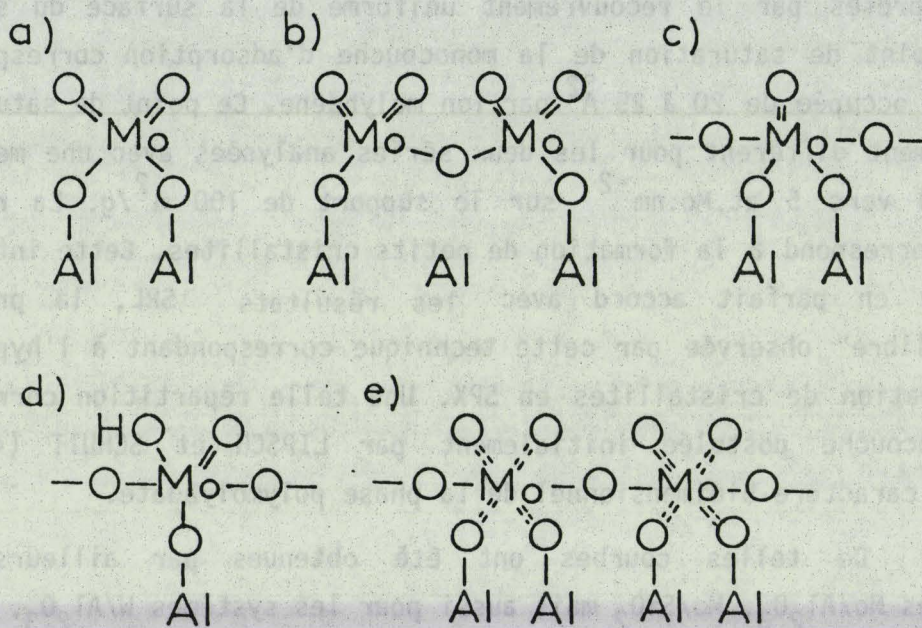


FIGURE 1.9

Différentes espèces de molybdène fixées à la surface de l'alumine :

- a) monomère ; b) dimère ; c,d,e) polymère,
- d'après les références 27,49,50.

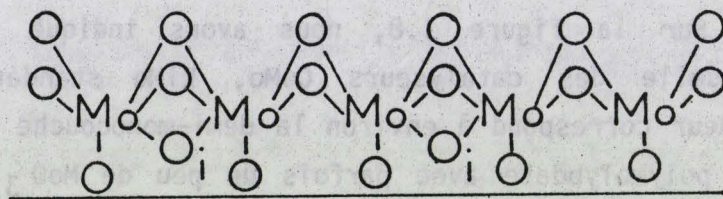


FIGURE 1.10

Modèle oligomère de WEIGOLD (54).



à la place de deux OH de surface pour donner une espèce tétraédrique du type de la figure 1.9a (49). La nature polymérique de la phase supportée proposée initialement à partir d'étude en réflexion diffuse (50) et confirmée par SRL (27) a introduit des schémas d'espèces possibles du type de ceux de la figure 1.9 (27,50).

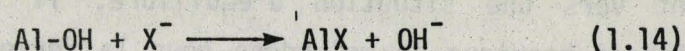
Il est maintenant reconnu que l'architecture de la phase supportée à l'état précurseur oxyde (calciné) peut dépendre de la nature de l'anion du molybdène fixé en solution. On peut schématiquement classer les modèles de la phase polymolybdate proposés dans la littérature en deux types de modèles : le modèle de pavés (51-53) et le modèle en chaîne (34,54).

Le modèle en chaîne propose une fixation en ligne des molybdènes correspondant aux chaînes d'OH de l'alumine déshydratée ceci quelque soit l'espèce de départ, ce qui suppose une transformation importante de l'anion paramolybdate si celui-ci est fixé. Le dernier modèle de ce type proposé est le modèle oligomère de WEIGOLD (54) dont le schéma est reporté figure 1.10. Ce modèle a cependant le défaut de ne pas tenir compte de l'existence de groupements $Mo = O$ terminaux dont la présence est mise en évidence en spectroscopie Raman ou infra-rouge.

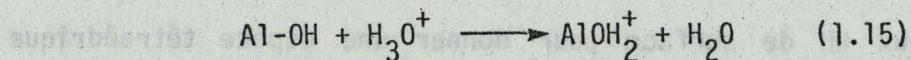
Jusqu'à présent, le modèle en pavés n'a été que rarement proposé. Il suggère la fixation d'ions paramolybdate et la conservation, l'aggrégation ou la désaggrégation partielle de ceux-ci pendant le séchage et la calcination (51-53). La présence d'aggrégats de quelques atomes présents dans le système WO_3/SiO_2 d'après l'étude en microscopie électronique de MURRELL et Coll. (46) supporte un tel modèle.

1.4.4. INTERACTION SOLUTION DE MOLYBDENE-SUPPORT, EFFET DU pH

Plusieurs modèles d'interaction sont proposés. Tous mettent en jeu un échange anionique du type (20,55,56) :



que l'on peut détailler en :



dans le cas de l'échange de MoO_4^{2-} .

L'existence de ce mécanisme est appuyée par les arguments suivants :

- au cours d'une imprégnation en lit fixe et en continu, on observe une croissance importante du pH au début de l'imprégnation (20),

- la disparition des bandes I.R. des hydroxyles de surface (41,57),

- une interaction forte qui ne peut être obtenue que par ce type d'échange (20).

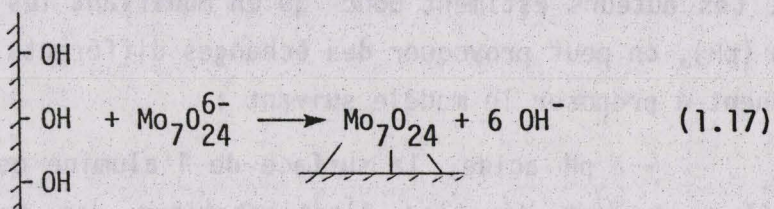
Le premier modèle de fixation des anions sur l'alumine est l'échange anionique de MoO_4^{2-} (31), échange qui expliquerait le dépôt de molybdène tétraédrique à faible teneur (27) et qui serait favorisé par le déplacement de l'équilibre (1.12) vers MoO_4^{2-} d'une part à cause de la libération des OH^- qui font disparaître les H^+ et d'autre part à cause de la disparition des MoO_4^{2-} fixés (31). L'apparition de la structure polymolybdate est alors expliquée de trois façons :

- à partir des MoO_4 fixés se bâtit une structure de molybdène octaédrique qui s'étend entre ceux-ci (27) au cours de l'imprégnation.

- tout est fixé sous forme de MoO_4^{2-} , cependant, pendant le séchage la disparition des éléments volatils (H_2O , NH_3) favorise la liaison des espèces entre elles et avec l'alumine (la disparition des NH_4^+ implique une acidification du milieu et donc une polycondensation est possible dans la solution restante) (31),

- si l'on considère que les réactions décrites ci-dessus évoluent lentement vers une situation d'équilibre, il reste alors en solution avant séchage beaucoup de molybdène sous la forme heptamolybdate ($\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$) qui se déposera lors de l'évaporation de l'eau contenue dans les pores.

Le second modèle serait l'échange anionique de l'ion heptamolybdate selon le schéma (51) :



car la solution de départ est souvent une solution d'heptamolybdate d'ammonium et l'équilibre (1.12) pourrait être difficile à déplacer (51).

La quantité de molybdène fixée par l'interaction solution-support peut être déterminée à partir des isothermes d'adsorption. De tels isothermes viennent d'être publiés pour le molybdène (58). Le point important de ces résultats est la valeur numérique de la teneur de saturation de la monocouche obtenue, qui correspond à la monocouche SPX déterminée par DUFRESNE et GRIMBLOT (37,38,42) et rejoint les expériences de SONNEMANS et MARS (59) qui par adsorption avaient également trouvé la valeur de 25 \AA^2 de surface occupée par un ion molybdène. Il semblerait donc que la monocouche obtenue est limitée par la capacité d'adsorption du support. Cependant la nature des espèces qui seraient ainsi adsorbées n'est pas clairement établie. Une modification du pH ou des concentration devrait influencer cette capacité d'adsorption.

Certains auteurs ont étudié le résultat d'imprégnation effectuées avec des solutions de pH différents mais de concentrations proches donnant des échantillons à 12-14 % pds de MoO_3 . JEZIOROWSKI et KNOZINGER (31) ont réalisé des I.A.S à $\text{pH} = 11(\text{MoO}_4^{2-})$ et $\text{pH} = 6(\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-})$. Ils ne constatent pas de différences de structure des espèces présentes sur le support et en concluent que, quelque soit le pH de la solution, c'est le MoO_4^{2-} qui est préférentiellement fixé à cause d'une élévation locale du pH dans le pore due à la libération des OH^{-} lors de l'échange.

Ces conclusions sont critiquées par WANG et HALL (60) qui, tout en acceptant les résultats obtenus par JEZIOROWSKI et KNOZINGER, disent que MoO_4^{2-} n'est pas préférentiellement fixé mais que les conditions d'imprégnation sont telles qu'il ne peut en être autrement. Cependant, pour eux, la formation du polymolybdate est consécutive à la précipitation

du molybdène restant en solution lors du séchage, avec une polymérisation due à l'augmentation de l'acidité du milieu provoquée par le départ de NH_3 . Ces auteurs estiment donc qu'en modifiant les conditions d'imprégnation (pH), on peut provoquer des échanges différents. Ces considérations les amènent à proposer le modèle suivant :

- à pH acide, la surface de l'alumine est chargée positivement, il y a donc fixation électrostatique des anions et polyanions existant en solution.

- à pH basique, la surface de l'alumine est chargée négativement, donc elle n'absorbe pas les anions de la solution, cependant ceux-ci se déposent lors du séchage, puis les liaisons avec l'alumine se créent pendant la calcination.

1.4.5. CONCLUSION

On retrouve au niveau de l'interaction solution de molybdène-support, les paramètres caractéristiques de chacun des systèmes isolés. La nature de l'espèce présente en solution, fixée et son évolution au cours de la préparation sont encore mal connues. On notera cependant que l'on observe sur le solide calciné, deux espèces qui existent en solution : monomère (anion molybdate) et polymère (anion heptamolybdate).

Le pH, qui permet de contrôler ces espèces, est donc un paramètre important dont les effets n'ont cependant pas encore été clairement mis en évidence. Néanmoins, les possibilités de contrôle des espèces et donc des structures de la phase oxyde justifient son étude.

Un autre point non clairement défini est la nature du paramètre imposant la saturation de la monocouche d'adsorption SPX à 5 at.Mo.nm^{-2} . Compte tenu du modèle d'échange et des isothermes d'adsorption, ce paramètre devrait être le nombre de sites ionisés en solution dans les conditions de pH et de concentration données. Cependant, lors du séchage et de la calcination, des phénomènes tels que l'acidification par décomposition de NH_4^+ , des variations de concentrations, des variations de dispersion, peuvent intervenir et modifier la répartition en monocouche.

1.5. LES SYSTEMES $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ET $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$

1.5.1. NATURE ET REPARTITION DES ESPECES A LA SURFACE DE L'ALUMINE

A la différence du molybdène ou du tungstène, le cobalt et le nickel ont une affinité très grande pour les sites lacunaires tétraédrique (Co, Ni) et octaédrique (Ni) de l'alumine. En effet, il existe des oxydes de structure spinelle quasi normale CoAl_2O_4 (Co uniquement en site tétra.), et inverse NiAl_2O_4 (avec environ 60 % des Ni en sites octa. et 40 % en site tétra, cette répartition étant fonction du traitement thermique du spinelle) (61). Le dépôt de Co^{2+} et Ni^{2+} à faible teneur conduit ainsi à la formation de "spinelle de surface" (62,63).

Nous avons reporté figure 1.11 les courbes obtenues par SPX par DUFRESNE et GRIMBLLOT (29,37,38), représentant la variation de la réponse photoélectronique du Ni et du Co en fonction de la teneur. On y observe une partie linéaire correspondant à une répartition uniforme des cations jusqu'à un seuil de saturation identique pour les deux cations (≈ 2 atomes $\cdot \text{nm}^{-2}$). L'analyse des énergies de liaison montre que le cobalt est tétraédrique du type CoAl_2O_4 (37) et, bien qu'il soit plus difficile de différencier le Ni tétraédrique du Ni octaédrique, DUFRESNE et Coll. (29,38) suggèrent la présence de Ni tétraédrique aux faibles teneurs. Remarquons que la teneur obtenue au seuil de saturation n'est qu'un peu supérieure à la valeur estimée du nombre de site lacunaire de surface de $\gamma \text{Al}_2\text{O}_3$ (chapitre 1).

Après le point de saturation de ces sites, une différence apparaît entre les deux systèmes. Dans le cas du cobalt, du Co_3O_4 est formé, tandis que dans le cas du Ni, il apparaîtrait un nickel octaédrique appartenant à une espèce NiO de surface plutôt qu'à du NiO libre qui n'apparaîtrait qu'à plus haute teneur (64). Ceci expliquerait la différence de pente des paliers. Par contre, la différence de pente des droites initiales est anormale compte tenu des sections de capture en SPX de ces deux éléments. Ce point a été discuté en détail par DUFRESNE (29,38) et permet d'en déduire une localisation différente du Co et du Ni par rapport à la surface, le cobalt s'enfonçant dans la surface, le nickel

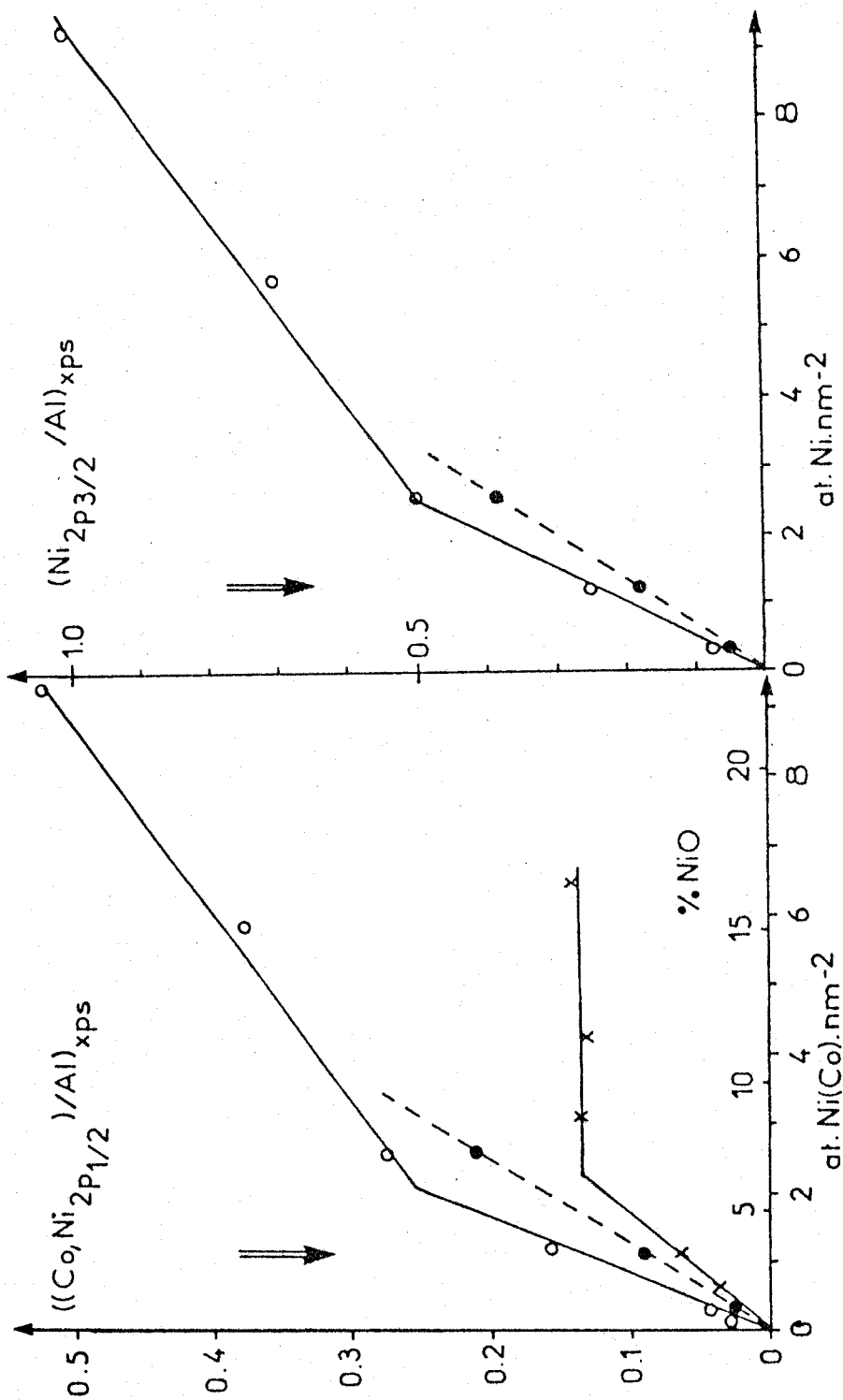


FIGURE 1.11

Variation de la réponse photoélectronique du nickel et du cobalt en fonction de la teneur en Co et Ni (en $at. Co(Ni). nm^{-2}$ ou $\% CoO(NiO)$ pour $240 m^2/g$). x alumine de $100 m^2/g$ (réponse corrigée)(37), et 0 Alumine de $240 m^2/g$. La courbe en pointillé correspond à une série NiMo à teneur en Mo constante (14 % pds MoO_3) (29,38).

restant plutôt au dessus.

Ces résultats peuvent être complétés par ceux de HERCULES et Coll. (64-66) obtenus sur des séries d'échantillons $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de $90 \text{ m}^2/\text{g}$ dans la zone de teneur de 5 à 40 at.nm^{-2} et reportés figure 1.12a*. Pour le système Ni, la correction de l'aire spécifique (annexe 2) sur le rapport d'intensité ($\text{Ni}_{2p3/2} / \text{Al}_{2p}$) donne une valeur voisine de celle obtenue par DUFRESNE à 8 at.Ni.nm^{-2} . Il y a donc complémentarité des résultats, le palier traduisant la formation et le grossissement de cristallites de NiO jusqu'à une teneur élevée d'environ 25 at.Ni.nm^{-2} où l'alumine, complètement recouverte, n'est plus détectée par SPX. Pour le système Co la correspondance entre les résultats de GRIMBLOT et ceux de HERCULES n'apparaît pas. En effet le signal du Cobalt se trouve au dessus du signal du nickel dans les résultats de la figure 1.12a ceci conformément au rapport des sections de capture de ces deux éléments. Il y a donc une zone intermédiaire d'environ $3 \text{ à } 7 \text{ at.Co.nm}^{-2}$ dans laquelle on passe d'un système CoAl_2O_4 de surface à des cristallites de Co_3O_4 (65) recouvrant la surface de l'alumine beaucoup plus vite que le Ni.

Des informations sur l'évolution dans la zone intermédiaire peuvent être obtenues en considérant le système $\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ dont HERCULES et Coll. (67) viennent de publier les résultats. Une alumine de $190 \text{ m}^2/\text{g}$ a été utilisée ce qui permet de mieux étudier cette zone intermédiaire. D'autre part, le Zn a un comportement très similaire au cobalt (ZnAl_2O_4 est également un spinelle normal). D'ailleurs le point de saturation du support est également observé à 12 at.Zn.nm^{-2} comme pour le Co. Dans la zone intermédiaire, on observe la présence de paliers qui traduiraient la formation de cristallites dont le nombre et la taille varieraient de manière particulière.

Notons enfin que ces auteurs définissent la monocouche à partir du point de recouvrement total du support ce qui ne correspond pas à la monocouche telles que nous l'avons définie pour le système Mo.

* Les résultats correspondant obtenus par SILR (figure 1.12b) seront discutés dans le chapitre 2

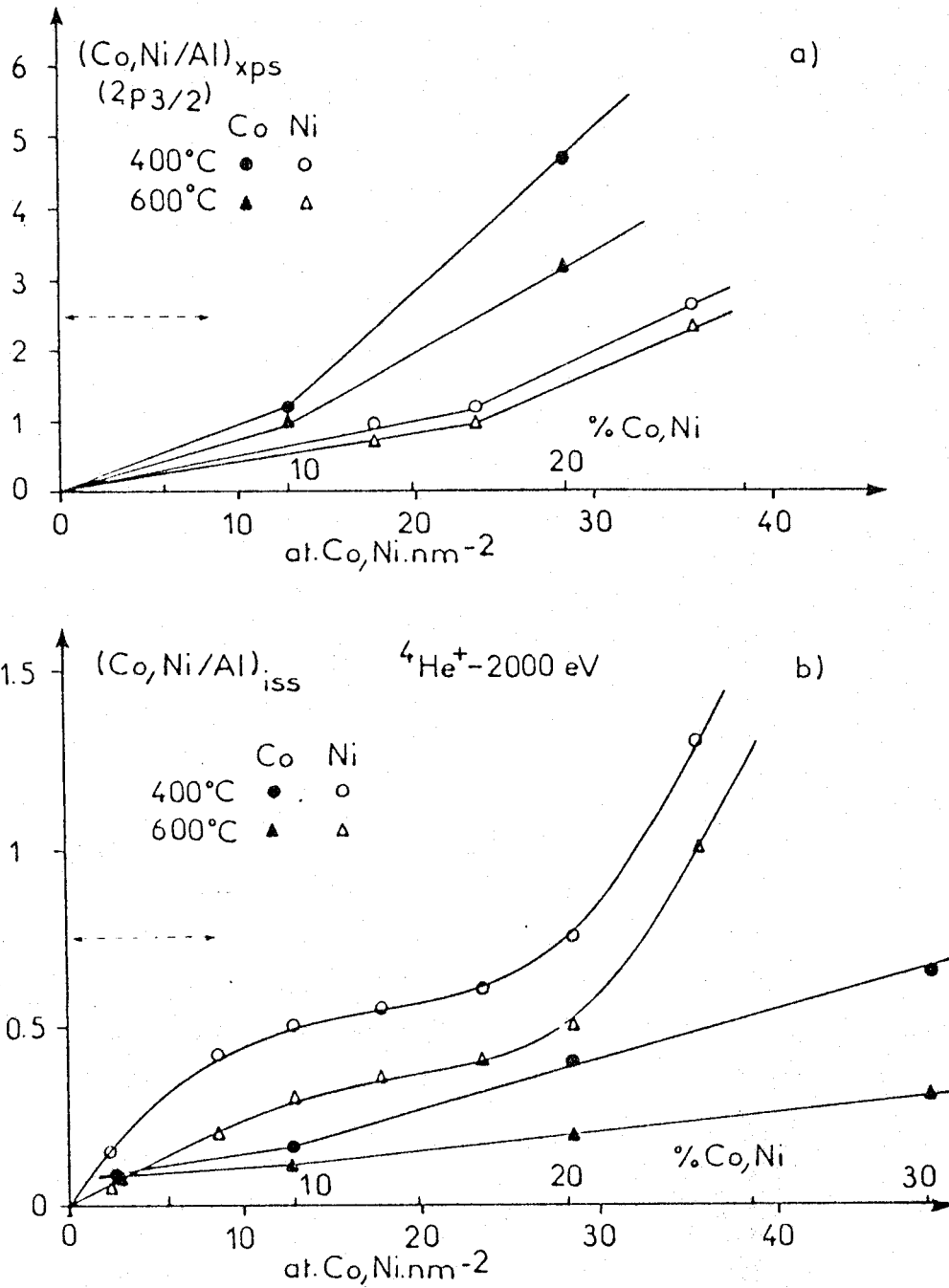


FIGURE 1.12

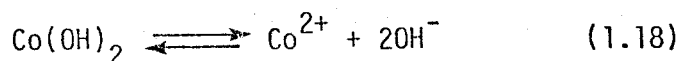
Variation des rapports d'intensité Co, Ni/Al en fonction de la teneur en métal sur γAl_2O_3 90 m²/g pour deux températures de calcination 400 et 600° C. a) SPX, b) SILR (64-66).

En pointillé zone de teneur étudiée par DUFRESNE et GRIMBLLOT (29,37,38)

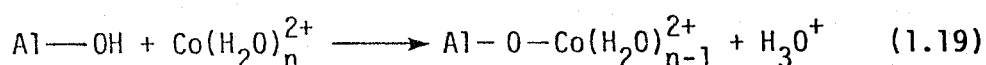
Voir figure 1.11.

1.5.2. INTERACTION SOLUTION DE COBALT OU DE NICKEL-SUPPORT

En solution le cobalt Co^{2+} et le nickel Ni^{2+} existent sous forme d'ions hydratés du type $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$. Leur solubilité est limitée par la formation de l'hydroxyde selon la réaction :



L'interaction avec le support est souvent écrite sous la forme d'un échange cationique du type (68) :



Cet échange sera donc favorisé par un milieu basique.

1.5.3. EFFET DE LA TEMPERATURE DE CALCINATION

Les résultats de HERCULES et Coll. reportés figure 1.12 montrent clairement l'effet de la température de calcination qui a pour effet de faire pénétrer le cation Co, Ni ou Zn dans la couche de surface de l'alumine. Cette observation est bien connue, et on notera qu'il suffit de températures et de temps de calcination peu élevés (400 à 600° C) pour que cet effet se produise, ces conditions correspondent à celles couramment utilisées pour la préparation.

1.5.4. CONCLUSION

Sur la figure 1.11 nous avons indiqué d'une flèche la teneur en promoteur habituelle des catalyseurs CoMo et NiMo. Ceci permet de montrer que l'on se trouve dans la partie linéaire des courbes SPX où les cations sont essentiellement distribués dans les sites lacunaires du support sous la forme de "spinelle de surface". Il apparaît également que les paramètres de préparation : température et temps de calcination, seront déterminants pour la répartition en profondeur du promoteur dans ces catalyseurs.

1.6. LES SYSTEMES CoMo - NiMo

1.6.1. NATURE ET REPARTITION DES PHASES OXYDES SUPPORTEES

Le cobalt et le nickel existent sous la forme de molybdate CoMoO_4 et NiMoO_4 dans lesquels, pour la phase stable à température ambiante, le molybdène est dans un environnement tétraédrique et le cobalt ou le nickel dans un environnement octaédrique. La présence de ce type de composé est donc possible dans les systèmes CoMo et NiMo supportés. Les échantillons étant souvent préparés par imprégnation successive, ces composés sont rarement observés sur l'alumine contrairement à la silice (27). (Dans le cas d'une imprégnation simultanée, la présence de CoMoO_4 ou NiMoO_4 est par contre plus souvent notée).

Il ressort de la littérature récente, qu'il faut considérer le dépôt du cobalt ou du nickel sur une surface partiellement occupée par le molybdène. Il y a donc la possibilité de présence des mêmes phases que pour les systèmes Mo, Ni, Co dans la limite de la surface du support disponible.

Ainsi, pour le système CoMo de nombreux auteurs notent la présence de CoAl_2O_4 à faible teneur en Co (27,69-71). De plus, une occupation des sites tétraédriques de l'alumine par le zinc gêne la formation de CoAl_2O_4 et conduit à l'apparition de Co_3O_4 et d'un cobalt en interaction avec le molybdène (39).

Au niveau de la répartition, les résultats SPX de DUFRESNE obtenus sur une série d'échantillons NiMo à teneur en molybdène constante montrent (figure 1.11) que la présence de molybdène atténue un peu le signal du nickel par rapport au système Ni (29,38). Ce nickel est du type NiAl_2O_4 ou/et NiMoO_4 , la décroissance du signal étant interprétée par une interaction électronique du nickel avec le molybdène. Une autre interprétation possible est, par exemple, la formation d'un NiO de surface sur la partie libre de l'alumine dont les sites tétraédriques sont déjà saturés par le Ni.

Dans le cas du système CoMo, l'effet est inverse. En effet, les résultats de DELMON et Coll. (71) obtenus par SPX sur une série d'échantillons CoMo à teneurs variables, montrent un accroissement important du signal du Co lorsque la teneur en molybdène est importante.

A partir d'un échantillon CoMo industriel (HR 306), DUFRESNE (29,38) montre également que le signal du Co est plus important que pour l'échantillon Co/Al₂O₃ de même teneur en cobalt.

Ces observations montrent qu'à partir d'une certaine teneur en Co ou Ni, compte tenu de l'occupation d'une partie de la surface du support par le molybdène et de la formation probable d'un spinelle de surface sur l'autre partie, le promoteur peut se positionner en interaction avec la phase polymolybdate ou/et sur le spinelle de surface. Dans le cas du cobalt, il semble admis que celui-ci se place plus en surface lorsqu'il y a du molybdène, donc sur ou dans la phase Mo. On parle alors d'une bicouche Co(Ni)-Mo-Al. Cependant, des bicouches du type Mo-Co-Al ont été proposées sur la base de résultats SILR (72-74). Ceux-ci seront discutés dans le chapitre 2 dans lequel nous montrons que sauf pour des températures de calcination élevée, cette interprétation ne peut être retenue.

L'environnement du cobalt ou du nickel en interaction avec le molybdène serait d'après des études par spectroscopie de réflexion diffuse, octaédrique (39,55,56,75) comme dans CoMoO₄ ou NiMoO₄, le molybdène de la phase polymolybdate étant par contre octaédrique.

1.6.2. INTERACTION SOLUTION DE COBALT OU DE NICKEL - PRECURSEUR MoO₃/Al₂O₃

Peu d'informations existent dans la littérature sur l'interaction entre les cations en solutions et le précurseur Mo et sur l'état du précurseur dans la solution. Cette question intervient obligatoirement dans le cas d'une imprégnation successive. ESCUDEY-CASTRO et al. (76) ont montré par électrophorèse que le précurseur Mo avait un point isoélectrique inférieur à celui du support seul, ce qui peut favoriser l'adsorption des cations hydratés. Compte tenu de la présence probable de parties libre et recouverte de Mo de la surface du support, on peut considérer que la partie libre met en jeu des adsorptions du type de celles se déroulant dans le système Co ou Ni/Al₂O₃. Par contre, on ne sait pas si l'adsorption sur la phase Mo supportée peut avoir lieu. Néanmoins, l'existence du molybdène sous forme d'anions devrait être favorable à la fixation des cations hydratés de Co ou Ni.

1.6.3. CONCLUSION

Dans les précurseurs CoMo-NiMo, l'interaction promoteur-phase molybdène est particulièrement difficile à définir. Il semble maintenant admis que cette phase n'est ni du CoMoO_4 , ni du NiMoO_4 . Dans le cas des NiMo, l'existence de phase du type hydraté $\text{NiO}_x \cdot \text{MoO}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (77) ou d'un hétéropolyanion du nickel (78) ont été proposées. Pour les deux systèmes, la présence d'une partie du promoteur en interaction avec le support sous la forme de CoAl_2O_4 ou NiAl_2O_4 de surface doit être considérée. Une fois ces phases formées, il semble que le promoteur puisse soit se déposer en partie en interaction avec le molybdène, soit (ou et) se déposer sur la phase spinelle de surface. Compte tenu de la méconnaissance des interactions en solutions entre le promoteur et le précurseur Mo lors de l'imprégnation du promoteur, il est impossible de dire si la répartition au niveau des précurseurs oxydes calcinés est déterminée dès l'imprégnation.

C H A P I T R E 2

ETUDE DE LA REPARTITION DES
PHASES Ni, Mo, NiMo SUPPORTEES PAR
LA SPECTROSCOPIE D'IONS LENTS RETRODIFFUSES.

--0000000--

	Page
2.1. ETUDE DE LA DISTRIBUTION ATOMIQUE DANS LES CATALYSEURS NiO-MoO ₃ /γAl ₂ O ₃ PAR LA SPECTROS- COPIE D'IONS LENTS RETRODIFFUSES (SILR). IN- FLUENCE DES CONDITIONS EXPERIMENTALES.....	40
2.2. ETUDE COMPARATIVE DE SERIES D'ECHANTILLONS Ni, Mo, NiMo.....	46
2.2.1. RESULTATS.....	46
2.2.2. DISCUSSION.....	47
2.2.2.1. Comparaison SPX-SILR.....	47
2.2.2.2. Effet de l'érosion.....	47
2.2.2.3. Evolution du rapport des intensités O/Al..	49
2.2.2.4. Les systèmes Ni et Co.....	49
2.2.2.5. Le système NiMo.....	52
2.3. CONCLUSION.....	53

Le nombre d'études de solides pulvérulents catalytiques par SILR est peu élevé. Depuis 1975, on peut citer les travaux de WHEELER et Coll. (79,80) et Mc CUNE et Coll. (81,82) sur différents oxydes dont CoAl_2O_4 , NiAl_2O_4 , Al_2O_3 , les travaux de KELLEY et Coll. (83,84) sur des catalyseurs métalliques supportés et un travail récent sur des zéolites (85). Curieusement, ce sont les précurseurs oxydes de catalyseurs d'hydrotraitement qui ont fait l'objet du plus grand nombre d'études par SILR avec les travaux de HERCULES et Coll. (35,45,64,65,74), DELANNAY et Coll. (72-73) et KNOZINGER et Coll. (78,86-88).

De ces travaux, il ne résulte pas de procédure expérimentale bien définie compte tenu du grand nombre de paramètres intervenant en SILR et dont l'analyse est donnée en annexe 4. Nous avons donc adopté une approche expérimentale visant à déterminer l'influence des conditions de mesure et à maîtriser celles-ci. Cette étude, relatée dans un premier paragraphe, a été faite sur des précurseurs oxydes et permet de discuter la répartition en profondeur du promoteur.

Des séries d'échantillons de précurseurs oxydes Ni, Mo, NiMo supportés (tableau 2.2, série I) seront ensuite comparées. Ces échantillons ont déjà été caractérisés par DUFRESNE (29,38) et PAYEN (30) en SPX et SRL. Les résultats ont été résumés dans le chapitre précédent. Cette série d'échantillons de référence permet donc d'évaluer les possibilités de la SILR pour la caractérisation des phases supportées. Les résultats obtenus compléteront par ailleurs ceux déjà acquis par SPX et SRL.

2.1. STUDY OF THE ATOMIC DISTRIBUTION IN NiO-MoO₃/γAl₂O₃ CATALYSTS BY ION SCATTERING SPECTROSCOPY (ISS) INFLUENCE OF THE EXPERIMENTAL CONDITIONS

by Slavik KASZTELAN, Jean GRIMBLOT, Jean-Pierre BONNELLE

Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène, E.R.A. C.N.R.S. n° 458
Université des Sciences et Techniques de Lille
59655 Villeneuve d'Ascq Cedex (France)

(Reçu le 16.5.83, accepté le 4.9.83)

RESUME

La spectroscopie d'ions rétrodiffusés a été utilisée dans le but de déterminer la distribution atomique à la surface d'un échantillon NiO-MoO₃/γAl₂O₃. Les conditions expérimentales et le conditionnement de l'échantillon (en particulier, l'énergie des ions incidents, le temps de décapage ionique par ⁴He⁺, le temps de "dégazage") influencent notablement les rapports d'intensité des éléments conduisant à des difficultés dans la description de la surface en terme de distribution atomique. Des effets d'écran provenant des différents rayons ioniques des espèces présentes dans le système et des effets de contamination, sont supposés être à l'origine des difficultés dans l'interprétation. L'analyse des effets d'écran conduit à la conclusion qu'il n'existe pas de bicouche Mo-Ni-Al sur notre échantillon.

ABSTRACT

The application of ISS in order to investigate the surface composition of a Ni-MoO₃/γAl₂O₃ system is discussed. It is found that the experimental conditions and sample conditioning (in particular, energy of the probe ion, time of ⁴He⁺ sputtering, time of degazing) influences the intensity ratio of the elements leading to difficulties in the description of the surface in terms of atomic distribution. Atom shielding effects which origin comes from different atomic radii of the species involved in this study and some contamination are supposed to be the origin of the difficulties in interpretation. Considerations about the shielding effect lead us to the conclusion that there is no bilayer Mo-Ni-Al on our sample.

Introduction

The alumina supported NiO-MoO₃ or CoO-MoO₃ phases are the oxidic precursors of hydrotreating catalysts. These phases are known to be well dispersed and in interaction with the carrier (γ-Al₂O₃) surface, but the localization of nickel or cobalt relative to molybdenum or alumina is still a matter of debate and is an important question in regards to the promotor role of Ni or Co in the catalytic reaction.

The low energy ion scattering spectroscopy (ISS or LEIS), a technique which is known to provide a sample analysis limited to the first monolayer of the surface, was recently used for characterizing hydrotreating catalysts (1-6). From the evolution of the intensity of the elements as a function of the time of ion bombardment a picture of the depth concentration profile can be given. The conclusions about the distribution of the elements on the carrier surface, reached by the three groups of workers mentioned in references (1-6) are not in agreement. This can be due to different methods of sample preparation and/or to different operating conditions during the ISS measurements.

In order to clarify the situation, different experimental conditions and sample conditioning have been explored and their effects on the depth profile are reported, always using the same NiO-MoO₃-γAl₂O₃ sample.

Experimental

The NiO-MoO₃-γAl₂O₃ sample was prepared by a two step impregnation (pore filling method) of γ-Al₂O₃ extrudate (246 m²g⁻¹). Molybdenum was deposited first by impregnation with an ammonium paramolybdate solution with subsequent drying (110°C) overnight) and calcination (350°C, 1hr), then followed by impregnation of nickel nitrate with subsequent drying and calcination

(500°C, 1 hr). The deposited amounts were 7.2 wt % NiO and 14 wt % MoO₃. This sample preparation is relatively similar to that used for some samples by Knözinger *et al.* (3-4-5) but the support surface area and the metal loading are different (3% - 12% for NiO and MoO₃ instead of 7% - 14% in our case).

The samples were ground finely in a mortar; a part was compressed (2 tons/cm²) in order to make self-supported pellets (NiMo[p]) and with a another part, a suspension in isopropyl alcohol was made and then a thin skin of sample was deposited in a gold foil by vaporisation (NiMo[v]). We have checked that the foil is completely covered as no Au peak was detected by ISS.

The ISS experiments were carried out in a Leybold LH-S10 spectrometer under UHV (better than 5.10⁻⁹ Torr, in presence of the sample). For the NiMo[v] and NiMo[p] samples different times under vacuum were considered, i.e. one night and 3 days for NiMo[p] (NiMo[ps] and NiMo[pl] respectively), 2 hours and one night for NiMo[v] (NiMo[vs] and NiMo[vi] respectively). The notation used is 1 for the longer time under vacuum of NiMo[p] or NiMo[v] and s for the shorter time. The ion used was ⁴He⁺ with different incident energies (500, 1 000, 2 000 eV) with the same emission current (1 mA). A surface of 4 mm² (2 x 2) was rastered and the current density was estimated to 2, 4, 5 μA/cm² for each energy. The broad band of secondary ions is attenuated by using a flood electron gun which neutralizes the surface charges. In spite of partial overlapping of the Ni and Mo peaks, the intensities are considered equivalent to peak height giving a sufficient accuracy for a qualitative approach. The samples with 7.2 wt % NiO-γAl₂O₃ and 14 wt % MoO₃-γAl₂O₃ were prepared with the same procedure as for NiO-MoO₃-γAl₂O₃ catalysts. MoO₃ (anhydride molybdique from Prolabo) and NiO (Prolabo) were also used as reference compounds.

Results and discussion

Shielding effects

The ISS spectra of the NiMo [vl] sample using different primary ion beam energy (E_0) after 5 minutes of etching at 2 000 eV with $^4\text{He}^+$ to remove a certain part of contamination are reported in figure 1. The peaks of the four elements, relatively well resolved, appear in the increasing mass order as predicted by the energy ratio E/E_0 determined from the scattering kinematics (7) but their relative intensities are highly dependent on E_0 .

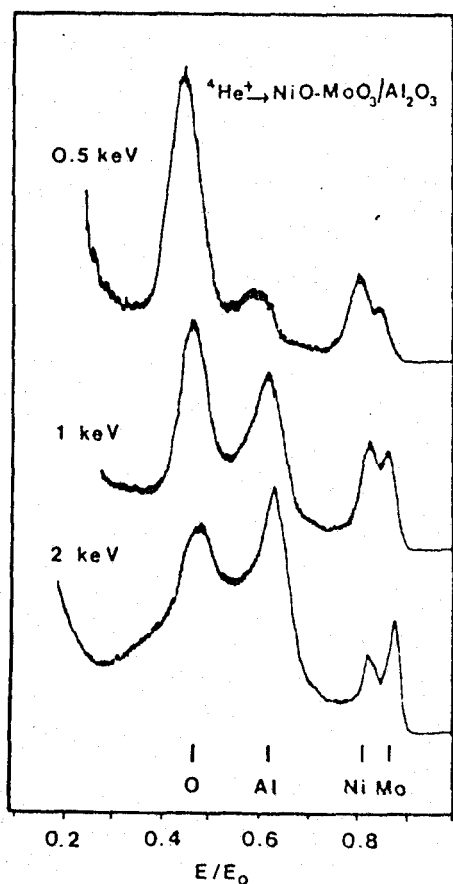


Fig. 1. — ISS spectra of a NiO—MoO₃—Al₂O₃ sample after 5 minutes of etching with $^4\text{He}^+$ at 2 000 eV (scan time = 2 min.).

The intensity of the probe ion scattered from a surface layer of density N_S atom S per square centimeter is proportional to N_S (8) :

$$I_S = I_0 K N_S$$

K is a complex factor taking into account the differential scattering cross section, the survival probability for the scattered ions and instrumental parameters. I_0 is the primary ion current density. The effect of an adsorbed species A on this surface leads to partly shield the underlying S atoms and the relationship becomes :

$$I'_S = I_0 K (N_S - k' N_A)$$

where k' is a factor taking into account the cross section of the adsorbate A and a parameter which determines the "shielding" of S atoms. In case of multicomponent systems like oxide, the spatial arrangements of the different elements at the surface could lead to one atom (cation in oxide for example) to be shielded by the other one (oxygen). The term "shielding" is used here as a

combined effect of geometrical shadowing and ion neutralisation effect of the adsorbate as defined by McCune (8). Both effects cannot be solved experimentally, and are function of the incident ion energy E_0 . Then the variation in the relative cation/anion intensities seen on figure 1 and reported on table 1 have to be understood in this way.

On table 1 the effect of increasing ion energy E_0 on reference samples MoO₃, NiO, Al₂O₃ are reported showing that there is a strong shielding effect on MoO₃ and Al₂O₃ and a smaller one for NiO. In order to understand these differences, some parameters have to be considered: the atomic radii and the atomic number of the cations (8) (the smaller and lighter the cation, the higher the shielding effect).

For our system, for which the effective ionic radii are recalled (from ref. 9) for several coordination number c.n. [Al³⁺: 0.53 Å (c.n. 4) or 0.675 Å (c.n. 6), Ni²⁺: 0.69 Å (c.n. 4) or 0.83 Å (c.n. 6), Mo⁶⁺: 0.55 Å (c.n. 4) or 0.73 Å (c.n. 6), O⁼: 1.21 to 1.23 Å (c.n. between 2 to 8) or OH⁻: 1.18 to 1.23 Å (c.n. between 2 to 6)], we may expect to have an effective shielding effect from O⁼ or OH⁻ on all the cations except on Ni²⁺ in an octahedral environment (c.n. = 6). This is observed on table 1 and the enhanced effect on Mo can be understood by its high atomic number.

It is interesting then to consider the shielding effect on these cations when they are supported on alumina. From table 1 we can see that when Ni is supported on alumina, the shielding effect on Ni and Al are not very different from the one observed on pure NiO and on pure Al₂O₃ respectively. When Mo species are supported on alumina the shielding effect on Al is not significantly higher than on pure Al₂O₃ but for Mo it is clearly smaller than on pure MoO₃. This leads to the conclusion that Mo is highly dispersed because Mo is more easily seen by incident ions and Al atoms are not shielded by Mo. When we consider the NiO—MoO₃—γAl₂O₃ sample, we reach the conclusion that Ni does not effect the Mo and Al line intensities and vice versa. On this sample the Ni atoms do not seem to be between the Al₂O₃ and the Mo phase but they are most probably spread over the Al₂O₃ free surface and on the Mo phase. These considerations are consistent with the picture developed by Knözinger *et al.* (3,4,5) when it was assumed that the nickel is on top or within the molybdate layer (probably with an octahedral coordination) but not beneath the polymolybdate arrangement.

Depth profile

For a more precise approach, the depth profile ($I_{\text{Ni}}/I_{\text{Mo}}$) of this sample (NiMo—[vl]) was performed; the spectra were taken at 500, 1 000 and 2 000 eV successively, always in this order and intensity variations are reported as a function of the sputtering time at 2 000 eV (5 μA/cm²) (Fig. 2 and 3). The depth profile results from the erosion process of the surface under ion bombardment. The erosion rate is not the same for all the elements involved, giving a preferential sputtering of the lighter element relative to the heavier (7). This effect is observed in our system after a very long time of sputtering where Mo and Ni intensities relative to oxygen or Al intensities increase slowly. So for our range of time of sputtering studied, we assumed that preferential sputtering is negligible. Therefore the sputtering process can be considered as the removal layer by layer of the surface.

On figure 2, a significant difference is observed between the different depth profiles. At 500 eV the

TABLE I
Relative intensity ratio cation/oxygen at 500, 1 000, 2 000 eV for the pure compound and the different supported phase.

INTENSITY RATIO	(I _{metal} /I _{ox}) _{500 eV}			(I _{metal} /I _{ox}) _{1000 eV} <small>(I_{metal}/I_{ox})_{500 eV}</small>			(I _{metal} /I _{ox}) _{2000 eV} <small>(I_{metal}/I_{ox})_{500 eV}</small>		
	Ni	Mo	Al	Ni	Mo	Al	Ni	Mo	Al
Al ₂ O ₃		•	0.47			2.7			7.1
MoO ₃		0.29			4.5			17.1	
NiO	5.2			1.8			2.6		
7.2 wt% NiO- Al ₂ O ₃	0.42		0.45	1.5		2.4	1.6		6.1
14 wt% MoO ₃ - Al ₂ O ₃		0.19	0.20		2.3	3.2		6.5	8.7
7.2 wt% NiO - 14 wt% MoO ₃ - Al ₂ O ₃	0.30	0.19	0.27	1.8	2.7	2.9	2.3	6.6	8.7

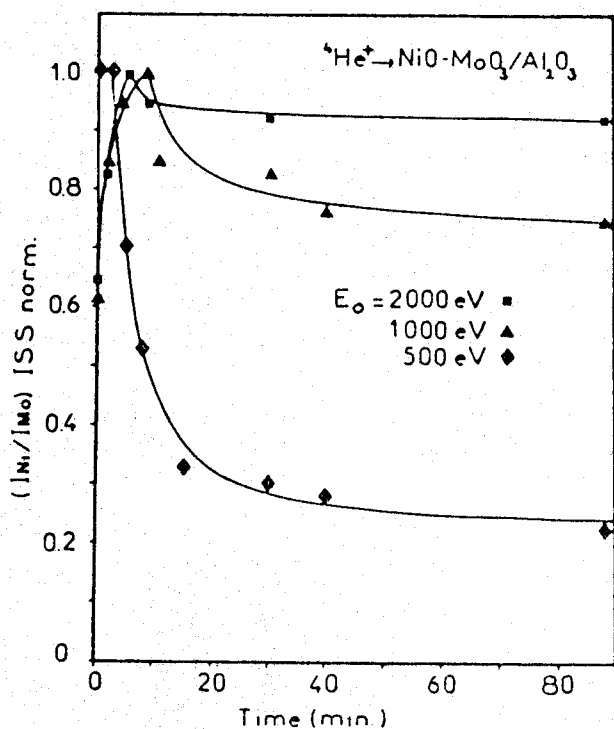


Fig. 2. - Primary beam energy effect on the depth profile of a NiO-MoO₃-Al₂O₃ sample. The (I_{Ni}/I_{Mo})_{ISS} ratios are normalized to the maximum value.

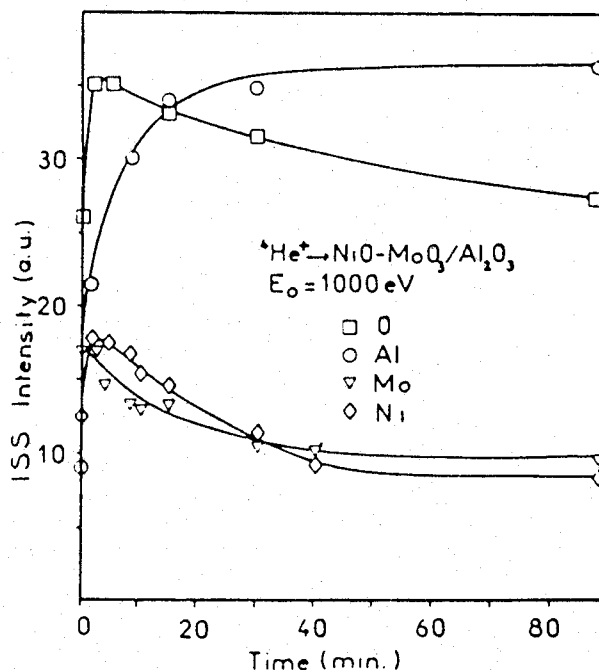


Fig. 3. - ISS intensity evolution of the four elements of a NiO-MoO₃-Al₂O₃ samples vs time of sputtering at 1 000 eV.



$(I_{Ni}/I_{Mo})_{ISS}$ ratio (normalized to the maximum values) decreases as a function of the erosion time in a general fashion similar to that reported by Knözinger *et al.* (3-5) for a sample prepared with the same sequence of impregnation (Molybdenum first). This was discussed in terms of location of the nickel atoms on top of/or in the Mo phase, in agreement with our preceding remarks. For the profiles established at 1 000 or 2 000 eV, a maximum after ~ 5-8 minutes is observed and the general evolution I_{Ni}/I_{Mo} as a function of time is relatively similar to the corresponding I_{Co}/I_{Mo} reported by Delannay *et al.* (1,2) by using $^3He^+$ ions at 2 000 eV on a $CoO-MoO_3-Al_2O_3$ sample calcined during 24 hours. Delannay *et al.* (1,2) concluded the presence of a bilayer on the Al_2O_3 surface, the cobalt species being located between the support and the molybdate phase. The long calcination time of their samples leading to penetration of Co or Ni, can be invoked in order to explain their results. Nevertheless the same conclusion was raised by Chin and Hercules (6) using $^4He^+$ at 2 000 eV. It is clear on figure 2 that for the same sample the use of different ion probe energies is the reason for the discrepancies.

To check what element(s) is(are) particularly effected, we have reported on figure 3 the absolute intensity variations of O, Al, Ni and Mo only at 1 000 eV for the sake of space and clarity. The Al intensity increases monotonously showing that these atoms are revealed by the sputtering process, as expected. On the contrary, Mo intensities after a plateau regularly decreases as this species, located on the surface of the catalyst, is gradually sputtered. More intricate are O and Ni intensity variations. The initial increase may be due to surface contamination (probably carbonaceous species as at the beginning of the experiments XPS detects a carbon peak) and the subsequent decrease in the removal of the oxygen and nickel from the surface layers. However it is difficult to understand why Mo are less affected by the contaminants (probably present on the surface of the sample before its introduction into the spectrometer).

Conditioning parameters and pretreatments

In order to investigate more deeply the effect of contamination, the effects of sample quantity and pretreatments are presented on figure 4 for the four samples NiMo[vs], [vl], [ps] and [pl]. To leave the sample in the UHV chamber of the spectrometer a long time modifies the I_{Ni}/I_{Mo} depth profile: compare curve (a) or (a₁) with curve (b). For the same amount of sample, the same conditioning parameters and ISS parameter (1 000 eV, $\approx 4 \mu A/cm^2$), a shift of the maximum of the curve to shorter time of sputtering is detected, showing an important effect of the period of time for which the sample is maintained under vacuum. In experiment a₁ (similar to a), at the maximum ratio, the ion beam was off a few minutes and after that the ISS spectrum recorded again. The important variation occurring in the $(I_{Ni}/I_{Mo})_{ISS}$ value is indicative of some fast surface modification or restructuration. In this experiment, a general decrease in the absolute intensities of all the elements is observed so that some internal contamination may also play a role. To confirm this hypothesis, compare the NiMo-[ps] [Curve (c)], NiMo[pl] [Curve (d)] and NiMo[vl] [Curve (b)] depth profiles. Longer time is necessary to obtain a curve similar to NiMo[vl] sample (b) with the NiMo-p samples showing that the contaminant to be removed is in relation with the amount of sample involved. In particular, the NiMo[ps] depth profile does not show any maximum in the range of sputtering time investigated.

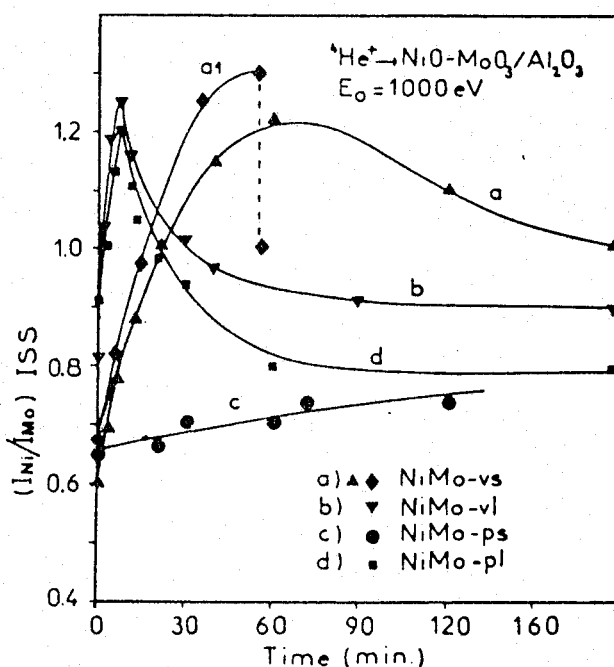


Fig. 4. - $(I_{Ni}/I_{Mo})_{ISS}$ depth profile of a NiO-MoO₃-Al₂O₃ sample with different conditioning procedure (for symbol see text).

Therefore the Ni atoms are always shielded by contaminants which are not enough rapidly removed from the surface by the ion sputtering beam. Then we suggest that the sample acts as a reservoir of "contaminants" (probably OH) highly mobile at room temperature and there is a competition between diffusion from the bulk towards the surface and the sputtering; the most affected species by this effect are the nickel atom. Finally three main types of contamination have to be considered, the initial surface contamination (carbonaceous species), internal contamination by redeposition and probably mobile bulk contaminant.

Elemental distribution in the sample

The contamination effect is important but it does not explain the different depth profile of figure 2 established in similar conditions i.e. with a similar contamination. Then we have performed the depth profile of NiO- γ -Al₂O₃ and MoO₃- γ -Al₂O₃ corresponding to the NiO-MoO₃/ γ -Al₂O₃ sample studied. The intensity variations of Ni and Mo at 500, 1 000, 2 000 eV (each profile is made separately) are reported on figure 5. It is clear from this figure that the Mo intensity profile is very sensitive to E_0 and that Ni is far less sensitive. This is similar to the shielding effect and the ratio, I_{Ni}/I_{Mo} , of these two independent samples gives the same depth profile as on figure 2.

Then it is concluded that the shielding effect is responsible for these different depth profiles.

Each depth profile can be understood in terms of two phenomena. The first one is due to the appearance of the cation as the oxygen or/and the contamination layer is removed, the second one is due to the elimination of the cation itself. The strong effect of incident ion energy on Mo which is completely seen at 2 000 eV (see Fig. 5) even if the oxygen or/and the contamination layer is not removed, is in accordance with this "shielding scheme". So we can conclude that the depth profile established at low ion energy (500 eV) is the most realistic one.

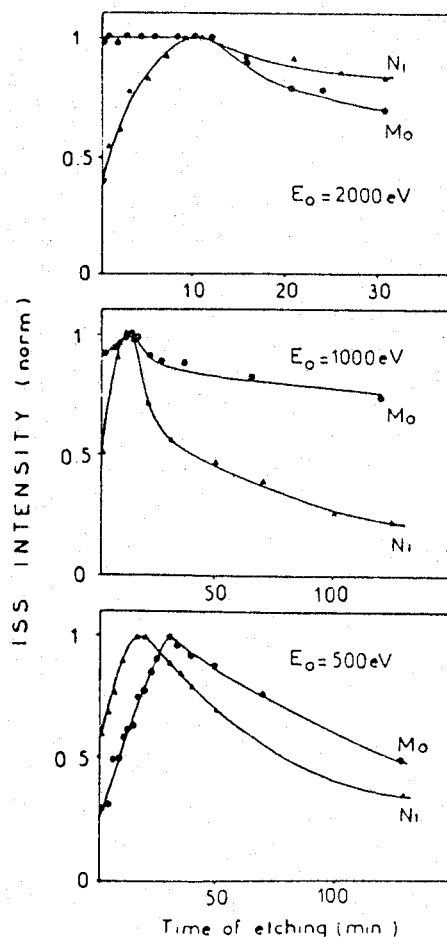


Fig. 5. — ISS intensity evolution of Ni on NiO- γ Al₂O₃ and Mo on MoO₃- γ Al₂O₃ vs time of sputtering at 500, 1000, 2000 eV.

Conclusion

The use of different ion probe energies in order to investigate the elemental distribution of Ni and Mo in NiO-MoO₃/γAl₂O₃ catalysts gives different depth profiles leading to opposite interpretations. This is explained in terms of shielding effect which is highly

dependent on the energy for Mo and far less for Ni. The importance of the shielding effects can be predicted "a priori" by considering atomic radii and atomic numbers elements which are analysed.

The fact that the different depth profiles we observed are established on the same sample for different experimental conditions clearly points out the problem of surface contamination during ISS measurements. To minimize or to reproduce these effects when series of samples have to be investigated and compared, identical procedures are necessary for correctly performing ISS analysis. For example, Knözinger *et al.*, have clearly shown the effect of impregnation order (3) of nickel and molybdenum and the effect of calcination time (4) using ⁴He⁺ at 500 eV. In our case we can conclude that there is no bilayer on the sample NiO-MoO₃/γAl₂O₃ but more probably a highly dispersed phase.

Acknowledgments

The authors are indebted to the Institut Français du Pétrole for providing the samples and for a financial support.

Références

- (1) F. Delannay, E.N. Haeussler and B. Delmon. — *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1980, 89 (4), 255.
- (2) F. Delannay, E.N. Haeussler and B. Delmon. — *J. Catalysis*, 1980, 66, 469.
- (3) H. Knözinger, H. Jeziorowski and E. Taglauer. — *Proc. 7th Internl. Congr. Catalysis, Tokyo*. Elsevier Publ. Company., Part. A, 1980, 604.
- (4) B. Canosa Rodrigo, H. Jeziorowski, H. Knözinger, X. Zh. Wang and E. Taglauer. — *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1981, 90 (12), 1339.
- (5) J. Abart, E. Delgado, G. Ertl, H. Jeziorowski, H. Knözinger, N. Thiele X. Zh. Wang and E. Taglauer. — *Appl. Catal.*, 1982, 2, 155.
- (6) R.L. Chin and D.M. Hercules. — *J. Phys. Chem.*, 1982, 86, 3079.
- (7) See for example :
J.M. Poate and T.M. Buck. — *Experimental Methods in Catalytic Research*, Vol. III, p. 175. Edited by R.B. Anderson and P.T. Dawson, Academic Press, NY, 1976.
W. Heiland and E. Taglauer. — *Nuclear Inst. Methods*, 1976, 132, 535.
W.L. Baun. — *Surf. Interf. Anal.*, 1981, 3, 243.
- (8) R.C. M.Cune. — *J. Vac. Sci. Technol.*, 1981, 18 (3), 700.
- (9) J.E. Huheey. — *Inorganic Chemistry*, 2nd Edition, p. 71, Harper International, 1978.

(Les échantillons étudiés dans ce paragraphe sont le 14 % MoO₃, 7.2 % NiO, 7.2 % NiO - 14 % MoO₃ de la série I. Les procédures d'analyse SILR utilisées sont :

- figure 2.2 : procédure B
- figure 2.3 et 2.4 : procédure A (1000 eV)
- figure 2.5 : procédure A (500, 1000 et 2000 eV).

Il ressort de cette étude que les effets d'écran (shielding effect) et la contamination sont les principales causes des difficultés de l'interprétation des profils de concentration obtenus à différentes énergies de l'ion incident.

Nous avons reporté en annexe 7 des éléments d'interprétation des effets d'écran qui permettent de montrer que l'influence de l'énergie de l'ion incident est essentiellement liée à la probabilité de survie plutôt qu'à des effets d'écran géométriques.

La couche de contamination exerce par contre une influence importante sur le profil d'érosion, liée à un effet d'écran géométrique (figure 2.2 et 2.5). A partir d'un modèle d'érosion simplifié tiré de la littérature, nous avons tenté de modéliser cet effet en annexe 8. Cette approche permet également de montrer que le profil obtenu peut dépendre de l'énergie de l'ion incident.

En ce qui concerne les précurseurs oxydes, on constate que le nickel est aussi accessible en présence ou non de molybdène. En effet, après élimination de la couche de contamination par un très long dégazage, on retrouve un rapport d'intensité Ni/Mo continuellement décroissant (figure 2.4) ce qui élimine l'hypothèse d'une bicouche d'oxyde du type Mo-Ni-Al. Ceci est par ailleurs confirmé par des profils d'érosion réalisés par KNOZINGER et Coll. (88) sur des échantillons NiMo calcinés à différentes températures, montrant la pénétration du promoteur dans la surface de l'alumine. Ces résultats seront discutés en détail dans le chapitre 5. Ces auteurs ont de plus estimé la vitesse globale d'érosion dans les conditions $^4\text{He}^+$ - 500 eV à 1 couche atomique érodée en 20 ou 30 minutes. On peut remarquer sur la figure 2.5 que le maximum dans les profils Ni, Mo montrant l'érosion de la couche de contamination correspond à ce temps d'érosion à 500 eV.

L'ensemble de ces résultats confirme que malgré les phénomènes destructifs et de contamination, la SILR permet de réaliser des profils d'érosion (particulièrement à 500 eV) donnant qualitativement une image correcte de la répartition en profondeur dans la zone de quelques couches atomiques.

2.2. ETUDE COMPARATIVE DE SERIES D'ECHANTILLONS Ni,Mo,NiMo

2.2.1. RESULTATS

La procédure d'analyse par SILR utilisée est la procédure A avec des ions $^4\text{He}^+$ d'énergie 1000 eV (annexe 4). Les rapports d'intensité $I_{\text{m\u00e9tal}}/I_{\text{Al}}$ sont report\u00e9s en fonction de la teneur en m\u00e9tal pour diff\u00e9rents temps d'\u00e9rosion sur les figures 2.6a, 2.7a, 2.8a pour les syst\u00e8mes Mo, Ni et NiMo de la s\u00e9rie d'\u00e9chantillon n\u00b0 I pr\u00e9par\u00e9e par IAS et dont les teneurs sont :

at.Mo.nm ⁻²	at.Ni.nm ⁻²	% pds MoO ₃	% pds NiO
0.53		3	
1.48		8	
3.46		16.9	
4.71		21.7	
7.28		30	
2.77		14	
	0.164		0.5
	0.330		1
	1.22		3.6
	2.54		7.2
	5.78		15.
	9.28		22.
2.77	0.330		1
2.77	1.22		3.6
2.77	1.54		7.2

Les courbes $I_{\text{m\u00e9tal}}/I_{\text{Al}}$ obtenues en SPX par DUFRESNE (29,38) ont \u00e9t\u00e9 superpos\u00e9es en pointill\u00e9 sur ces figures. (La similitude des valeurs num\u00e9riques des rapports d'intensit\u00e9 obtenue par SPX et SILR est purement fortuite, les ph\u00e9nom\u00e8nes mis en jeu \u00e9tant compl\u00e8tement diff\u00e9rents).



On a ensuite reporté les différents rapports I_0/I_{Al} , $I_{\text{métal}}/I_{Al}$ et $I_{\text{métal}}/I_0$, obtenus pour les premiers spectres (temps d'érosion $t = 0$ min.) sur les figures 2.6b, 2.7b et 2.8b. Le rapport I_0/I_{Al} de l'alumine de départ est indiqué par un point noir.

Les barres verticales représentent l'incertitude sur la mesure et non pas celle sur l'intensité réelle qui est difficile à estimer. Notons que sur les figures 2.7a et 2.8a le rapport Ni/Al à $t = 10$ minutes est supérieur à celui obtenu à $t = 0$ minute ce qui correspond au maximum dans les profils Ni/Al précédemment présentés (figure 2.5).

2.2.2. DISCUSSION

2.2.2.1. Comparaison SPX - SILR

On peut observer sur les figures 2.6a et 2.7a la similitude des courbes $I_{\text{métal}}/I_{Al}$ en fonction de la teneur en métal obtenues par SPX et SILR avec : une partie linéaire suivie d'une rupture de pente se trouvant dans la zone de teneur $4.5 \text{ at.Mo.nm}^{-2}$ et $2.5 \text{ at.Ni.nm}^{-2}$. Ceci confirme et renforce non seulement l'idée de répartition uniforme en monocouche mais aussi le point de saturation de celle-ci pour les deux systèmes Mo et Ni.

Nous pouvons préciser dès maintenant que cette similitude des résultats SPX et SILR lors de la comparaison d'échantillons se manifesterait souvent par la suite avec parfois des différences liées à la plus grande sensibilité à la surface de la SILR.

2.2.2.2. Effet de l'érosion

Sur les figures 2.6a, 2.7a et 2.8a, on peut observer d'une manière générale que l'érosion de la surface permet de conserver l'information sur la répartition (sauf peut-être après de longues périodes d'érosion). On peut remarquer sur les figures 2.7a et 2.8a que les pentes des droites initiales Ni/Al sont identiques pour les deux séries étudiées, ce qui illustre la bonne reproductibilité des profils et suggère une répartition identique du Ni dans ces deux séries d'échantillons.

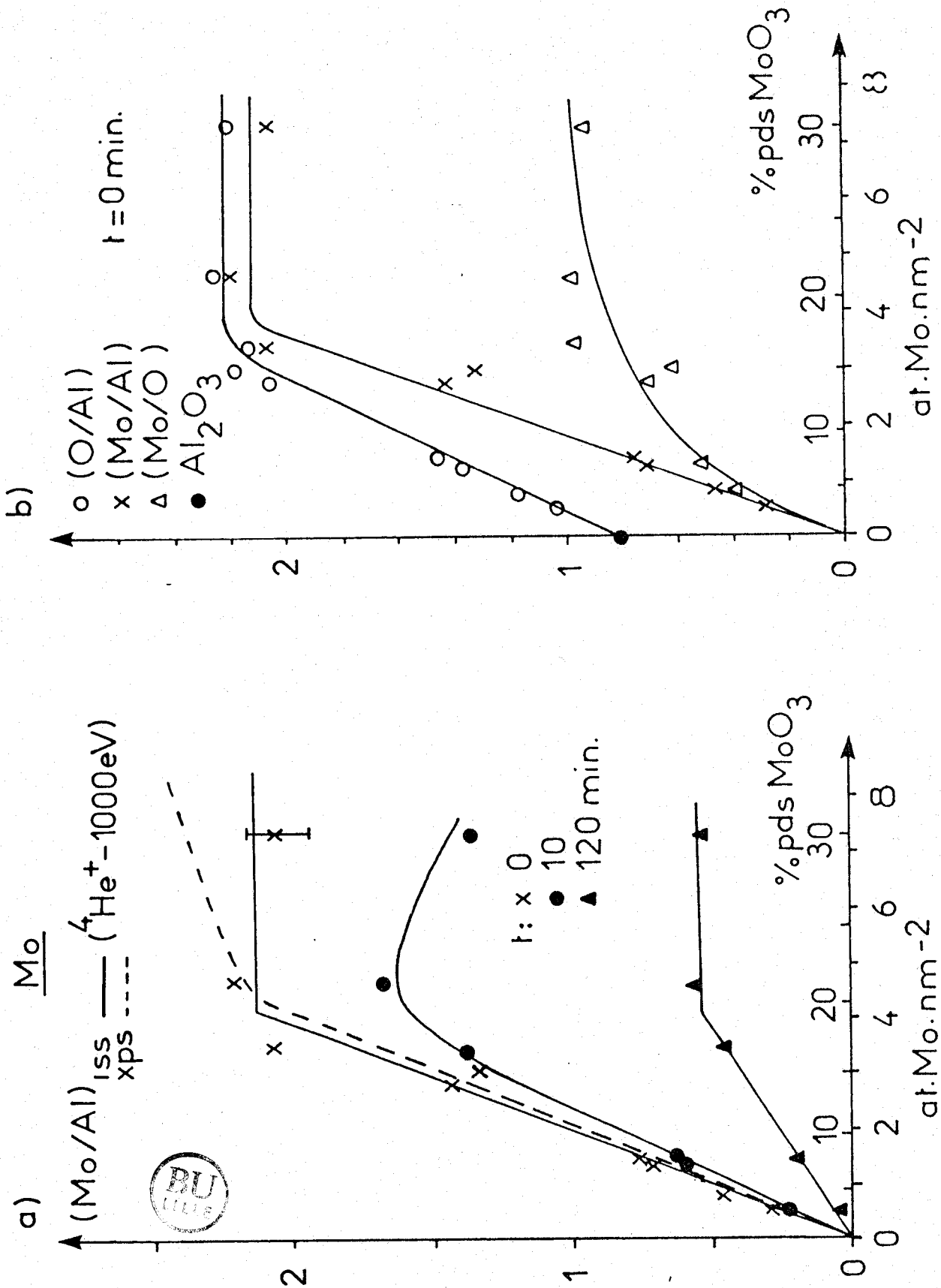


FIGURE 2.6

Variation des différents rapports d'intensité obtenus en SILR en fonction de la teneur en molybdène d'une série d'échantillons $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinés.

2.2.2.3. Evolution du rapport des intensités O/Al

La grande sensibilité aux éléments superficiels de la SILR permet de bien apprécier la variation de tous les éléments présents en surface et en particulier de l'oxygène. Sur la figure 2.6b on observe à partir de la valeur obtenue pour le support (point noir), une croissance linéaire du rapport d'intensité O/Al jusqu'à la rupture de pente. Ceci montre que chaque molybdène ajouté est accompagné d'un certain nombre d'ions oxygène qu'il n'est toutefois pas possible de calculer. Dans le cas du nickel, on constate (fig. 2.7b) que pour chaque ion nickel ajouté, le nombre d'ions oxygène change très peu. Ceci suggère que le nickel occupe plutôt des sites du support.

2.2.2.4. Les systèmes Ni et Co

On peut compléter les résultats de la série Ni, par ceux publiés par HERCULES et Coll. (64-66) pour une série d'échantillons de teneur 5 à 40 at.Ni.nm⁻² et reportés figure 1.12. Les résultats SPX ont été précédemment commentés (chapitre 1, § 1.5). Les résultats SILR ont été obtenus avec des ions ⁴He⁺ d'énergie 2000 eV, on ne pourra donc procéder qu'à une comparaison qualitative, néanmoins c'est le seul système de référence SILR dont nous disposons à l'heure actuelle. Pour le Ni, les résultats SPX de DUFRESNE (29,38), nos résultats SILR ainsi que ceux de HERCULES en SPX et SILR concordent parfaitement. Ainsi, après la saturation des sites lacunaires à 2 at.Ni.nm⁻², il y a occupation de position en surface et/ou formation de cristallites de 2 à 12 at.Ni.nm⁻², ceux-ci grossissent et finissent par recouvrir complètement la surface du support vers 30 at.Ni.nm⁻². L'effet de la température de calcination est similaire à celui observé en SPX et correspond à la pénétration d'ions Ni dans l'alumine. On notera que cet effet est important dans la zone de température 400-600° C.

Pour le cobalt sur alumine, les résultats SILR et SPX de HERCULES concordent parfaitement. On peut observer un palier plus net de 3 à 10 at.Co.nm⁻² et un point de couverture de l'alumine identique. Ce point est cependant très inférieur à celui du système Ni ce qui suggère que le cobalt (Co₃O₄) recouvre mieux le support. Comme pour

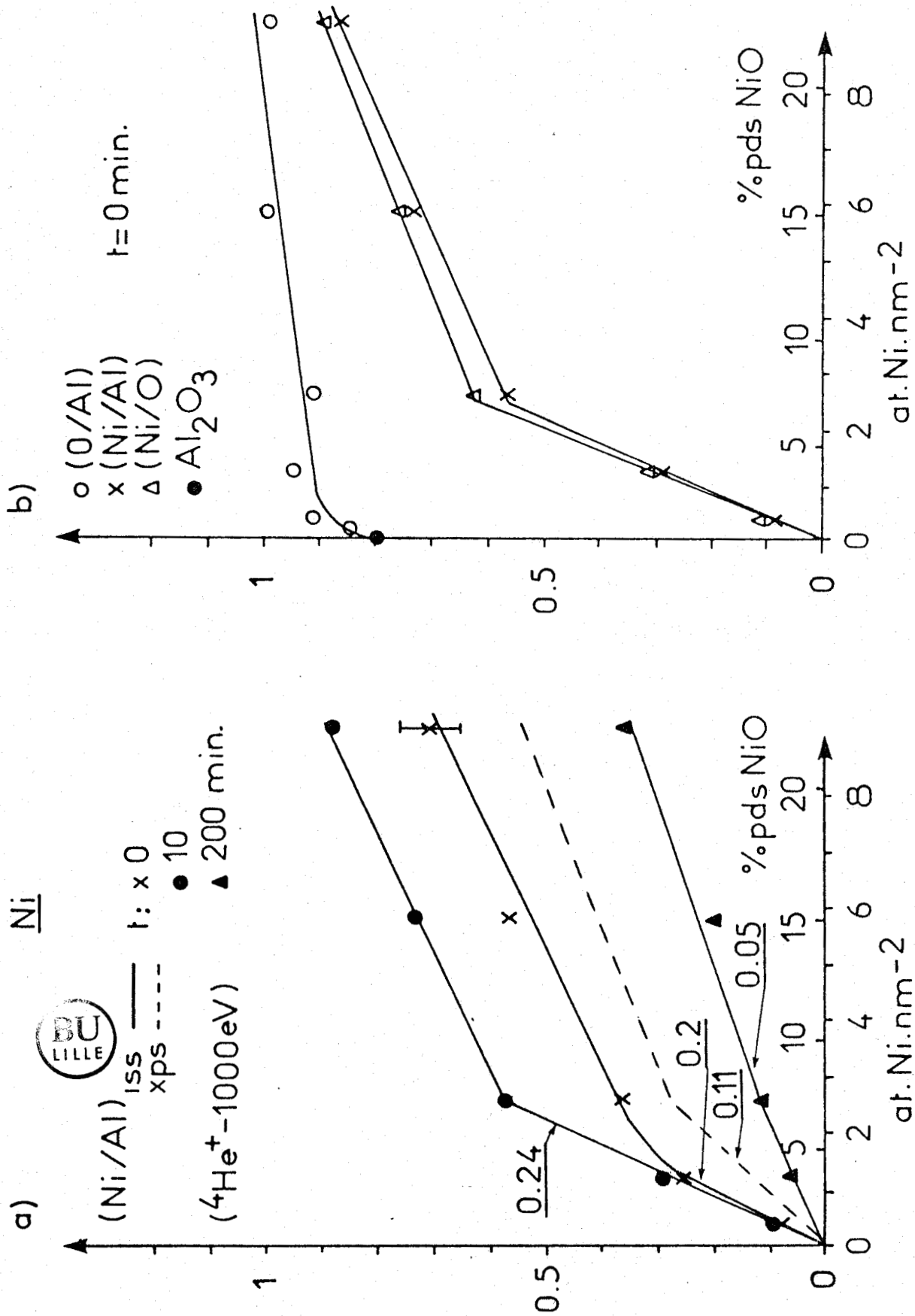


FIGURE 2.7

Variation des différents rapports d'intensité obtenus en SILR en fonction de la teneur en nickel d'une série d'échantillons NiO/Al₂O₃ calcinés.

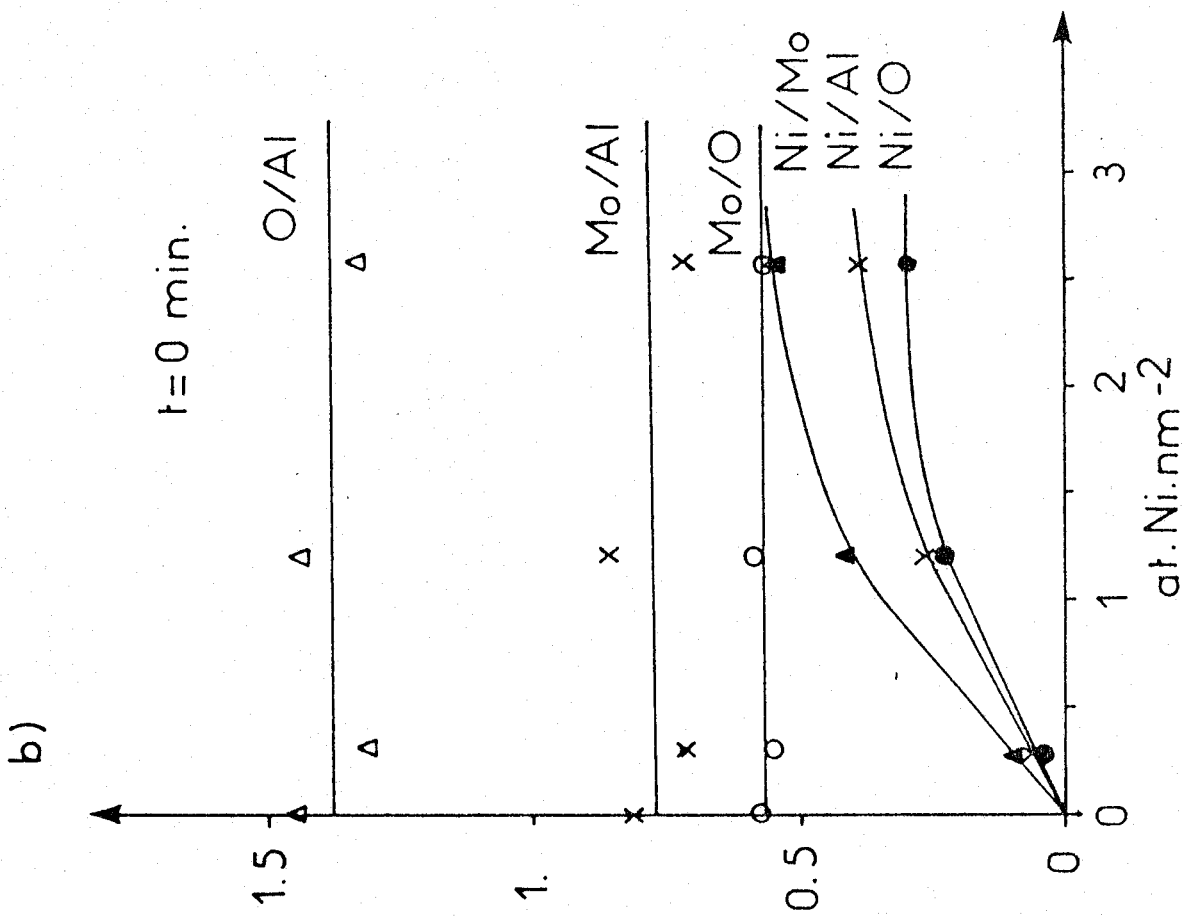
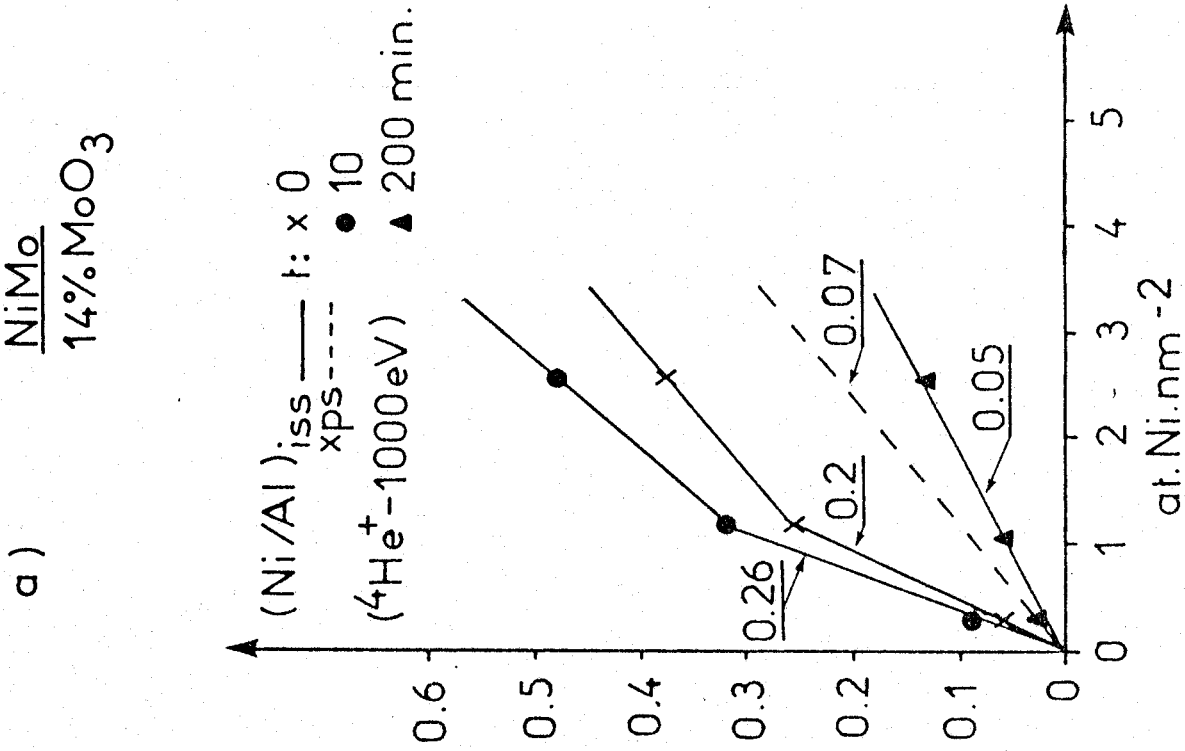


FIGURE 2.8

Variation des différents rapports d'intensité obtenus en SILR en fonction de la teneur en nickel d'une série déchantillons NiO-MoO₃/Al₂O₃ calcinés et à teneur en molybdène constante.

les résultats SPX, des précisions sur l'évolution dans la zone 2-5 at.Co.nm⁻² peuvent être déduites de la comparaison avec le système Zn/Al₂O₃ récemment étudiés par ces auteurs (67). Les deux systèmes sont très semblables (même point de couverture à 10 at.nm⁻²) et le système Zn/Al₂O₃ montre en SILR comme en SPX une transition plutôt en paliers successifs dans la zone 2-5 at.nm⁻².

La différence majeure entre les résultats SPX et SILR obtenus sur les systèmes Co et Ni par HERCULES et al. (figure 1.12) est l'intensité en SILR beaucoup plus faible du cobalt par rapport au nickel alors que l'inverse est observé en SPX. Ces auteurs attribuent ceci à une différence d'environnement du cation (octaédrique pour le Ni, tétraédrique pour le Co) sur la base des travaux de WHEELER et Coll. (79). Dans ce travail des aluminates de Co, Ni, Zn et Cu étaient analysés en SILR (⁴He⁺, 1000 eV) en érosion, et ces auteurs montraient que le Co était moins présent en surface que le Ni. Ceci était attribué à des effets d'écran géométriques dus à un environnement différent des cations. Dans le cas d'échantillons supportés ayant 5 à 10 at.Co.nm⁻² où la présence de Co₃O₄ ou NiO est démontrée, cette analyse ne nous paraît pas valable. Il est beaucoup plus probable qu'il existe une différence dans les probabilités de survie des ions ⁴He⁺ pour les deux cations considérés dans ces phases oxydes. En effet, il est montré en annexe 7 que ce paramètre doit être pris en compte lorsque l'on compare différents éléments et qu'il peut expliquer de grandes différences d'intensité entre deux éléments pour des conditions expérimentales identiques.

2.2.2.5. Le système NiMo

Dans le cas de la série NiMo (figure 2.8a), une différence importante intervient entre la courbe SPX (droite) et la courbe SILR, cette dernière ayant une rupture de pente à une teneur de 1.2 at.Ni.nm⁻² qui n'est pas observée en SPX probablement à cause de la différence de sensibilité à la surface.

Dans la zone de teneur de 0 à 1.2 at.Ni.nm⁻² les pentes des parties droites Ni/Al obtenues pour le système Ni et NiMo (figure 2.7a et 2.8a) correspondent exactement, ce qui suggère que le Ni interagit avec la surface libre de l'alumine jusqu'à la saturation de celle-ci,

sans influence du molybdène. Il est intéressant de faire le calcul du nombre de sites laissés libres par le Mo compte tenu de son taux d'occupation ($2.7 \text{ at.Mo.nm}^{-2} \approx 1/2$ monocouche) et de la quantité de sites accessibles au Ni à la saturation ($\approx 2 \text{ at.Ni.nm}^{-2}$). On trouve ainsi la valeur de 1 at.Ni.nm^{-2} soit approximativement la valeur observée pour le point de rupture de la courbe de la figure 2.8a.

Après ce point de rupture, on peut envisager soit un début de recouvrement du molybdène par le promoteur, soit un recouvrement du "spinelle de surface NiAl_2O_4 " formé sur la partie libre de l'alumine. Compte tenu du fait que le signal du molybdène ne semble pas influencé par la présence du nickel (fig. 2.8b), la seconde hypothèse semble s'imposer pour ces échantillons. Il est cependant possible qu'à plus forte teneur le nickel commence à recouvrir la phase molybdène. Un tel recouvrement semble exister sur l'échantillon NiMo étudié par KNOZINGER et Coll. (88).

Ces résultats sont par contre en opposition avec l'hypothèse de l'existence d'une bicouche du type Mo-Ni-Al. D'autre part, ils n'excluent pas la formation d'une phase NiMo oxyde ou d'autres composés oxyde binaire (77,78).

2.3. CONCLUSION

Cette application de la spectroscopie d'ions lents rétrodiffusés à l'étude de précurseurs oxydes de catalyseurs d'hydrotraitement permet de mettre en évidence les deux avantages actuels de cette technique:

- une meilleure sensibilité à la surface par rapport à la SPX

- la possibilité d'une étude de la répartition en profondeur sur quelques couches atomiques.

Cependant, la présence de paramètres inconnus ou mal connus, ainsi que la présence des phénomènes liés à l'érosion en interdit l'exploitation quantitative. Néanmoins, les informations obtenues par cette technique sur des précurseurs oxydes Mo, Ni, NiMo (calcinés à 500° C , 2 heures) confirment :

- la répartition déduite de la SPX

- l'absence d'une bicouche Mo-Ni-Al

et suggère, pour des échantillons de teneurs inférieures ou égales à 3 % NiO - 14 % MoO₃, la présence de deux phases (Ni et Mo) distinctes occupant chacune une partie de la surface de l'alumine et correspondant aux phases existantes à ces teneurs sur les systèmes Mo et Ni séparés.

C H A P I T R E 3

INFLUENCE DU pH DES SOLUTIONS
DE MOLYBDENE

--0000000--

	Page
3.1. PREPARATION D'ECHANTILLONS Mo, CoMo, NiMo PAR REGULATION DU pH DES SOLUTIONS DE MOLYBDENE. CARACTERISATION ET ACTIVITE EN HYDROGENATION.....	58
3.2. COMPLEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES	81
3.3. DISCUSSION.....	81
3.4. CONCLUSION.....	85

La nature de l'anion du molybdène présent en solution aqueuse peut être facilement contrôlée par le pH de celle-ci. Pendant l'imprégnation, le pH de la solution à l'intérieur des pores du support est généralement une inconnue bien que, pour $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, on peut estimer qu'il soit basique compte tenu du point isoélectrique élevé (de 8 à 9) de cet oxyde (14).

L'étude relatée dans ce chapitre porte sur l'imprégnation en lit bouillonnant et à pH régulé, de la solution de molybdène sur le support, suivie de la caractérisation des solides, à diverses étapes de préparation, par SPX et SRL et de test d'activité catalytique en hydrogénation.

Le montage d'imprégnation est conçu pour imposer le pH, donc la présence d'une espèce particulière, en favorisant au maximum la diffusion des réactifs dans les pores afin de rendre les concentrations uniformes dans tout le système.

De cette étude, ressortent les effets du pH mais aussi l'influence importante d'autres paramètres déjà invoqués dans la partie bibliographique tels que la teneur (concentration), le séchage et la calcination qui seront abordés plus en détail dans le chapitre 4.

3.1. PREPARATION OF Co-Mo- γ Al₂O₃ AND Ni-Mo- γ Al₂O₃ CATALYSTS BY pH REGULATION OF MOLYBDENUM SOLUTION. CHARACTERIZATION OF SUPPORTED SPECIES AND HYDROGENATION ACTIVITIES.

S. KASZTELAN*, J. GRIMBLOT*, J.P. BONNELLE*, E. PAYEN**, H. TOULHOAT*** and Y. JACQUIN***

*Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène, E.R.A. C.N.R.S. n° 458

Université des Sciences et Techniques de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cédex France .

**L.A.S.I.R., Université des Sciences et Techniques de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cédex France .

***I.F.P., B.P. 311, 92506 Rueil-Malmaison Cédex France .

(Received 1 March 1983, accepted 16 May 1983)

ABSTRACT

A new preparation method of the oxidic precursors of Co-Mo- γ Al₂O₃ and Ni-Mo- γ Al₂O₃ hydrotreating catalysts has been investigated. The oxo-molybdenum species were added first by an equilibrium adsorption method in a fluidised bed with a pH control of the solution by a regulation process. Different pH were chosen assuming we have different oxo-molybdenum species in solution checked by Laser Raman Spectroscopy (LRS). After subsequent drying and calcination, cobalt or nickel were added by a pore filling method. The oxide precursors have been characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and LRS. Then the sulphided catalysts were tested in hydrogenation of toluene and cyclohexene and the spent sulphided samples have been characterized by XPS. The hydrogenation activities were found to be always more important for Ni-Mo- γ Al₂O₃ than for Co-Mo- γ Al₂O₃ catalysts and dependent of the preparation conditions (pH or metal loading). Maximum activities were found for samples impregnated at neutral pH with medium metal loading of the carrier.

INTRODUCTION

The architecture of the oxidic precursor of Co-Mo- γ Al₂O₃ and Ni-Mo- γ Al₂O₃ hydrotreating catalysts seems to be a determining factor for the nature and the dispersion of the active species of the catalysts in their final sulphided form (1-3).

In one of the possible preparation processes of oxidic precursors, i.e. impregnation of preformed support followed by drying and calcination, many parameters may significantly influence the structure of the oxidic state. Thus, parameters such as calcination temperature (4-6), impregnation order (5-8), pH of the molybdenum impregnating solution (9-16) have received some attention in the last ten years. The pH of

the solution influences both the nature of the oxo-molybdenum species (17) and the interaction between these species and the oxide carrier (9). A general conclusion arising from the studies of the pH effect is the occurrence of the monomeric MoO_4^{2-} species by an anion exchange phenomena (9-13). This effect has been attributed by WANG and HALL (14) to the large buffer capacity of the alumina near its isoelectric point, giving a too basic medium into the carrier pore, excluding the existence of other species such as molybdate polyanions. In order to try to lay down such species on the carrier from pH solution modifications, HALL et al. have recently performed some static experiments with defined rules (15,16). They conclude, mainly from diffuse reflectance spectroscopy studies, that the anions which are present in the molybdenum solution become bound without strong modification to the carrier.

In this work the impregnation experiments have been performed using a fluidized bed with a monitoring process of the pH of the solution. The samples corresponding to the various stages of preparation have been afterwards characterized by XPS and LRS. Catalytic hydrogenation tests for final $\text{Co-Mo-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Ni-Mo-Al}_2\text{O}_3$ catalysts have been carried out in order to determine the influence of this preparation parameter (pH) on the catalytic properties of these catalysts.

EXPERIMENTAL METHODS

Preparation of the oxidic precursors

The oxide precursors are prepared by a two step impregnation process. High purity $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ extrudates (Rhône-Poulenc GFSC, 256 m^2/g , 0.5 cm^3/g , $d = 1.6$ mm) are impregnated in a fluidized bed by a solution of ammonium heptamolybdate $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck) at constant pH. The wet samples are dried at 373 K overnight and calcined in air at 773 K during 2 hours.

Cobalt or nickel nitrate hexahydrate (Prolabo) is then added by the pore filling method (dry impregnation) on the $\text{Mo-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ samples with an atomic ratio $r = \text{Co(Ni)}/\text{Co(Ni)} + \text{Mo} = 0.3$ and then the impregnated samples are dried and calcined as previously mentioned.

The samples are labeled by the metal symbols -pH- initial letter of the preparation step (w = wet, d = dried, c = calcined s = spent sulphided) as for example Mo-2-c or CoMo-2-c .

The schematic diagram of the impregnating system is reported on figure 1. The impregnating circuit is composed of a peristaltic pump (4 l/min.) and a glass column ($\emptyset = 35$ mm, $H = 700$ mm). Its content is 200 g of Carrier for 2 liters of molybdenum solution. The regulation process is based on a regulating pH meter TACUSSEL (URECTRON 6), the pH being measured by a glass electrode in an independent cell and the regulating reagents (acid and base) being added automatically by two peristaltic pumps actionned by step-motors. The concentration of the acid (HNO_3) or base (NH_4OH) is high enough (1M) to neglect the added volume. This system is able to ensure a pH control within a maximum deviation of 0.2 pH unit.

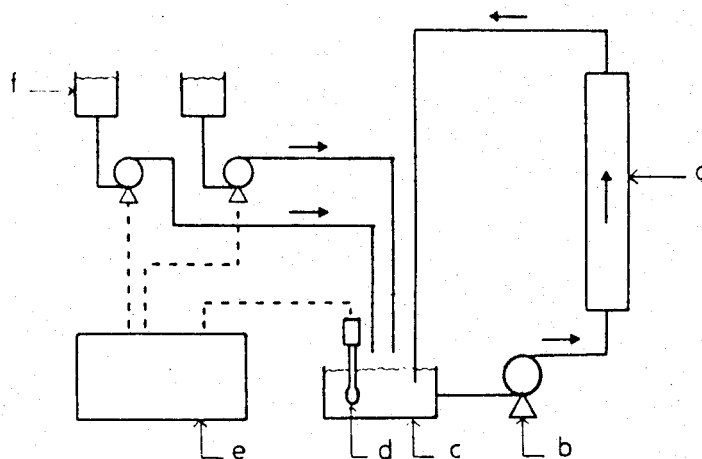


Fig. 1 Schematic diagram of the impregnating system. a) Glass column, b) peristaltic pump, c) measurement cell, d) glass electrode, e) pH meter, f) regulating reagent reservoir.

In order to have well defined oxomolybdenum species in solution, we have chosen different pH. pH = 11 is chosen for Basic medium impregnation (BMI) assuming it gives the monomeric species MoO_4^{2-} in solution. The neutral medium impregnation (NMI) at pH = 7 gives a definite ratio of monomer over heptamer ($\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$) species and for acidic medium impregnation (AMI) pH = 4.5, 3 and 2, several polymeric species such as $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ may occur as the main anionic species.

After the equilibrium adsorption experiments, parts of the wet samples are washed five fold with 200 ml of water under shaking during 10 minutes.

At different times of adsorption experiments, small amounts of solution are taken off for molybdenum analysis. Molybdenum content is determined spectrophotometrically by UV-adsorption of the O-ethyl xanthate molybdenum complex in chloroform at 508 nm.

On solid samples molybdenum is analysed by X-Ray fluorescence.

PHYSICOCHEMICAL MEASUREMENTS

The BET specific surface areas are determined by dynamic N_2 adsorption (three points method) and the pore distribution and pore volume are measured by mercury porosimetry and helium pycnometry.

The XPS measurements are performed with an AEI ES 200 B spectrometer equipped with an Al cathode ($h\nu = 1487$ eV, 300 W). The reference taken for the calculation of binding energies (BE) is the Al2p peak (74.8 eV). Intensities are referred to the area of the peaks including the satellite peaks for the Co2p or Ni2p levels, and for molybdenum the entire Mo3d doublet is used in order to avoid any deconvolution.

Table 1. Standard conditions for hydrogenation test of toluene and cyclohexene.
 * dimethyl-disulfide $\text{CH}_3\text{-S-S-CH}_3$

Catalysts		Co-Mo/ Al_2O_3	Ni-Mo/ Al_2O_3
Sulphidation method		Liquid phase : DMDS* (2 %) cyclohexane (20 %), Toluene (78 %) 60 atm., 350° C (2 h)	
Feedstock composition for Hydrogenation of :	Toluene	Gas phase : H_2 - H_2S (3 %) 1 atm., 320° C (2h), 350° C (2 h)	
	cyclohexene	Toluene (20 %), heptane (78 %), Thiophene (2 %) (for sample CoMo-11-S : heptane 79.5 %, thiophene 0.5 %)	
Tests conditions for Hydrogenation of :	Toluene	Cyclohexene (20 %), heptane (78 %), Thiophene (2 %)	
	cyclohexene	60 atm., 350° C, H_2 (NTP)/Hydrocarbons = 450 l/l LSHV = 2h^{-1} , 60 hours	
Products analysis		15 atm., 260° C, H_2 (NTP)/Hydrocarbons = 72 l/l LSHV = 12h^{-1} , 60 hours	Gaz chromatography column : 10 % squalane on Chromosorb P.



The Raman spectra are recorded both on a conventional Raman spectrometer (Ramanor HG2) and on a Raman microprobe (MOLE). The 488 nm emission line from a spectra physics (Model 95) Ar⁺ laser is used for excitation. The reported frequencies are accurate to $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$.

CATALYTIC ACTIVITY MEASUREMENTS

The standard catalytic tests are performed at the IFP laboratories in a stainless steel high pressure reactor of a CATATEST unit (GEOMECAINIQUE). For the two hydrogenation tests (toluene and cyclohexene), sulphidation method, feedstock composition and operating conditions are summarized in table 1. The hydrogenation activities are calculated from the stabilised conversion values X obtained after 60 hours of continuous operation. The hydrogenation reaction is assumed to be of first order with respect to the reactants. Then the activity A is derived from $A = \ln \frac{1}{1-X}$ as deduced for an integral flow reactor, with $A = k/\text{LHSV}$, k being the kinetic constant (h^{-1}). The conversion values are obtained for a catalyst fixed bed of 30 cm^3 , giving the activity at constant volume.

RESULTS AND DISCUSSION

Adsorption of molybdenum oxo-species on alumina

Our impregnating system is chosen in order to have an equal access of the molybdenum species to the whole surface of the carrier during impregnation. This criterion of equal access leads HALL (15) to define several rules, reviewed in table 2, in order to choose experimental procedures. In this table a comparison between HALL's data and ours is given showing that we have respected these rules except for the basic medium impregnation (BMI). For this one the final molybdenum content determined on the calcined sample can be divided into two parts : (i) the molybdenum fixed by interaction with the alumina and (ii) the molybdenum content of the pore volume at equilibrium left after drying and calcination. This later part, calculated with the equilibrium molybdenum concentration, represents 50% of the final molybdenum content of the BMI sample. This is the effect of a too higher molybdenum concentration in regard to the small quantities fixed by "free" interaction that is a consequence of the non respect of the rule (d) defined in table 2.

The adsorption curves obtained for different pH are reported on figure 2 and compared with a curve given by HALL et al. (15,16) for an impregnation at pH = 1. The similar shape of the curves for these pH leads to the idea that we have comparable experiments. In our case the main part (95%) of the molybdenum species is fixed in one hour and the equilibrium seems to be reached after 2 or 3 hours showing that our impregnation system seems to have more efficiency than a static one.

For each pH of solution the LRS spectra reported on figure 3 show that we have defined oxo-molybdenum species in solution, namely the monomer MoO_4^{2-} at pH = 11, the heptamer $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ at pH = 4.5 and 3, both the monomer and heptamer at pH = 7 and

Table 2. Impregnation rules and comparison of HALL data (15) with ours for adsorption of molybdena species on Alumina

Impregnation rules defined by HALL (15) (reported in terms of ratio)	Data taken from (15)	Data from this study
a) Large volume of dilute Mo solution for a given quantity of support. A ratio (Ra) can be defined by the number of Mo atoms/liter of initial Solution/unit of Surface Specific area (at. Mo/l/nm ²)	Ra = 7.9	Ra = 6.8
b) Conditions to reach equilibrium	Mechanically shaken 100 hours	Fluidised bed
c) A ratio Rc can be defined by equilibrium Mo concentration over the initial Mo concentration. Rc must be higher than 50% (Rc > 0.5)	Rc always > 0.5	Rc > 0.5 except for AMI sample (0.2 < Rc < 0.3)
d) A ratio Rd can be defined by the amount of Mo contained in the pore volume solution at equilibrium over the amount of Mo adsorbed. Rd must be lower than 10% (Rd < 0.1)	Rd = 0.01	For AMI Rd = 0.03 For RMI Rd = 1



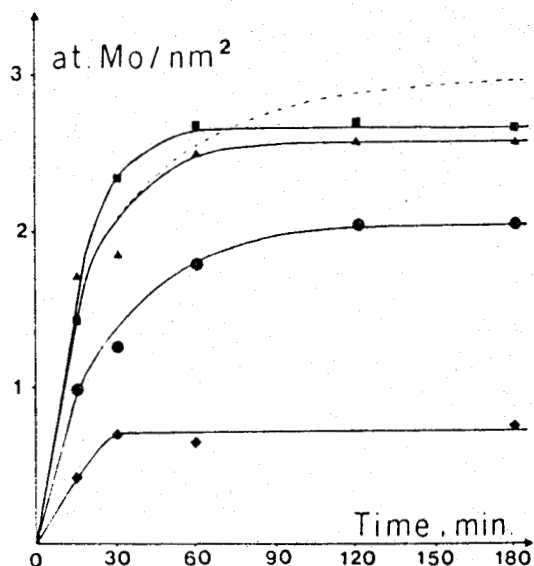


Fig. 2 Molybdena uptake versus adsorption time from Heptamolybdate aqueous solution (0.049 M) at various pH : 11 (◆), 7 (●), 4.5 (▲), 2 (■). Dashed line : curve for pH = 1 taken from reference 16.

probably both the heptamer and octamer $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ at pH = 2. By comparing the LRS spectra of the initial and final solution, confirmation that the same species exist all along the impregnation process is given.

For each pH of solution the final quantity of molybdenum adsorbed are different, thus a curve plotting the quantities of molybdenum versus the pH can be drawn (figure 4). The first curve of this type was reported by SONNEMANS et al. (9) for a very different process of impregnation giving very high molybdenum loading. Then only the curve given by HALL et al. (15,16) and our data are reported on figure 4 for comparison. Nevertheless in all cases the same general shape is observed with the molybdenum loading decreasing when pH increases. This fact can be understood in term of ionization of certain surface OH group of the oxide carrier in water giving positively or negatively charged surface in acidic or basic medium (18). In acidic or neutral medium the adsorption of oxomolybdenum anions is greatly favored by the presence of positive charges on the alumina surface and in basic medium, adsorption of anions must be low because of the negatively charged surface.

The comparison of our results with HALL et al. curve (15,16) given on figure 4 shows some differences for (i) the BMI sample because of the non respect of the impregnation rule (d) in our experiment and (ii) the NMI samples because of a probably different ratio monomer over heptamer species. In our case a low ratio is partly confirmed by the LRS spectra (small 900 cm^{-1} band of MoO_4^{2-}) of the solution, leading to the conclusion that the heptamer anion is the main absorbed species. On an other

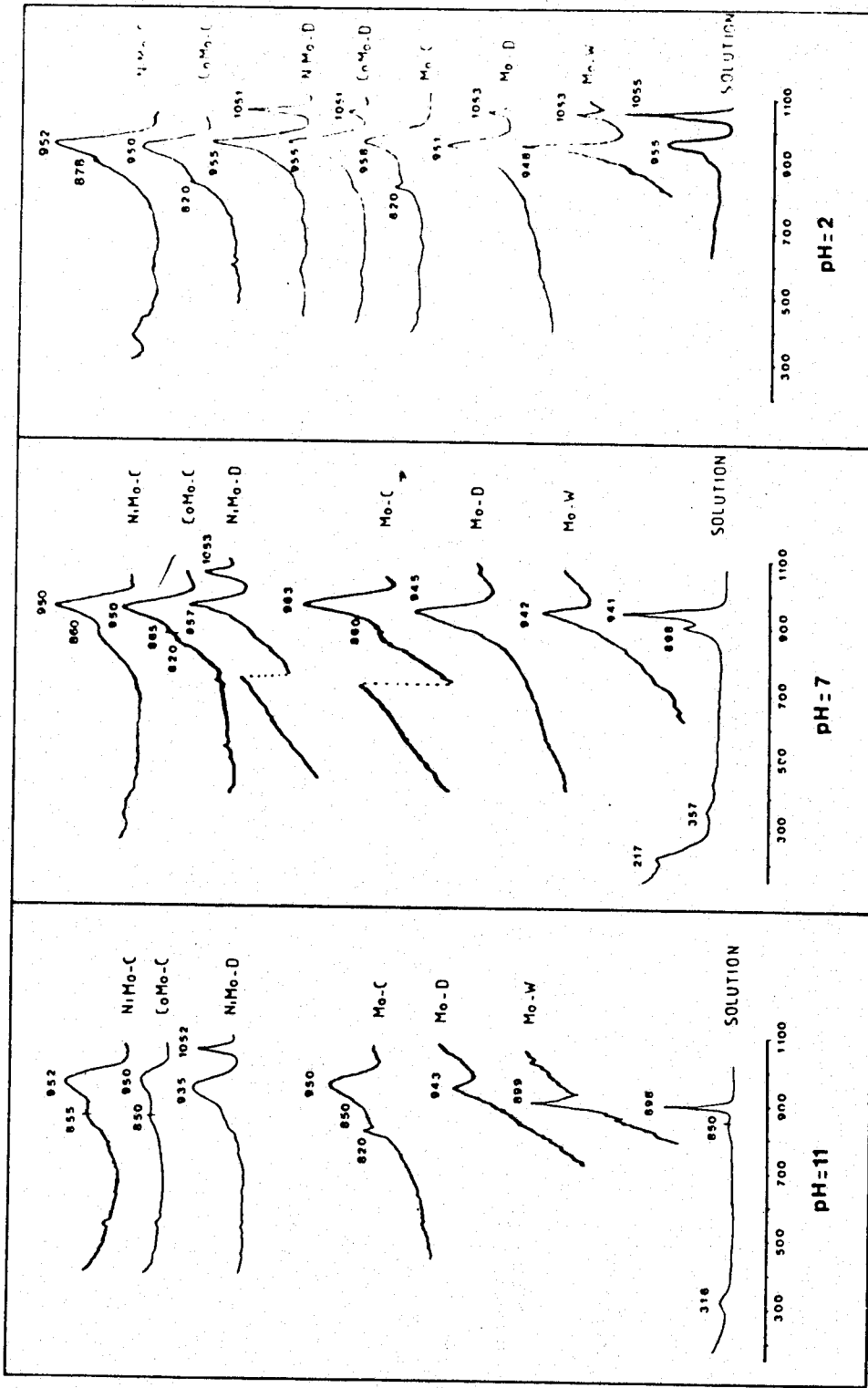


Fig. 3 LRS spectra of solutions and samples in different stages for 3 main pH of impregnation. (W = wet, D = dried, C = calcined).



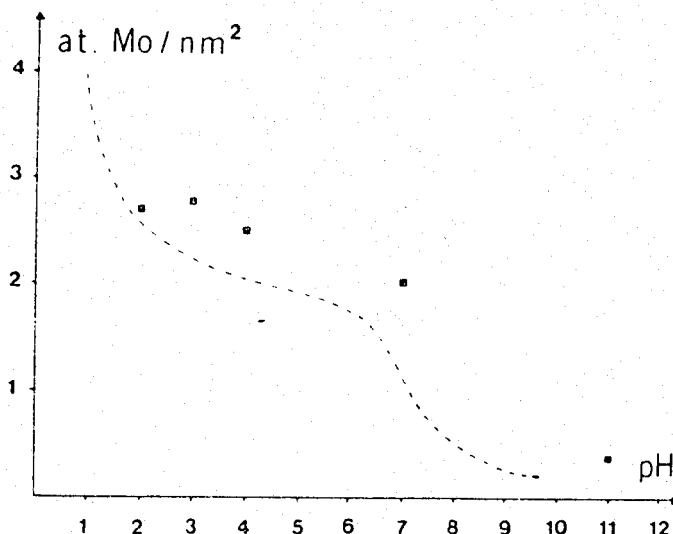


Fig. 4 Equilibrium loading of molybdenum adsorbed on alumina at different pH. (■) results from this study. Dashed line is a reference curve taken from the reference 16.

hand a better ionisation of the alumina surface should also occur in our system leading to a higher positive surface charge and then higher loading. Nevertheless in spite of different aluminas and different impregnating conditions it is remarkable to notice that the adsorption at pH = 2-1 gives the same coverage of 2.6 at. Mo/nm² and adsorption at basic pH gives also the same coverage of 0.3 at. Mo/nm² after a correction of the pore volume content for our sample.

Washing with H₂O the just-impregnated samples has different effects on AMI and NMI samples than on the BMI samples. On the AMI and NMI samples the losses of molybdenum are low (5%) and approximately are equivalent to the molybdenum content of the pore solution at equilibrium. On the contrary for the same washing condition the BMI sample losses all its molybdenum content. These facts show that on AMI and NMI samples the oxomolybdenum species are strongly bound on the surface by electrostatic forces whereas on the BMI sample only a weak interaction occurs.

Finally, the surface specific area and pore volume values of the different washed and unwashed calcined samples are not very different from those of the alumina support, showing that the experimental procedure and the washing experiment have not greatly modified these parameters.

CHARACTERIZATION OF THE WET, DRIED AND CALCINED Mo-Al₂O₃ SAMPLES

X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Laser Raman Spectroscopy (LRS) are widely used for molybdenum containing catalysts characterization (1). In this study the XPS characterization have been done on the dried and calcined Mo-Al₂O₃ samples.

100

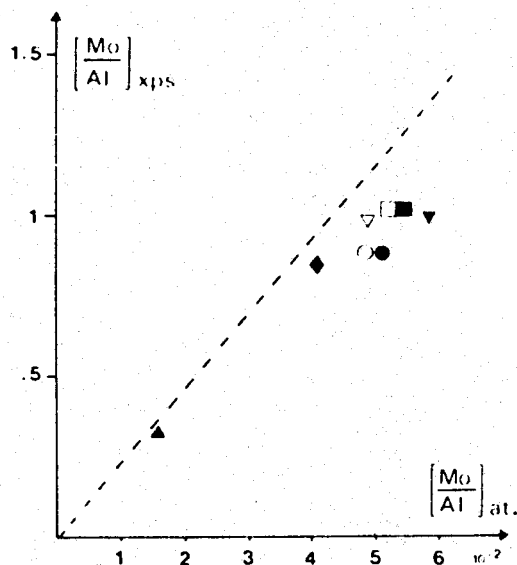


Fig. 5 XPS intensity ratio Mo3d/Al2p of calcined Mo-Al₂O₃ samples versus the atomic ratio Mo/Al. Dashed line is a reference curve taken from reference 19 and given for a Mo-Al₂O₃ series which exhibit a Mo monolayer dispersion. Black symbol for unwashed samples and open symbol for washed samples. pH values of impregnation were 11 (▲), 7 (◆), 4.5 (●), 3 (▼), 2 (■).

whereas LRS characterizations have been done on the wet, dried and calcined one.

Shape and binding energies (BE) of the Mo3d peak of all the dried and calcined samples are very similar. BE are close to those of Mo^{VI} (233.3 ± 0.3 eV for Mo3d3/2 and 236.3 ± 0.5 eV for Mo 3d5/2) with probably different species giving a wide doublet (19). The molybdenum repartition on the samples can be deduced by considering the Mo3d/Al2p XPS intensity ratio versus the molar ratio Mo/Al. A reference curve obtained for calcined samples, with the same carrier and which is thought to correspond to a monolayer coverage, was taken from reference 19 and reported on figure 5 with our data for calcined samples. Their lower XPS intensity ratios show that the monolayer dispersion is not reached mainly for AMI and NMI samples which have high molybdenum content. So the presence of small quantities of aggregated species may be suggested. To compare samples at different preparation stages, the Mo/Al XPS intensity ratios of each stage are reported on Figure 6. It is clear that on dried samples we have aggregated species and that by calcination the increase in the XPS intensity ratio is a consequence of a modification of dispersion. This fact was already suggested by EDMONDS et al. (22) in terms of migration of molybdenum from multilayer dispersion at the dried step to monolayer dispersion at the calcined step. However at this step, when the molybdenum content is up to 9% wt, the Mo distribution is not completely uniform.

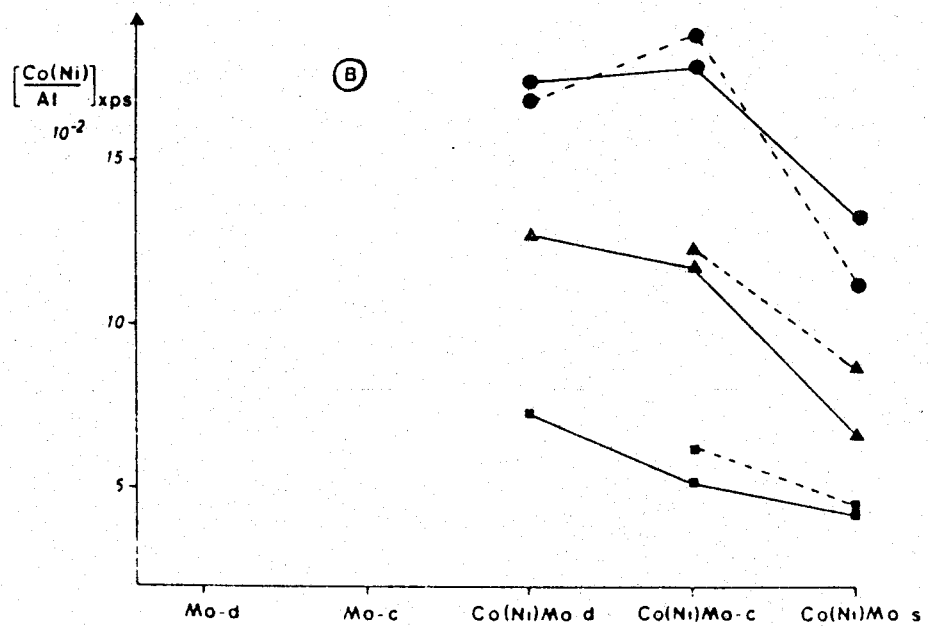
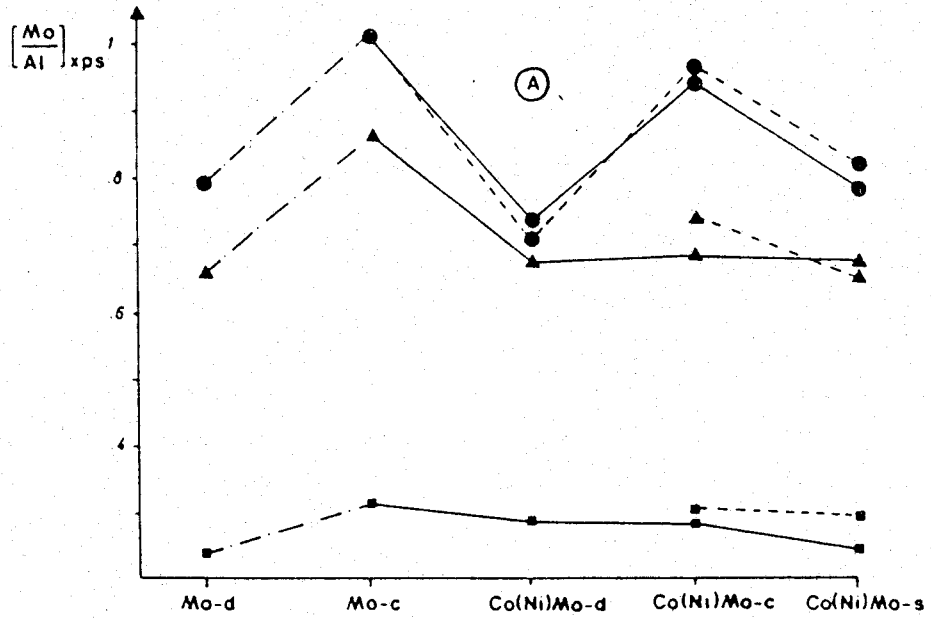


Fig. 6 A) XPS intensity ratio Mo3d/Al2p for different step of preparation. (d = dried, c = calcined, s = sulphided). pH values of impregnation were 11 (■), 7 (▲), 2 (●). Dashed line is for CoMo-Al₂O₃, solid line is for Ni-Mo-Al₂O₃, broken line is for Mo-Al₂O₃ samples.

B) XPS intensity ratio Co(Ni) 2p_{3/2}/Al2p for different step of preparation. Same symbols as figure 6A.



102

The Raman spectra of AMI (pH = 2), NMI (pH = 7) and BMI (pH = 11) samples in different stages are reported on figure 3. For the wet samples the LRS spectra show that the same oxo-molybdenum species as observed in solution are present on the surface. On drying, a very small shift of the main Raman band to higher frequency is observed for the AMI and NMI samples with no major change in the band shape showing that there is a weak interaction with the carrier surface. However for the BMI sample a polymeric phase appears with the main Raman band at 943 cm^{-1} whereas in solution the 899 cm^{-1} characteristic band of tetrahedral MoO_4^{2-} was detected. This point can be explained either by precipitation of the molybdenum species staying in the pore volume (as a consequence of the non respect of impregnation rule (d) defined in table 2) and/or bridging between monomer species because of a too high molybdenum loading to preserve the individuality of each monomer species on the carrier.

After calcination, typical LRS spectra of polymolybdate phase in strong interaction with the alumina surface appear with a band at $950\text{-}970\text{ cm}^{-1}$ and a broad one at $840\text{-}860\text{ cm}^{-1}$ (13-19). The characteristic Raman band of "free" MoO_3 at 820 cm^{-1} is also detected which shows that small quantities of this compound can also be present on these samples. The characteristics of this species disappear on LRS spectra of sample washed just after the impregnation whereas the XPS Mo/Al intensity ratios did not vary (figure 5). These facts lead us to the hypothesis that the molybdenum content of the pore volume deposited probably by precipitation, give the "free" MoO_3 in the form of aggregated species (crystallites) and can be removed by subsequent washing of the wet samples.

The main Raman band at $950\text{-}970\text{ cm}^{-1}$ is generally attributed to terminal $\text{Mo} = \text{O}$ stretching frequency and the displacement of this band to higher frequency is often interpreted in terms of higher aggregation degree of Mo species (27). However the position and the intensity of this band can be modified by presence of H_2O on the sample as noticed by BROWN et al. (28). Depending on the extent of hydration of the sample, the position of this band can vary continuously in the range $950\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ (29). Particularly the power of the laser beam at the sample, by its heating effect, gives reversible shift of this band. Thus the common practice of recording LRS spectra at low beam power is respected here but we have to keep in mind that the LRS spectra obtained are not those of pure oxidic phase but those of a hydrated phase. Therefore, the position of the main Raman band seems to us difficult to be used in order to characterize an aggregation degree.

The Raman band at 860 cm^{-1} which appears after calcination seems to be a consequence of the strong interaction of the Mo phase with the carrier. This band may be assigned to Mo-O-Mo vibration (6) in a distorted environment generated by the strong interaction with the support.

The picture emerging from these observations is as follow : for the AMI and NMI samples the oxo-molybdenum anions are fixed in solution by positively charged alumina surface giving a repartition in patches. Then drying can leave the corres-

ponding salts more or less intact in weak interaction with the carrier. As outlined by HALL (15) the presence of the characteristic NO_3^- Raman band (1050 cm^{-1}) on the AMI dried sample shows that other anion are adsorbed (here NO_3^- comes from the acid) and can stay after drying in a salt-like species. The calcination of the dried samples removes NO_3^- and decomposes the salts giving probably more dispersed patches (monolayer patches or chains) in strong interaction with the alumina surface. For the BMI sample the monomer species occurring in solution gives polymeric species by precipitation or polycondensation on drying and consequently at the calcination step a relatively similar type of phase as on AMI or NMI samples is present.

CHARACTERIZATION OF THE DRIED AND CALCINED $\text{Co-Mo-Al}_2\text{O}_3$ AND $\text{Ni-Mo-Al}_2\text{O}_3$ SAMPLES

The effect of adding cobalt or nickel by a pore filling method on the previous Mo-c samples have been followed by XPS and LRS. The final contents of the samples and the main physico-chemical characteristics are reported in table 3.

Table 3. Composition, surface area and pore volume of the calcined (c) catalysts.

Catalysts Symbols	Metal oxide content				Specific surface area (m^2/g)	Pore volume cm^3/g
	wt %	MoO_3	wt %	CoO (NiO)		
CoMo-11-c	4.2		1.0		260	0.53
NiMo-11-c						
CoMo-7-c	10.4		2.3		230	0.55
NiMo-7-c						
CoMo-4.5-c	12.6		3.25		240	0.54
NiMo-4.5-c						
CoMo-3-c	13.5		3.3		240	0.55
NiMo-3-c						
CoMo-2-c	12.3		3.2		-	0.56
NiMo-2-c						



Both XPS results and LRS spectra give evidence of a great change in the molybdenum state by re-wetting the Mo-c samples with the cobalt or nickel nitrate solution. For the AMI and NMI samples, the XPS intensity ratios Mo/Al of the NiMo-d and Co-Mo-d samples (fig. 6) are smaller than those of the corresponding Mo-c samples and are roughly equal to those of Mo-d. This fact shows that there are changes in the molybdenum dispersion with a return to a dispersion similar to the Mo-d samples. This idea is supported by a comparison between the LRS spectra of the Ni-Mo-d(CoMo-d) samples and the corresponding Mo-c (fig. 3). On the dried samples the 860 cm^{-1} Raman band seems to disappear, leaving the $950\text{-}970\text{ cm}^{-1}$ band with the same shape as detected on the corresponding Mo-d samples.

For the BMI sample the XPS intensity variation is not really detectable because of a low molybdenum content but the Raman spectra are still different with a 935 cm^{-1} Raman band showing the presence of distorted tetrahedral species (19) probably formed by a partly reversible depolymerization of Mo species during contact of the Mo-c sample with the nickel solution.

The calcination of the dried samples gives some interesting features. Once again the XPS intensity ratio Mo/Al increases mainly on the AMI sample showing a variation of dispersion of Mo species in the way previously observed on the Mo-c samples, whereas on the BMI and NMI samples no major variation occurs. From the LRS spectra, we could first notice as KNOZINGER et al. (6,20,21) that the major part of "free" MoO_3 disappears when the promotor salt is added, traducing either an effect of rewetting the sample or an interaction of the promotor ion with all the Mo species. Secondly the 860 cm^{-1} band reappears by calcination and is particularly more defined than on the Mo-c sample. This effect is more pronounced on NiMo-c samples in accordance with KNOZINGER et al. (20,21) observations. Then the main Raman band is in our case always at the same frequency ($948\text{-}952\text{ cm}^{-1}$) for both the NiMo-c and CoMo-c. As previously mentioned for the Mo-c LRS spectra, the intensity and position of this band seems to be very sensitive to the hydration and experimental conditions (29), and gives difficulties in the use of this band for further interpretation. So we cannot conclude as KNOZINGER et al. (20,21) that we have more aggregated species. Nevertheless our LRS results are in accordance with their results about the presence of a distorted species giving the 860 cm^{-1} band, enhanced by the promotor giving a evidence of a real interaction of Ni or Co species with the Mo species deposited in the previous steps of preparation.

The Ni(Co) $_{2p1/2}/\text{Al}_{2p}$ XPS intensity ratios are compared with three reference curves (XPS intensity ratio versus atomic ratio for Ni- Al_2O_3 , Co- Al_2O_3 , NiMo- Al_2O_3) taken from a previous work (19) and reported on figure 7. For Co- Al_2O_3 and Ni- Al_2O_3 samples it has been established that Co is mainly incorporated in the uppermost layers of alumina and Ni is mainly located on the alumina surface giving the so-called "surface spinel" phase NiAl_2O_4 . These different situation of the cation lead to different sensitivity in the XPS intensity ratio and then give two different slope

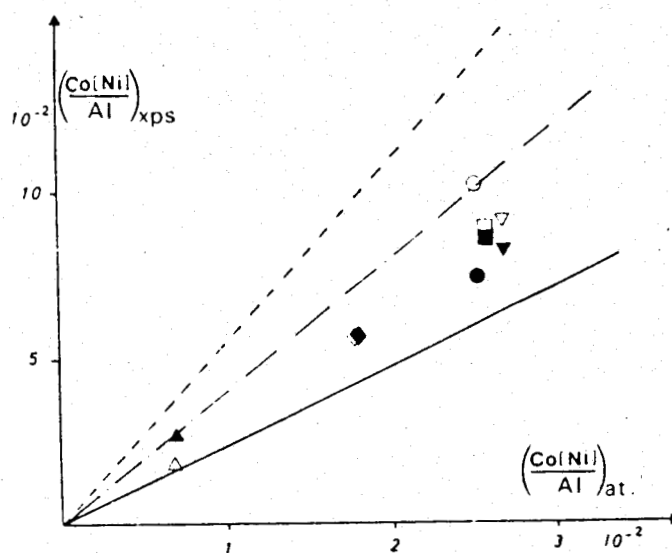


Fig. 7 XPS intensity ratio $\text{Co(Ni)2p}_{1/2}/\text{Al2p}$ of calcined samples versus the atomic ratio $\text{Co(Ni)}/\text{Al}$. Black symbol for $\text{CoMo-Al}_2\text{O}_3$ and open symbol for $\text{NiMo-Al}_2\text{O}_3$ samples. pH values of impregnation were 11 (\blacktriangle), 7 (\blacklozenge), 4.5 (\bullet), 3 (\blacktriangledown), 2 (\blacksquare). The dashed ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$), broken ($\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$), and solid ($\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$) lines are taken from reference 19 (see text).

on the curve XPS intensity ratio versus atomic ratio. When $\text{CoMo-Al}_2\text{O}_3$ or $\text{NiMo-Al}_2\text{O}_3$ samples are considered, an intermediate slope is obtained showing that Co become located more at the surface and Ni less on the surface. Moreover it is noteworthy that $\text{CoMo-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{NiMo-Al}_2\text{O}_3$ with identical composition have similar XPS intensity ratios whereas the corresponding $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ XPS intensity ratios are different. A look at our data shows that we have more aggregated species than the NiMo reference curve and roughly the same XPS intensity ratio for Co and Ni of AMI and NMI samples. The effect of calcination on Co or Ni XPS intensity ratios is seen on figure 6. A small decrease is observed which appears to be in contradiction with the Mo evolution but here incorporation of part of the promotor in the support during calcination has to be considered.

The XPS binding energies (BE) of Co2p and Ni2p level of the dried and calcined samples are reported on table 4. The BE values are close to those of CoAl_2O_4 or CoMoO_4 for Co, and NiAl_2O_4 or NiMoO_4 for Ni in both the calcined and the dried samples for which presence of $\text{Co(NO}_3)_2$ or $\text{Ni(NO}_3)_2$ may be also a possibility.

From all these data it seems that a partial return of the Mo species to salt-like deposited species with a weaker interaction with the support occurs when the Co or Ni solution is added. At the dried step, no Raman manifestation of the interaction between Co or Ni and Mo species can be seen. So we can conclude that we probably

106

Table 4 : XPS binding energies of Co-Mo-Al₂O₃ and Ni-Mo-Al₂O₃ oxide samples. Some reference compounds were taken from reference 19 (●) and 23 (*).

The Al2p peak was taken at 74.8 eV.

Samples	Mo3d5/2	Mo3d3/2	Ni2p 3/2		Ni2p 1/2		O _{1s}	C _{1s}
			Co2p 3/2	Co2p 1/2	Co2p 3/2	Co2p 1/2		
Co(NO ₃) ₂ ●			782.4		797.2			
CoAl ₂ O ₄ *			782.4	787.4			531.7	
Co ₃ O ₄ *			781.0				531.1	
CoMoO ₄ ●	233.15	236.15	781.3	787.1	797.3	803.8	530.2	284.8
MoO ₃ *	233.0	236.2						
CoMo-3-d	233.3	236.2	782.2	786.4	797.6	802.8	531.8	285.1
CoMo-2-d	232.95	236.1	782.05	787.05	797.55	803.05	531.5	284.9
CoMo-11-c	232.95	236.0	782.3	787.	797.7	803.4	531.65	285.2
CoMo-7-c	233.0	235.8	782.45	787.3	797.8	802.9	531.7	285.0
CoMo-4.5-c	233.0	236.0	782.15	787.	797.7	803.6	531.5	285.05
CoMo-3-c	232.65	236.15	781.8	787.	797.2	803.3	531.6	285.0
CoMo-2-c	233.15	236.1	782.05	786.4	797.8	803.85	531.65	285.15
Ni(NO ₃) ₂ ●			857.2		874.7			
NiAl ₂ O ₄ ●			857.0	862.8	874.6	879.9	531.4	284.8
NiMoO ₄ ●	232.5	235.6	856.0	863.0	874.4	881.3	530.9	284.8
NiMo-11-d	233.0	236.0	856.95	862.75	874.5	880.1	531.6	285.25
NiMo-7-c	232.2	235.2	856.8	862.6	874.25	880.65	531.55	285.1
NiMo-2-c	233.1	236.15	856.55	862.15	874.2	880.2	531.6	285.1
NiMo-11-c	233.2	236.0	856.35	862.45	873.9	879.9	531.65	284.85
NiMo-7-c	233.1	236.1	857.05	862.45	874.7	880.7	531.55	285.0
NiMo-4.5-c	233.1	235.9	856.9	862.9	874.5	880.6	531.6	285.1
NiMo-3-c	233.9	235.7	856.8	862.7	873.9	880.0	531.75	285.2
NiMo-2-c	233.9	236.0	856.75	862.95	874.05	880.65	531.6	285.1



have salt-like Ni(Co) species spread over the patches of Mo and on the remaining free alumina surface. By calcination salt-like Ni or Co species become for one part a spinel phase in the free Al_2O_3 surface and for the other part a particular mixed oxidic phase with very similar Raman spectra and XPS data.

CHARACTERIZATION OF THE SULPHIDED SPENT CATALYSTS

Characterization of the sulphided spent catalysts is performed by XPS. As these samples (CoMo-s, NiMo-s) are transferred into the spectrometer after contact with air, they contain sulphates and oxides. So the S2p peak has mainly two components, one at 162.3 eV attributed to S^{2-} species and one at 169.4 eV attributed to sulfate SO_4^{2-} . Then the Mo3d, Co2p and Ni2p bands contain both the oxidic and sulphide peaks (table 5). Because of the presence of oxide we can only determine the S2p/Mo3d XPS ratio, and then deduce the stoichiometric ratio nS/nMo by using MoS_2 as reference compound (S2p/Mo3d = 0.44 taken from reference 24). Within the experimental error nS/nMo is 2.2 ± 0.2 . This means that a MoS_2 like species is present on these samples. The XPS intensity ratios Mo/Al, Ni(Co)/Al are lower than those on the corresponding oxidic sample (fig. 6) showing that some aggregation may have occurred. However, presence of residual carbon or hydrocarbon can also affect these ratios.

CATALYTIC TESTS

The hydrogenation of toluene and cyclohexene is performed separately on CoMo and NiMo sulphided catalysts prepared at pH = 2,7 and 11. The use of both presulphided catalysts and a sulphided molecule (thiophene) in the feedstock (see table 1) appears to be an important point to test hydrogenation activity of these catalysts in the real hydrotreating conditions.

The calculated activities versus the molybdenum loading are reported on figure 8a and the activities per gram of molybdenum versus the pH of molybdenum impregnation are reported on figure 8b. From these catalytic results two major features emerge. The first one is the more hydrogenating capacity of the NiMo than the CoMo catalysts for both the hydrogenation of toluene and cyclohexene even for the low metal content catalysts. This feature is well known and as these samples have very similar physico-chemical characteristics (from XPS and LRS), this gives a real evidence of the better promoting effect in hydrogenation by nickel when it replaces cobalt in these mixed supported catalysts. The comparison between toluene and cyclohexene hydrogenation cannot be made in this study because the catalytic test conditions are too different. Nevertheless the activity of NiMo catalysts relative to CoMo is particularly enhanced for the NiMo-10.4-s catalyst in cyclohexene hydrogenation, showing another aspect of the promoting effect.

Secondly, on figure 8b the volcano-shaped curves of activity/gMo (specific activity) versus the metal loading (and pH of molybdenum solution) appears with a maximum in each case for the samples with medium loading (10 wt% MoO_3 , 2.3 wt% NiO-

Table 5 : XPS binding energies of the spent sulphided Co-Mo-Al₂O₃ and Ni-Mo-Al₂O₃ catalysts. Some reference compounds are taken from reference 23 (*) and reference 24-25 (●).

Samples	Mo3d 5/2	Mo3d 3/2	Ni 2p 3/2 Co 2p 3/2	S 2p	O 1s	C 1s		
Co ₉ S ₈ *			778.6	162.0				
Co (metal)*			778.4					
MoS ₂ *	232.1	228.9		162.0		285		
MoS ₂ ●	232.5	229.4		162.5				
NiO sulphided ●			853.4	162.0		285		
CoMo-11-s	232.5	229.3	781.0	782.6	161.6	169.6	531.6	284.9
CoMo-7 -s	232.5	229.3	779.35	782.05	162.5	169.5	531.65	284.8
CoMo-2 -s	232.5	229.2	779.5	781.9	162.5	169.5	531.6	284.8
NiMo-11-s	232.5	229.0	853.25	856.45	162.1	169.2	531.5	284.8
NiMo- 7-s	232.35	229.05	853.3	856.5	161.95	169.35	531.6	284.6
NiMo- 2-s	232.35	229.15	853.75	857.75	162.05	169.35	531.7	284.9



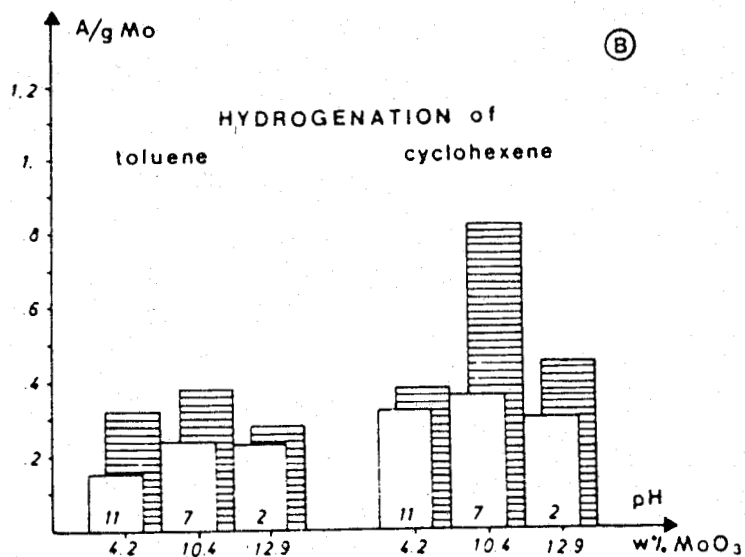
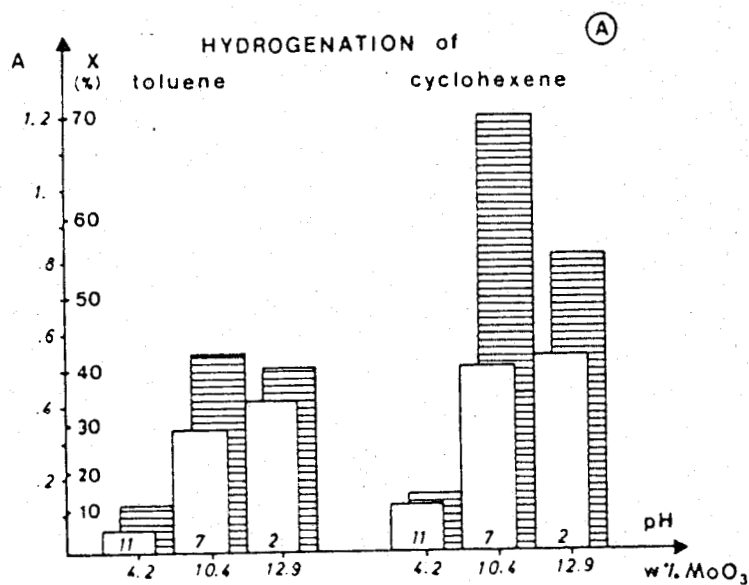


Fig. 8 A) Hydrogenation activities of CoMo-Al₂O₃ (open domain) and NiMo-Al₂O₃ (hatched domain) catalysts impregnated at pH 11, 7 and 2. (A = activity, X conversion at constant volume).

B) Hydrogenation activities per gram of molybdenum of CoMo-Al₂O₃ (open domain) and NiMo-Al₂O₃ (hatched domain) catalysts impregnated at pH 11, 7 and 2.

(CoO) and impregnation at neutral pH. It is noteworthy that these conditions are close to industrial catalysts preparation and give a maximum in activity for hydrogenation. Such an observation is not fortuitous and has already been made by OKAMOTO et al. [30] for hydrodesulphurization of thiophene and BACHELIER et al. [31], and THOMAS et al. [32] for both HDS of thiophene and hydrogenation of butene on sulphidated Mo-Al₂O₃ catalysts. Then the variation of the specific activity versus the metal loading seems to be a general behavior for hydrotreating catalysts for which the maximum in specific activity appears at relatively the same metal loading of the catalyst with similar surface area. These general trends seem to be reliable to surface structure in the sulphidated state as suggested by OKAMOTO et al. [33] and BACHELIER et al. [31].

In our study the simultaneous variation of two parameters i.e. the pH of molybdenum solution and the metal loading which are thought to influence the surface structure gives rise to difficulties in the interpretation in the way of activity-structure correlations. A conclusion emerging from our physicochemical study is that a modification of surface species probably occur during the drying and calcining steps. Thus the initial structure of the pH controlled species deposited during impregnation are modified all along the treatment sequence and then species with similar XPS and LRS features appear at the calcined state. Nevertheless fine structural modifications may be reached on these samples because of their peculiar history. Then an effect of the preparation conditions cannot be completely ruled out, but the metal loading is probably the main parameter involved. Further work are in progress on series of samples prepared with constant metal concentration and different pH of impregnation of the molybdenum solution.

In a more general way, whatever the interpretation the effect of such parameters and others like calcination temperature or sulfiding condition underline the importance of structural aspects in hydrotreating catalysts activities.

CONCLUSION

The impregnation of γ -alumina by molybdenum solution at controlled pH with a dynamic equilibrium method was performed in order to have different molybdenum species on the carrier. Characterization by LRS and XPS of the samples at the different steps of preparation shows that the initial deposited species are modified by drying and calcination, but more precise assignment of surface species modification seem difficult. The hydrogenation tests show that NiMo are more hydrogenating than CoMo and that the samples the more similar to industrial catalysts are also the more active. One can consider that an optimum in the structure and/or in the dispersion of the supported phase is really achieved in these catalysts. This optimum being a consequence of either presence of different species deposited during impregnation (pH effect) or of different metal loading.

ACKNOWLEDGEMENT

We are indebted to J.P. BOUTROIS*** and L. GENGEMBRE* for technical assistance.

REFERENCES

- 1 F.E. Massoth, *Adv. Catal.* **27**, (1976) 265.
- 2 B. Delmon, "Proc. Third Int. Conf. on the Chemistry and Uses of Molybdenum", H.F. Barry and P.C.H. Mitchell (eds.), Climax Molybdenum Co, Ann. Arbor, Michigan, 73 (1979).
- 3 H. Topsøe, B.S. Clausen, R. Candia, C. Wivel, S. Mørup, *Bull. Soc. Chem. Belg.*, **90**(12) (1981) 1189.
- 4 R. Candia, N. Topsøe, B.S. Clausen, C. Wivel, R. Nevald, S. Mørup, H. Topsøe, "Proc. Fourth Int. Conf. on the Chemistry and Uses of Molybdenum", H.F. Barry and P.C.H. Mitchell (eds.), Climax Molybdenum Co., Golden, Colorado (1982) in press.
- 5 J. Abart, E. Delgado, G. Ertl, H. Jeziorowski, H. Knözinger, N. Thiele, V. Zh. Wang, E. Taglauer, *Appl. Catal.* **2** (1982) 155.
- 6 B. Canosa Rodrigo, H. Jeziorowski, H. Knözinger, X. Zh. Wang, E. Taglauer *Bull. Soc. Chem. Belge* **90**(12) (1981) 1339.
- 7 F. Delannay, E.N. Haeussler, B. Delmon, *J. Catal.* **66** (1980) 469.
- 8 F. Delannay, E.N. Haeussler, B. Delmon, *Bull. Soc. Chem. Belg.* **89**(4) (1980) 255.
- 9 J. Sonnemans, P. Mars, *J. Catal.* **31** (1973) 209.
- 10 A. Iannibello, F. Trifiro, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **413** (1975) 293.
- 11 A. Iannibello, P.C.H. Mitchell, "Preparation of Catalysts II", B. Delmon, P.A. Jacobs, G. Poncelet eds. (1978) 469.
- 12 C.P. Cheng, G.L. Schrader, *J. Catal.* **60** (1979) 276.
- 13 H. Jeziorowski, H. Knözinger, *J. Phys. Chem.* **83**(9) (1979) 1166.
- 14 L. Wang, W.K. Hall, *J. Catal.* **66** (1980) 251.
- 15 W.K. Hall, "Proc. Fourth Int. Conf. on the Chemistry and Uses of Molybdenum", H.F. Barry, P.C.H. Mitchell (eds.), Climax Molybdenum Co, Golden, Colorado (1982) in press.
- 16 L. Wang, W.K. Hall, *J. Catal.* **77**, (1982) 232.
- 17 K.H. Tytko, O. Glemser, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **19** (1976).
- 18 M.J. D'Anniello, *J. Catal.* **69** (1981) 9.
- 19 P. Dufresne, E. Payen, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, *J. Phys. Chem.* **85** (1981) 2344.
- 20 H. Jeziorowski, H. Knözinger, *Appl. Surf. Sci.* **5** (1980) 335.
- 21 H. Knözinger, H. Jeziorowski, E. Taglauer, "Proceedings of the 7th International Congress on Catalysis, Tokyo (1980).

112

- 22 E. Payen, M.C. Dhanelincourt, F. Dhanelincourt, J. Grimblot, J.P. Bonnelle
Appl. Spectr. **36**(1) (1982) 30.
- 23 R.L. Chin, D.M. Hercules, J. Phys. Chem. **86** (1982) 3079.
- 24 J. Grimblot, P. Dufresne, L. Gengembre, J.P. Bonnelle, Bull. Soc. Chim. Belg.,
90(12) (1981) 1261.
- 25 P. Dufresne, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, Bull. Soc. Chim. Fr., **3-4** (1980) 189.
- 26 T. Edmonds, P.C.H. Mitchell, J. Catal. **64** (1980) 64.
- 27 J. Medema, C. Van Stam, V.H.J. de Beer, A.J.A. Konings, D.C. Koningsberger,
J. Catal. **53** (1978) 386.
- 28 F.R. Brown, L.E. Makovsky, K.H. Rhee, J. Catal. **50** (1977) 162.
- 29 E. Payen, S. Kasztelan, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, to be published.
- 30 Y. Okamoto, H. Tomioka, Y. Katoh, T. Imanaka, S. Teranishi, J. Phys. Chem. **84**
(1980) 1833.
- 31 J. Bachelier, M.J. Tilliette, J.C. Duchet, D. Cornet, J. Catal. **76** (1982) 300.
- 32 R. Thomas, E.M. Van Oers, V.H.T. de Beer, J. Medema, J.A. Moulijn, J. Catal. **76**
(1982) 241.
- 33 Y. Okamoto, H. Tomioka, T. Imanaka, S. Teranishi, J.Catal. **66** (1980) 93.

(La série d'échantillons étudiée dans cette partie est la série n°II)

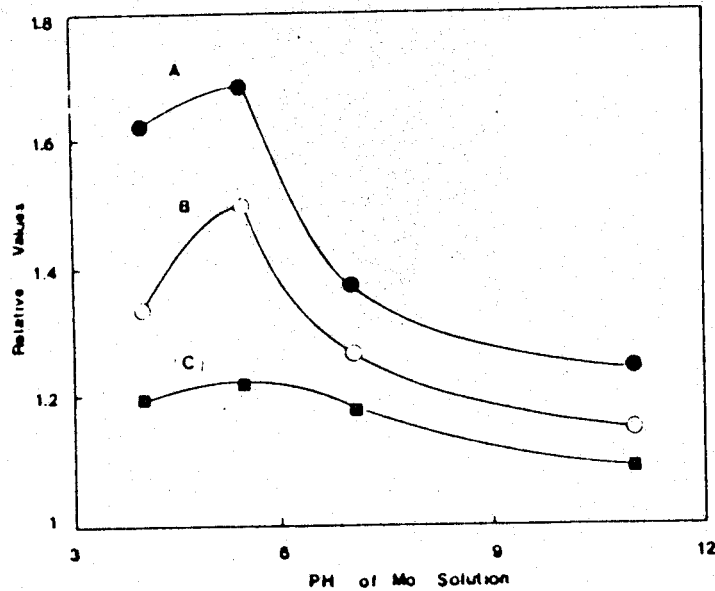


FIGURE 3.9

Variation de A : activité relative en HDS du thiopène, B : rapport des intensités Mo/Al en SILR (He , 2000 eV), C : rapport des intensités Mo/Al en SPX, d'une série d'échantillons calcinés MoO_3/Al_2O_3 et préparés par IAS avec des solutions de différents pH (89).

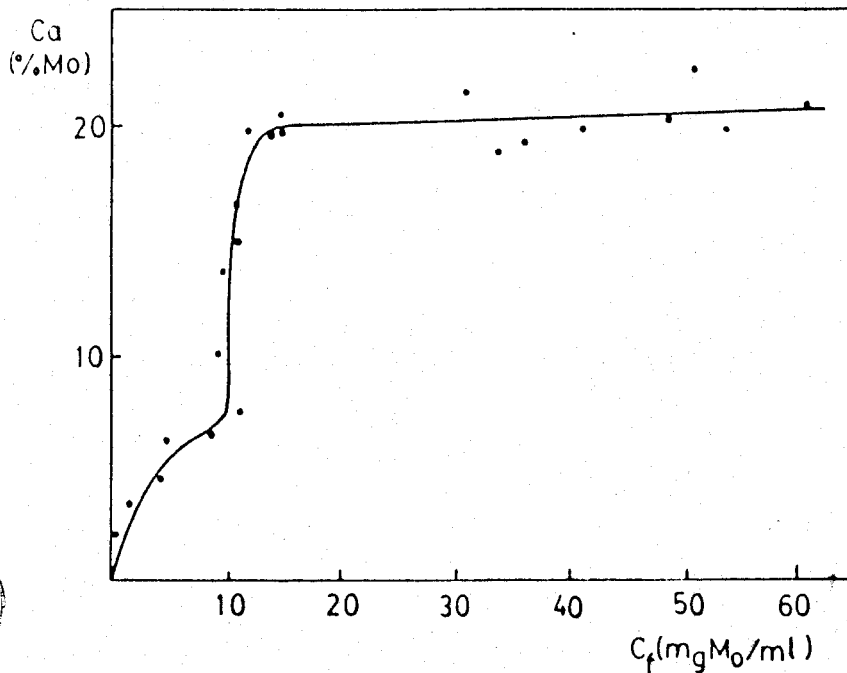


FIGURE 3.10

Isotherme d'adsorption du molybdène à 20° C obtenu par imprégnation statique avec excès de 1g de γAl_2O_3 ($170 m^2/g$) par 4 ml de solution de HMA de concentration variant de 5 à 120 Mo/l pendant 20 heures avec agitation mécanique. La quantité de molybdène contenu dans les pores a été corrigée (58).

3.2. COMPLEMENT BIBLIOGRAPHIQUE

Une publication récente (89) rapporte les résultats d'une étude de l'effet du pH (= 4.0, 5.4, 7.1 et 11) de la solution d'imprégnation du molybdène sur la nature et la répartition des espèces de molybdène dans une série d'échantillons imprégnés à sec et à teneur constante (12 % MoO_3 sur $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ 200 m^2/g). Les techniques de caractérisation utilisées sont la SPX et la SILR ($^4\text{He}^+$ à 2000 eV). Les activités en hydrodésulfuration (HDS) du thiophène ont été également mesurées.

Les résultats principaux de cette étude sont les suivants :

- A l'état calciné, une faible variation de la répartition d'une même espèce (polymolybdate) est observée en SPX et SILR (figure 3.9). Un maximum est trouvé pour l'imprégnation à pH = 5.4 auquel correspond un maximum de l'activité en HDS.

- Entre l'état sec et calciné, une augmentation de la répartition est systématiquement observée aussi bien en SPX qu'en SILR. Ce dernier point confirme l'observation faite figure 3.6A en SPX et nos résultats SILR qui seront établis et discutés dans les chapitres 4 et 5.

Cette étude complète donc utilement la nôtre et montre, comme le précise HOUALLA et Coll. (89) qu'une meilleure répartition est obtenue pour une imprégnation en milieu faiblement acide ce qui correspond au pH naturel de la solution d'heptamolybdate d'ammonium habituellement utilisée.

3.3. DISCUSSION

Les résultats de la figure 3.2 ou de la figure 3.4 montrent que l'un des effets du pH dans une imprégnation avec excès est d'accroître la quantité de Mo fixée en milieu acide. Cet effet du pH peut donc être double : d'une part, il peut modifier le nombre de sites de fixation (action sur la répartition), d'autre part, il peut modifier la nature de l'espèce et donc permettre l'adsorption d'anions de tailles différentes.

Si l'on considère comme D'ANIELLO (90) que le processus de fixation des anions est de type électrostatique, chaque charge positive

présente à la surface de l'alumine pourra donc attirer un anion quelle que soit sa taille. Une fois fixé, l'aggrégation des anions en solution doit être peu probable à cause des répulsions électrostatiques (cette aggrégation peut cependant avoir lieu pendant le séchage et la calcination). Il est donc possible de calculer le nombre de sites pour des conditions données en étudiant l'adsorption de polyanions de différents éléments ayant des tailles différentes.

Les résultats de HALL et Coll. (52,53) obtenus pour Mo, W, V et Cr par imprégnation avec excès peuvent être utilisés dans ce but. La courbe donnant la quantité de Mo fixée en fonction du pH a été reportée figure 3.4 et comparée à nos résultats dans le paragraphe 3.1. Le tableau 3.2 montre que les conditions expérimentales employées pour l'imprégnation par ces auteurs et nous-mêmes sont similaires et permettent la comparaison des résultats.

Nous avons reporté dans le tableau 3.6 les quantités d'éléments (Mo, V, W, Cr) adsorbées par γ Al_2O_3 aux pH = 4 et 10 à 11 données par HALL et Coll. (52,53) ainsi que nos résultats pour le molybdène de la figure 3.4. Pour chaque élément, on a reporté l'espèce anionique dominante au pH considéré et calculé le nombre de sites de fixation, sur la base de 1 site par anion, en divisant la teneur fixée par le nombre d'ions dans le polyanion fixé.

On observe dans le tableau 3.6 que pour le pH = 4 le nombre de sites est d'environ 0.3 par nm^2 quelque soit l'anion considéré. Ce nombre de sites est très faible, il implique qu'un anion fixé dans ces conditions occupe une surface de 3.3 nm^2 , ce qui rend peu probable l'aggrégation. Ce résultat semble donc valider l'hypothèse d'une fixation électrostatique des anions présents en solution et met à jour un paramètre important (relatif au support) qui est le nombre des sites de fixation en solution.

A pH basique, on retrouve un chiffre du même ordre de grandeur, mais un peu inférieur. (Dans le cas du vanadium, il faut cependant supposer que l'espèce dominante est un anion $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$ plutôt que $\text{V}_4\text{O}_{10}^{4-}$). Il semblerait donc que le pH a peu augmenté le nombre de sites dans ces imprégnations et que l'augmentation de la quantité d'éléments déposés soit principalement due au changement de l'espèce présente

pH de la solution	métal	quantité fixée at.métal.nm ⁻²	anion dominant en solution	nb de sites de fixation
pH = 4	D'après HALL et Coll. (52-53)			
	Mo	2.22	Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻	0.317
	W	3.52	W ₁₂ O ₃₉ ⁶⁻	0.293
	V	3.29	V ₁₀ O ₂₈ ⁶⁻	0.329
	Cr	0.68	Cr ₂ O ₇ ²⁻	0.34
	Nos résultats (figure 2.4) :			
Mo	2.5	Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻	0.36	
pH = 10 à 11	D'après HALL et Coll. (52-53)			
	Mo	0.20	MoO ₄ ²⁻	0.20
	W	0.26	WO ₄ ²⁻	0.26
	V	1.06	[VO ₄ ³⁻ V ₃ O ₉ ³⁻]	1.06
	Cr	0.157	CrO ₄ ²⁻	0.157
	Nos résultats (figure 2.4)			
Mo	0.3	MoO ₄ ²⁻	0.3	

TABLEAU 3.6

Quantité d'ions métalliques fixées sur $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ par imprégnation avec excès, nature des anions dominant en solution et nombre calculé de sites de fixation électrostatique pour différents éléments aux pH = 4 et 10 à 11.



en solution. Ce résultat montre également que l'espèce monomère (molybdate, tungstate etc...) et l'espèce polymère peuvent être fixées. Comme on a en solution un équilibre entre ces espèces, il y a donc probablement sur le support les deux (ou plusieurs espèces intermédiaires éventuellement) espèces dans une proportion similaire à celle en solution.

L'existence du même nombre de sites en milieu acide et basique pour ces conditions suggère que ceux-ci correspondent à des OH très basiques existant sous la forme ionisée positive à des pH supérieurs au point isoélectrique. D'après la classification de KNOZINGER et Coll. (11), le type Ib d'OH serait le plus basique. Le nombre en serait d'environ 4.7 par nm^2 de $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$. Seul un petit nombre de ces OH seraient donc ionisés en solution. La valeur de 0.3 site.nm^{-2} est cependant inférieure à la valeur de 0.6 charges positives par nm^2 que l'alumine γ semblerait pouvoir développer en solution d'après HEALY et Coll. (12). Cette dernière valeur est pourtant retrouvée si l'on considère d'une part les isothermes d'adsorption du molybdène récemment publiés (58) et, d'autre part, les points de saturation de la monocouche SPX et SILR (chapitre 2) qui dans les trois cas donnent la valeur de $4.5 \text{ at.Mo.nm}^{-2}$. Cette valeur en supposant la fixation de $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ exclusivement, donne un nombre de sites de 0.65 nm^{-2} .

L'isotherme d'adsorption à 20°C du Mo sur une alumine γ de $170 \text{ m}^2/\text{g}$ est reporté figure 3.10. Il comprend deux parties distinctes: la zone A ($C_F = 0$ à 10 gMo/l) dans laquelle l'adsorption atteint un plateau pour une quantité déposée de 11 % pds de MoO_3 soit environ $4.5 \text{ at.Mo.nm}^{-2}$ et une zone B constituée d'une croissance brutale de l'adsorption suivie d'un plateau à environ 11 at.Mo.nm^{-2} . Ces observations sont interprétées par l'adsorption d'une monocouche (zone A) suivie de la formation d'une multicouche (zone B) après saturation totale des sites de fixation (58).

La différence de nombre de sites peut être recherchée dans les paramètres de préparation et tout particulièrement dans la différence de concentration utilisée dans les différentes expériences. En effet, si l'on compare les valeurs du paramètre R_a (at.Mo/l/nm^2) défini dans le tableau 3.2 et traduisant la concentration initiale en Mo par unité de surface dans le système, on constate que HALL et Coll. et nous-mêmes avons une valeur de $R_a = 7$ à 8 tandis que pour

l'établissement de l'isotherme, la valeur de Ra est d'environ 370. Dans le cas d'une imprégnation à sec, on obtient $Ra \approx 5200$ pour 14% de MoO_3 sur γAl_2O_3 , $240 m^2/g$. L'augmentation très importante de la concentration peut donc justifier la saturation totale des sites de fixation pour l'imprégnation à sec et une imprégnation par excès à forte concentration par déplacement des équilibres.

Ces éléments suggèrent donc fortement que la monocouche SPX et SILR est définie dès l'imprégnation par la saturation du nombre de sites ionisés dans les conditions de pH et de concentrations utilisées (qui définiront également la nature de l'espèce). Ceci devrait être vérifié par SPX et SILR pour d'autres systèmes tels que W, V, Cr etc ..., ou pour un même système en modifiant la concentration. L'excédant d'anions déposé, mal fixé, pourrait donc former les cristallites de MoO_3 "libre" observés par SRL et provoquant la rupture de pente en SPX et SILR dans les figures 1.8 et 2.6. Les résultats de AULMANN et Coll. (58) suggèrent également ceci. En effet, les échantillons obtenus à partir de l'isotherme de la figure 3.10 ont été analysés après calcination par Réflexion diffuse et diffusion de rayons X. Dans la zone B, beaucoup de MoO_3 est détecté tandis que dans la zone A le rapport Mo octaédrique sur Mo tétraédrique augmente avec la teneur sans présence de MoO_3 .

3.4. CONCLUSION

Deux effets du pH des solutions de molybdène sont mis en évidence dans ce chapitre, d'une part, la possibilité de fixer la nature d'une espèce en IAE et d'autre part, l'augmentation de la répartition en pH acide en IAS et IAE. Le processus de fixation des anions serait du type fixation électrostatique avec un nombre de sites dépendant fortement de la concentration. La monocouche d'adsorption définie par ces paramètres et par la taille de (des) l'anion fixé correspondrait à la monocouche SPX et SILR.

Divers autres points ont été également soulevés tels que :

- la dualité pH-concentration de la solution dans la détermination de la nature de l'espèce fixée particulièrement dans une IAS.

- les effets du séchage et de la calcination sur le devenir des espèces fixées.

- l'effet du remouillage du précurseur Mo par les solutions de cobalt ou de nickel dans la préparation des CoMo et NiMo.

D'un point de vue expérimental, on peut noter l'intérêt de la méthode d'imprégnation en lit bouillonnant qui permet le contrôle du pH, ainsi que l'intérêt d'étudier en SPX, SRL et SILR l'évolution des échantillons à chaque étape de la préparation.

C H A P I T R E 4

GENESE ET INFLUENCE DE PARAMETRES
DE PREPARATION DU PRECURSEUR Mo

--0000000--

	Page
4.1. PRESENCE D'UNE PHASE HYDRATEE SUR LES PRECURSEURS OXYDES Mo, CoMo, NiMo.....	91
4.1.1. RESULTATS.....	91
4.1.2. DISCUSSION.....	93
4.2. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE CALCINATION SUR LA PHASE Mo SUPPORTEE.....	97
4.2.1. RESULTATS.....	97
4.2.2. DISCUSSION.....	97
4.3. EVOLUTION DES ESPECES A CHAQUE ETAPE DE PREPARATION	101
4.3.1. RESULTATS.....	101
4.3.2. DISCUSSION.....	104
4.3.2.1. Nature des espèces en solution.....	104
4.3.2.2. Evolution pendant le traitement thermique.	104
a) séchage.....	105
b) calcination.....	107
4.3.2.3. Reversibilité - hydratation - vieillissement	111
4.3.3. GENESE ET ARCHITECTURE DU PRECURSEUR Mo.....	111
4.4. INFLUENCE DU pH DANS UNE IMPREGNATION A SEC	112
4.4.1. RESULTATS.....	112
4.4.2. DISCUSSION.....	113
4.5. CONCLUSION.....	115

Parmi les techniques de caractérisation employées dans la littérature, la spectroscopie Raman a contribué à la détermination de la nature des espèces supportées en fonction de la teneur en molybdène. Il est cependant plus difficile de définir précisément à l'aide de cette technique la nature de la phase polymolybdate. Certains auteurs ont, par exemple, interprété des déplacements de la bande principale dans la zone $950-980\text{ cm}^{-1}$ en terme de différence de degré d'aggrégation de cette phase (27,28). Des traitements tels que l'oxydation, la réduction sont alors utiles pour en préciser la nature. En réalisant de tels traitements, PAYEN (30) a mis en évidence une modification des spectres Raman dans la zone $800-1100\text{ cm}^{-1}$ avec l'apparition d'une nouvelle bande à 1000 cm^{-1} que nous avons retrouvée sur nos échantillons Mo, CoMo et NiMo. Ces observations dont l'interprétation sera utilisée par la suite, sont relatées dans un premier paragraphe.

L'accroissement de la dispersion de la phase molybdène entre le séchage et la calcination a déjà été observé figure 3.6A par SPX. Compte tenu de la plus grande sensibilité de la SILR, il est apparu intéressant de tenter de préciser cet effet sur une large gamme de température en contrôlant parallèlement l'évolution de la nature de la phase Mo par SRL. On a ensuite étendu l'analyse SRL à l'étude de l'évolution à chacune des étapes principales de la préparation (imprégnation, séchage, calcination) d'une série d'échantillons à différentes teneurs en Mo.

L'ensemble des résultats permet d'établir un diagramme teneur-température de calcination précisant la genèse des précurseurs Mo et permettant de discuter leur architecture. Puis disposant d'un

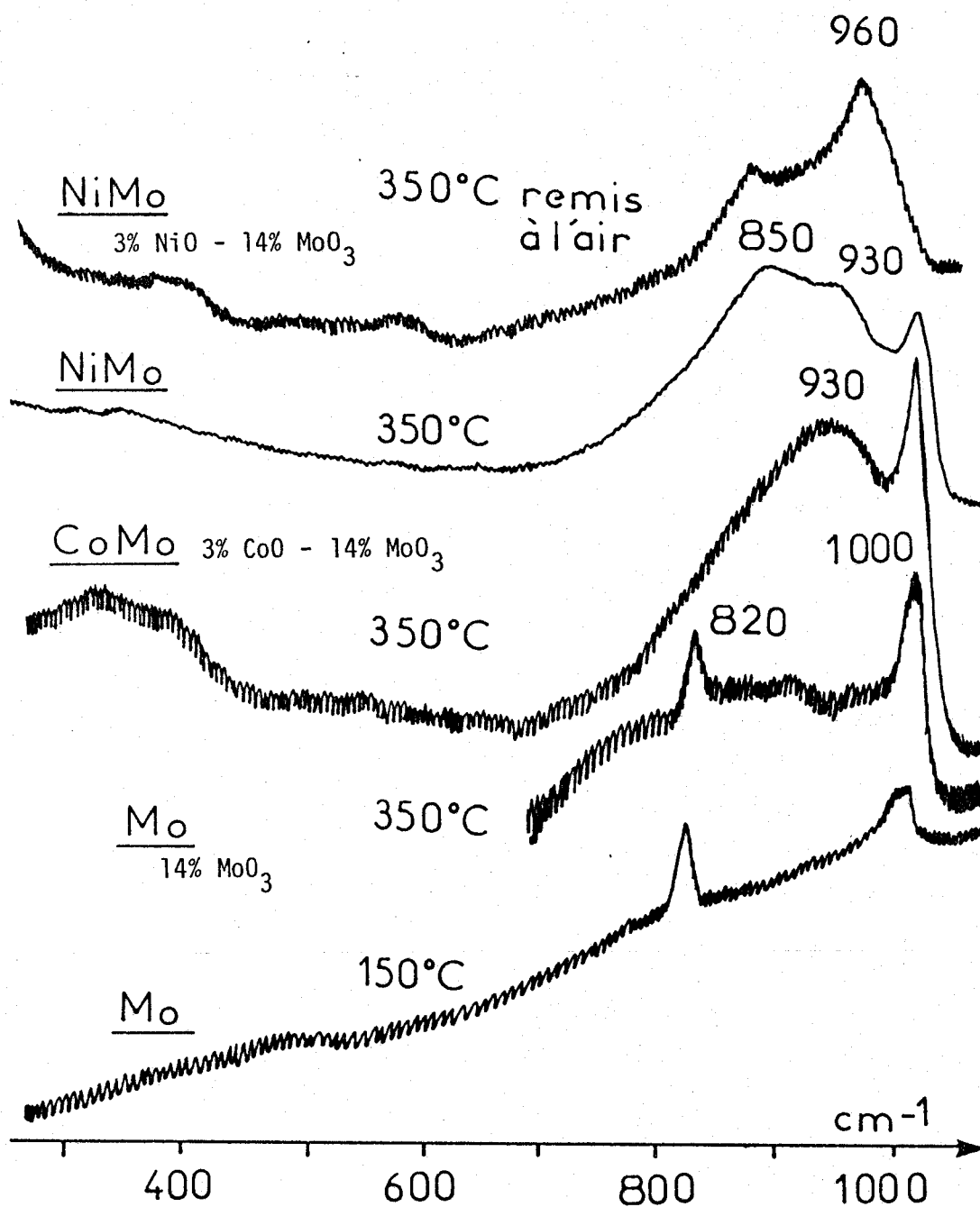


FIGURE 4.1



Spectres Raman de précurseurs Mo, NiMo, CoMo enregistrés sous atmosphère d'oxygène après calcination sous O_2 (1h) à différentes températures.

ystème de référence dans le cadre d'une imprégnation à sec, on a tenté de confirmer les modifications provoquées par le pH sur la nature de l'espèce à l'intérieur des pores de l'alumine.

4.1. PRESENCE D'UNE PHASE HYDRATEE SUR LES PRECURSEURS OXYDES Mo, CoMo, NiMo

4.1.1. RESULTATS

Des échantillons Mo, CoMo, NiMo ont été recalcinés sous oxygène à différentes températures pendant 1 heure et conservés sous la même atmosphère dans la cellule de traitement qui permet l'enregistrement des spectres Raman (annexe 1). Ceux-ci sont reportés sur la figure 4.1. De la même façon un traitement sous vide, avec maintien sous vide pour l'enregistrement des spectres, a été réalisé et les spectres obtenus sont reportés figure 4.2 (30). Dans les deux cas, des spectres particuliers sont observés, une nouvelle bande Raman apparaissant à 1000 cm^{-1} . On a ensuite remis à l'air les échantillons traités et obtenu des spectres Raman identiques à ceux enregistrés préalablement à tout traitement c'est-à-dire sans la bande à 1000 cm^{-1} .

Une analyse sous air d'échantillons non traités, en utilisant un faisceau laser ayant différentes puissances d'émission (exprimée en mW), permet d'obtenir les spectres de la figure 4.3. On peut y observer plus précisément le réversibilité du phénomène, les spectres étant enregistrés dans l'ordre a,b,c,d, sans que l'échantillon ou les réglages n'aient été modifiés.

D'un point de vue expérimental, précisons que la reproductibilité sur différents échantillons est difficile à obtenir à cause de la difficulté de se placer dans les mêmes conditions d'éclairement (focalisation) de l'échantillon. Dans le cas des précurseurs $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, l'utilisation d'une puissance d'émission importante est nécessaire alors que dans le cas des CoMo et NiMo, le phénomène se produit pour des puissances d'émission peu élevées.

Quel que soit le traitement et le type d'échantillon (Mo, CoMo, NiMo), on peut noter sur les figures 4.1, 4.2 et 4.3 les caractéristiques suivantes :

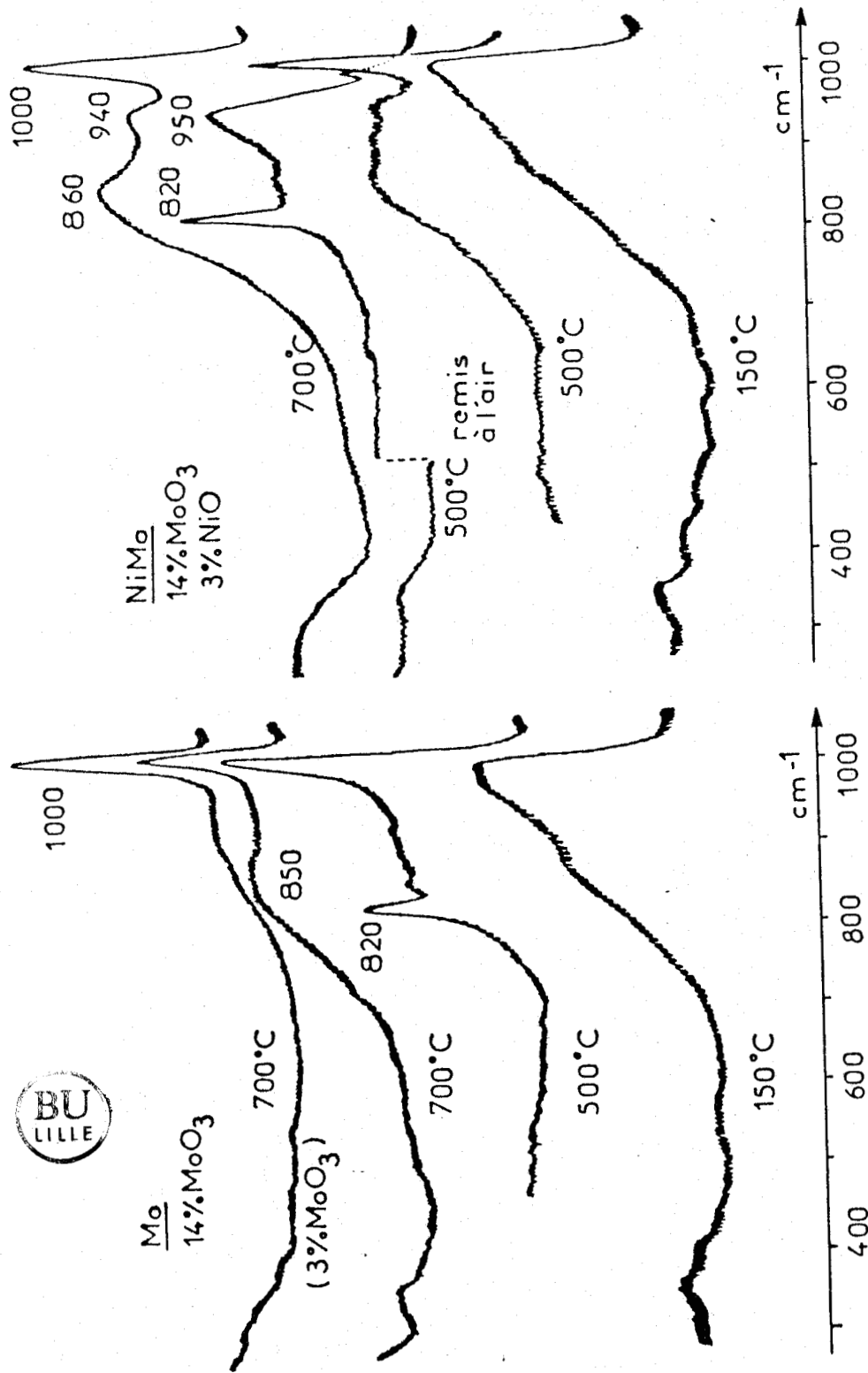


FIGURE 4.2

Spectres Raman de précurseurs Mo, NiMo enregistrés sous vide (10⁻² torr) après calcination (1h) sous vide à différentes températures (30).

- une modification des mêmes bandes, avec la disparition partielle de la bande à $950-970\text{ cm}^{-1}$ et apparition d'une bande à 1000 cm^{-1} , distincte de la bande à 995 cm^{-1} du MoO_3 .

- la réversibilité du phénomène lors de la remise à l'air de l'échantillon.

Cette dernière observation élimine les hypothèses de l'existence ou de la formation durant le traitement de composés bien définis tels que $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, CoMoO_4 ou NiMoO_4 . Par contre, la présence de MoO_3 "libre" est évidente pour certains d'entre eux.

4.1.2. DISCUSSION

Ces observations s'expliquent par un équilibre de déshydratation-hydratation de la phase molybdène supportée. En effet, les hypothèses de la réduction ou d'un effet photochimique ne sont pas vraisemblables compte tenu des trois différents traitements réalisés et de la réversibilité à l'air. L'effet de la puissance du faisceau laser serait un effet thermique provoquant localement la déshydratation.

Par ailleurs, PAYEN a montré que la réduction par H_2 conduisait à la disparition du massif $900-1000\text{ cm}^{-1}$ pour ne laisser qu'une bande à $750-850\text{ cm}^{-1}$ (30). L'existence de la raie à 1000 cm^{-1} et sa disparition lors de la réduction par H_2 vient d'être confirmée par une étude en infra-rouge à transformée de Fourier (91).

Enfin, les précurseurs Mo sont connus pour être hygroscopiques. Ainsi GIORDANO et Coll. avaient montré par thermogravimétrie que l'hydratation était une fonction de la teneur en Mo avec environ $2\text{ H}_2\text{O}$ par molybdène (50).

Il faut noter que ce phénomène avait déjà été partiellement observé par BROWN et al. (92,93). Ces auteurs avaient bien remarqué la disparition de la bande à 960 cm^{-1} et l'accroissement de la raie à 1000 cm^{-1} qu'ils n'avaient cependant pas distingué de la raie à 995 cm^{-1} du MoO_3 présent en abondance dans leurs échantillons. De la même façon, la présence d'une raie à 1000 cm^{-1} sans bande à 960 cm^{-1} a déjà été observée mais attribuée à la présence de MoO_3 (94,95). BROWN et al. avaient également noté la réapparition du spectre Raman "classique"

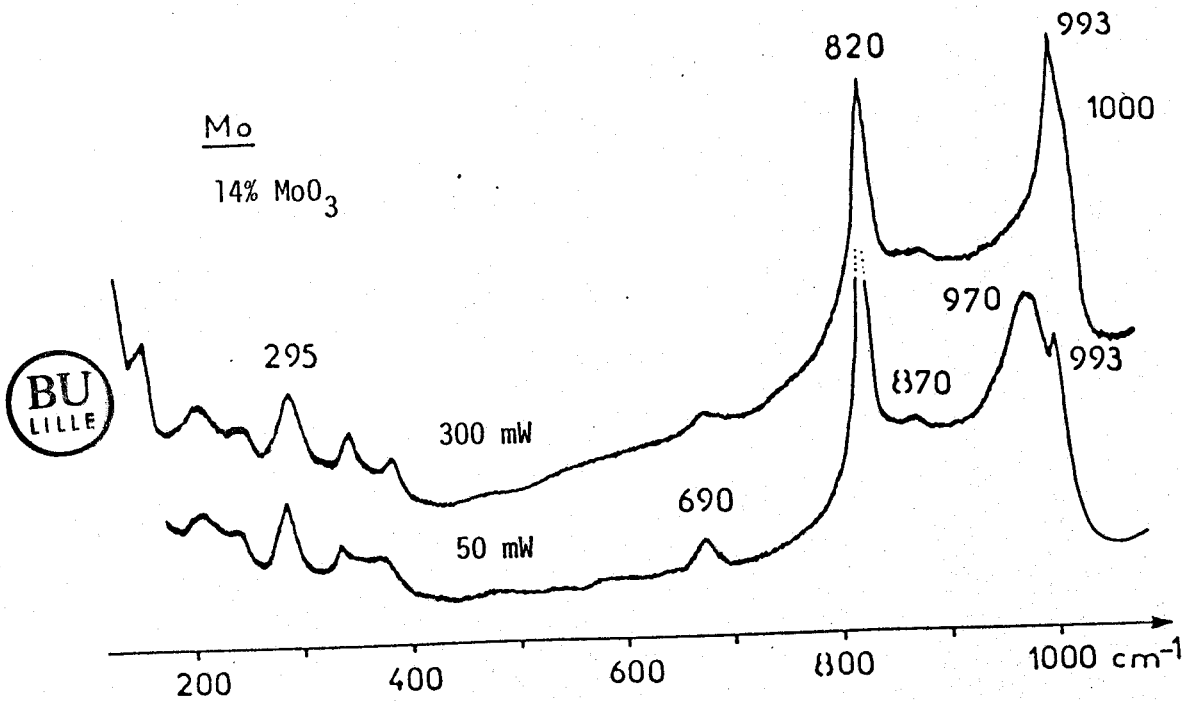
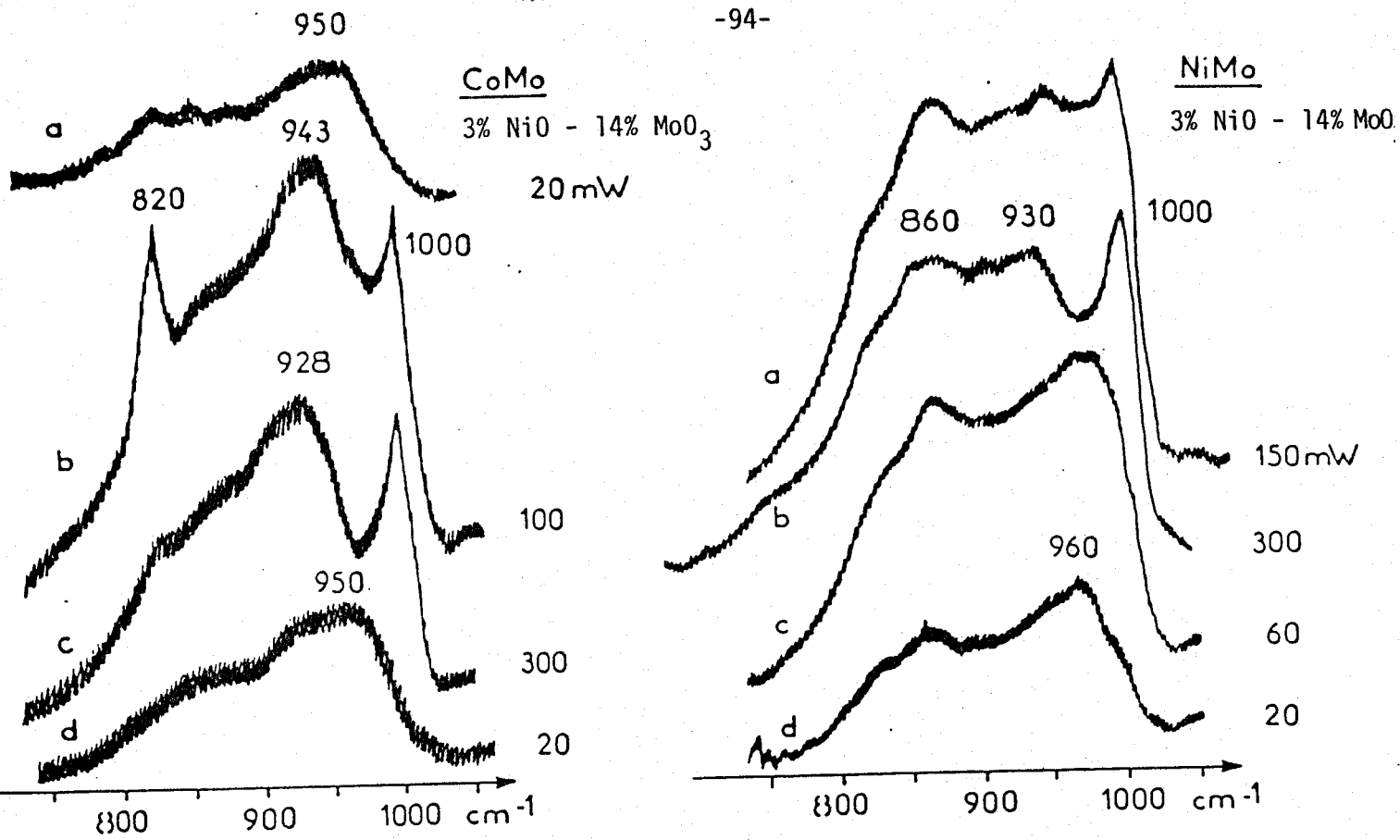


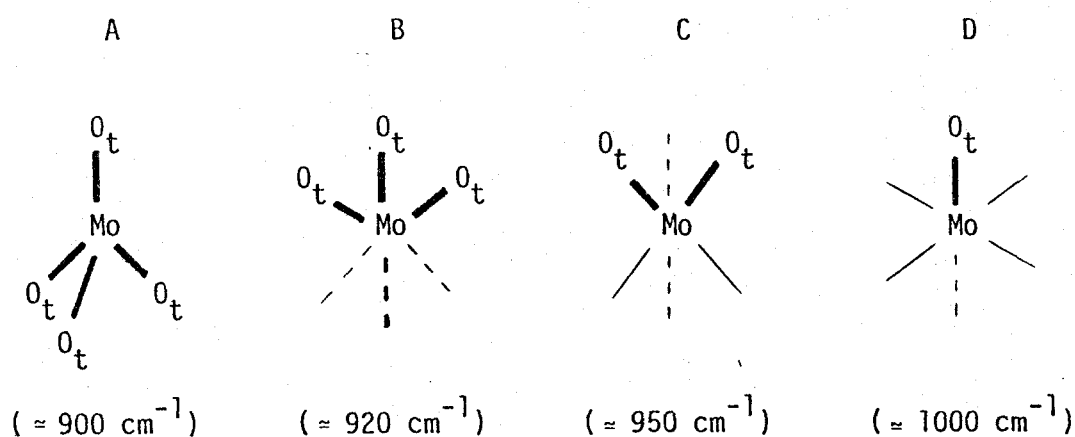
FIGURE 4.3

Spectres Raman de précurseurs Mo, NiMo, CoMo enregistrés à l'air avec des puissances d'émission du faisceau laser différentes (effets thermiques).

Les spectres sont enregistrés dans l'ordre a,b,c,d.

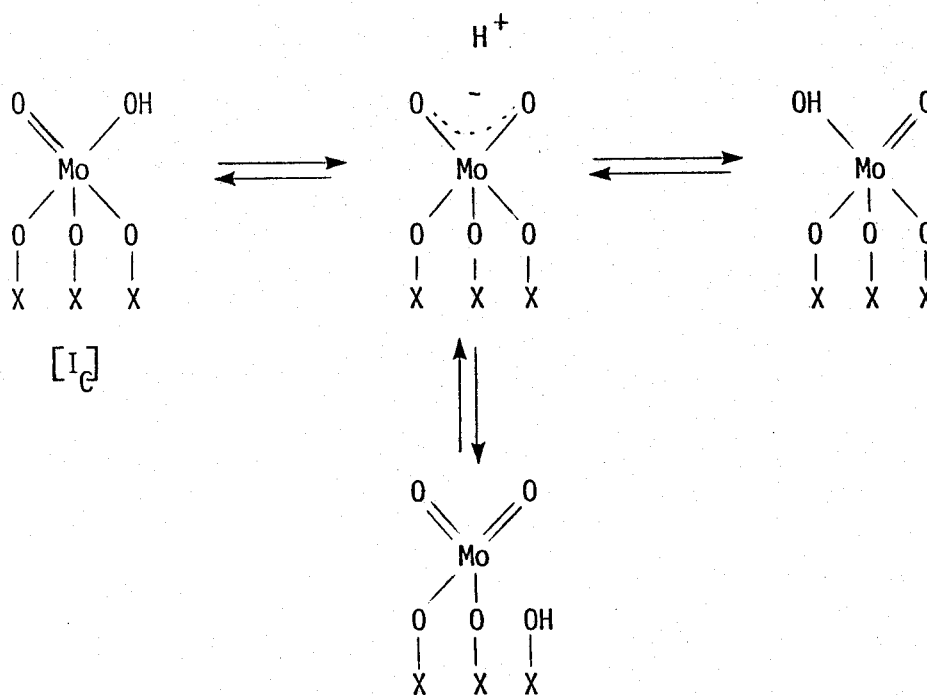
après exposition à la vapeur d'eau de l'échantillon fraîchement calciné (93). Ces auteurs avaient donc invoqué un phénomène d'hydratation. Des échanges réalisés avec D_2O par BROWN et coll. (92) et PAYEN (30) n'ont cependant donné que des déplacements très faibles de la bande principale (de 952 à 960-965 cm^{-1}).

Sur le plan de l'interprétation de la position de la bande Raman principale, il est plus simple de raisonner en terme de vibreur $Mo-O_t$ (30). D'après GOODENOUGH (96) le Mo^{6+} peut avoir de 1 à 4 vibreurs de ce type selon les schémas :

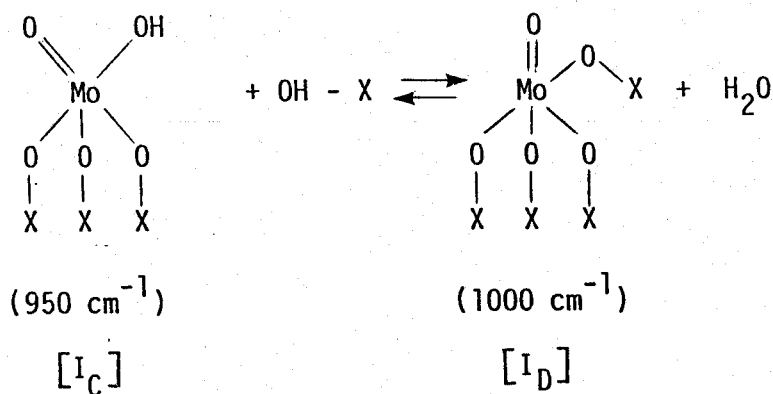


Le système A correspondrait à l'ion MoO_4^{2-} en solution donc la bande principale est à 900 cm^{-1} . Le système C correspondrait au $Mo_7O_{24}^{6-}$ qui possède ce type de liaison terminale par paire donnant la raie à 950 cm^{-1} (figure 1.6). Le système D correspondrait au MoO_3 avec la bande à $995-1000\text{ cm}^{-1}$ du vibreur $Mo-O_t$ isolé (30,91-93,97). Quant au système B on peut lui attribuer un nombre d'onde intermédiaire entre 900 et 950 cm^{-1} . Par la suite, nous observerons une bande à 920 cm^{-1} sur certains échantillons qui sera attribuée à ce système de vibreurs.

La déshydratation observée correspondrait au passage du système de vibreurs C au système D. Compte tenu du fait que ces observations sont faites à la fois sur des échantillons de faibles et de fortes teneurs, on peut proposer schématiquement, en ne respectant que la valence 6 du molybdène, l'existence de l'entité I_C contenant le système de vibreurs C :



(Dans le cas de l'espèce monomère les X seraient des Al et dans le cas de l'espèce polymère les X seraient des Mo et/ou Al). Le passage à une espèce contenant les systèmes de vibrateurs D pourrait se faire selon la réaction :



avec $X = Al$ ou Mo .

Il y aurait ainsi formation de ponts $Mo-O-X$ qui seraient très tendus, donc fragiles et très réactifs vis à vis de H_2O .

Dans le contexte de la préparation, ces observations correspondent en fait à l'étude de la dernière étape ; la calcination. La réversibilité prend ici un aspect intéressant car on peut se demander

s'il est possible de revenir en arrière par hydrolyse (et éventuellement redissolution) des espèces supportées, cette étape pouvant intervenir lors d'imprégnations successives.

4.2. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE CALCINATION SUR LA PHASE Mo SUPPORTEE

4.2.1. RESULTATS

Un échantillon de teneur 14 % pds de MoO_3 a été préparé par IAS et calciné deux heures à différentes températures (100, 200, 350, 500, 700 et 900° C). Cette série (n° III) est complétée avec l'échantillon humide ayant séché à température ambiante (25° C). On notera que la couleur de ces produits évolue : blanc de 25 à 100° C, jaune à 200° C, présence de grains blancs et bleu foncé à 350° C puis vert clair de 450 à 700° C et blanc bleuté à 900° C. Pour ce dernier échantillon un frittage très important est observé traduisant la transformation de l'alumine γ en alumine δ ou α .

La variation des rapports d'intensité Mo/Al et O/Al obtenus en SPX et SILR (procédure C) en fonction de la température de calcination sont reportés figure 4.4. Les spectres Raman obtenus à basse (≈ 50 mW) et haute puissance (≈ 300 mW) d'émission du faisceau laser sont reportés figure 4.5a et b respectivement.

Le spectre Raman de l'échantillon calciné à 900° C contient les bandes 1030, 1006, 895, 830 et 380 cm^{-1} caractéristiques du composé $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ (30). On retrouve, pour l'échantillon calciné, à 500° C les bandes à 820 et 995 cm^{-1} caractéristiques de MoO_3 . On peut noter que ce composé disparaît à plus haute température probablement par sublimation.

4.2.2. DISCUSSION

Compte tenu de la formation de $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ à 900° C et du frittage important subi par cet échantillon, nous exclurons ce point pour la discussion de la répartition. Remarquons cependant que ce composé n'apparaît qu'à cette température de calcination pour un temps de calcination de 2 heures. On peut dès lors éliminer définitivement sa présence

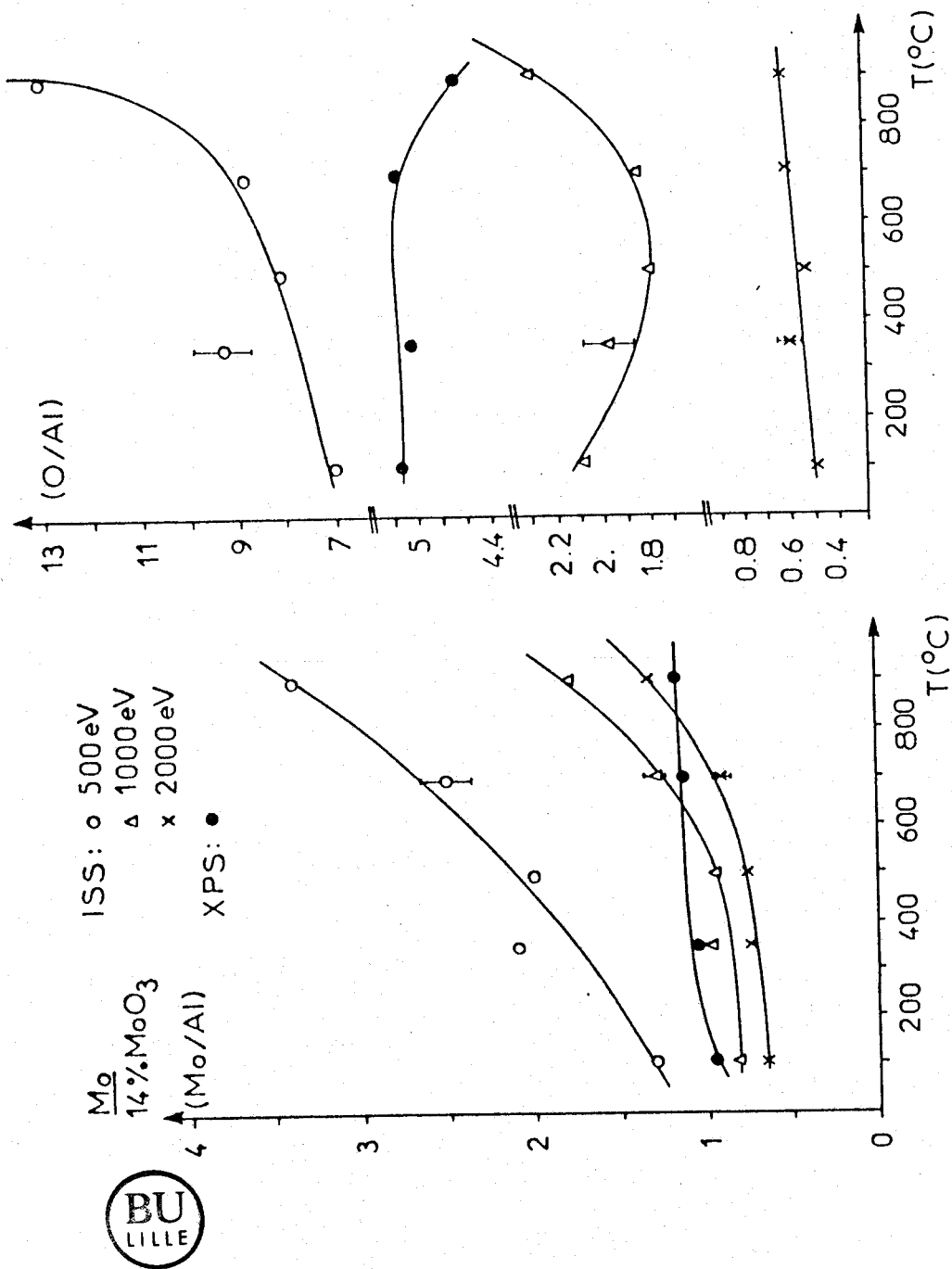


FIGURE 4.4

Variation des rapports d'intensité Mo/Al et O/Al obtenus en SPX (XPS) et en SILR (ISS) en fonction de la température de calcination (2h) d'un échantillon 14% MoO₃/Al₂O₃.

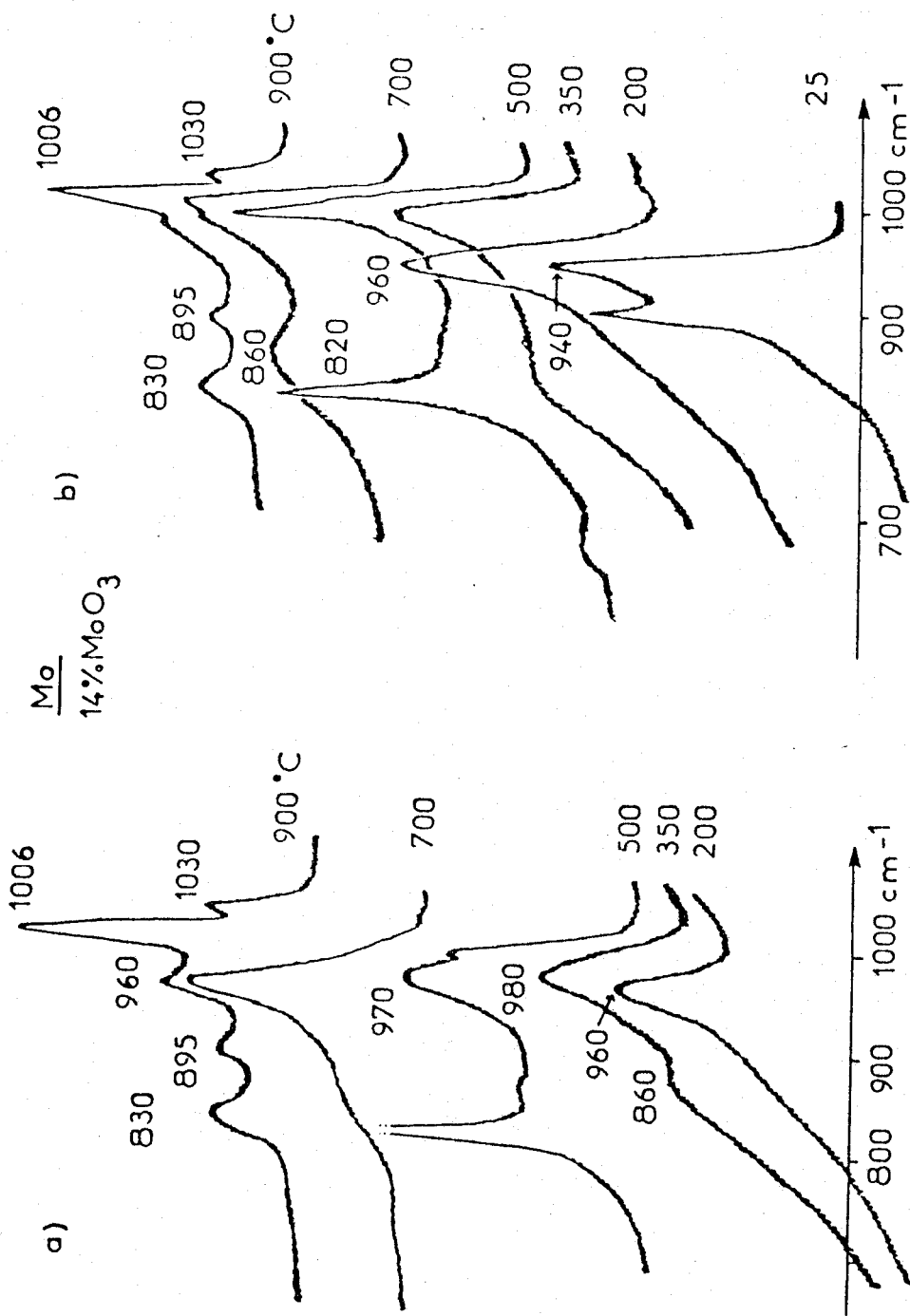


FIGURE 4.5.

Spectres Raman d'un échantillon 14% MoO₃/Al₂O₃ en fonction de la température de calcination (2h)

a) faible puissance, b) forte puissance du faisceau laser.



pour des procédures de calcination moins dures sauf accident de préparation (36).

Les résultats SPX de la figure 4.4 montrent une légère évolution de la répartition entre 100 et 350° C déjà observée figure 3.6A et notée par HERCULES (89). Les résultats SILR confirment cette tendance plus nettement. Les expériences de SILR, réalisées avec trois énergies différentes de l'ion incident, donnent le même résultat. Cependant on observe une atténuation croissante des effets lorsque l'énergie de l'ion augmente, la sensibilité est donc plus grande à 500 eV.

Cet accroissement de dispersion correspond, d'après les spectres Raman de la figure 4.5, au passage des espèces fixées en solution à la phase polymolybdate fortement fixée présente de 350° C à 700° C avec :

- la raie principale à 950-980 cm^{-1} à basse puissance dont on observe (figure 4.5b) le déplacement à 1000 cm^{-1} sous l'effet thermique du faisceau laser

- la raie à 860 cm^{-1} qui semble déjà exister à 25° C et qui croît de 25 à 350° C pour ensuite rester sensiblement constante par rapport à la raie principale.

Cette évolution de la raie à 860 cm^{-1} serait consécutive à la distortion de l'environnement des ions molybdène par la fixation au support (30). Cette fixation aurait donc lieu essentiellement entre 25 et 350° C, c'est-à-dire dans la zone de température de traitement correspondant à la décomposition des sels. On a donc dans cette étude une détermination des limites du traitement de calcination 350° C à 800-900° C.

Le spectre de l'échantillon partiellement séché à 25° C est constitué d'une raie à 900 cm^{-1} caractéristique de l'espèce MoO_4^{2-} et d'une raie à 940 cm^{-1} caractéristique de l'espèce $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$. Il semble donc que les deux espèces soient présentes dès l'imprégnation mais on notera que la raie à 900 cm^{-1} a disparu sur le spectre de l'échantillon calciné à 200° C. Une étude en fonction de la teneur est donc nécessaire pour déterminer l'évolution de chacune des espèces pendant le traitement thermique.

4.3. EVOLUTION DES ESPECES A CHAQUE ETAPE DE PREPARATION

4.3.1. RESULTATS

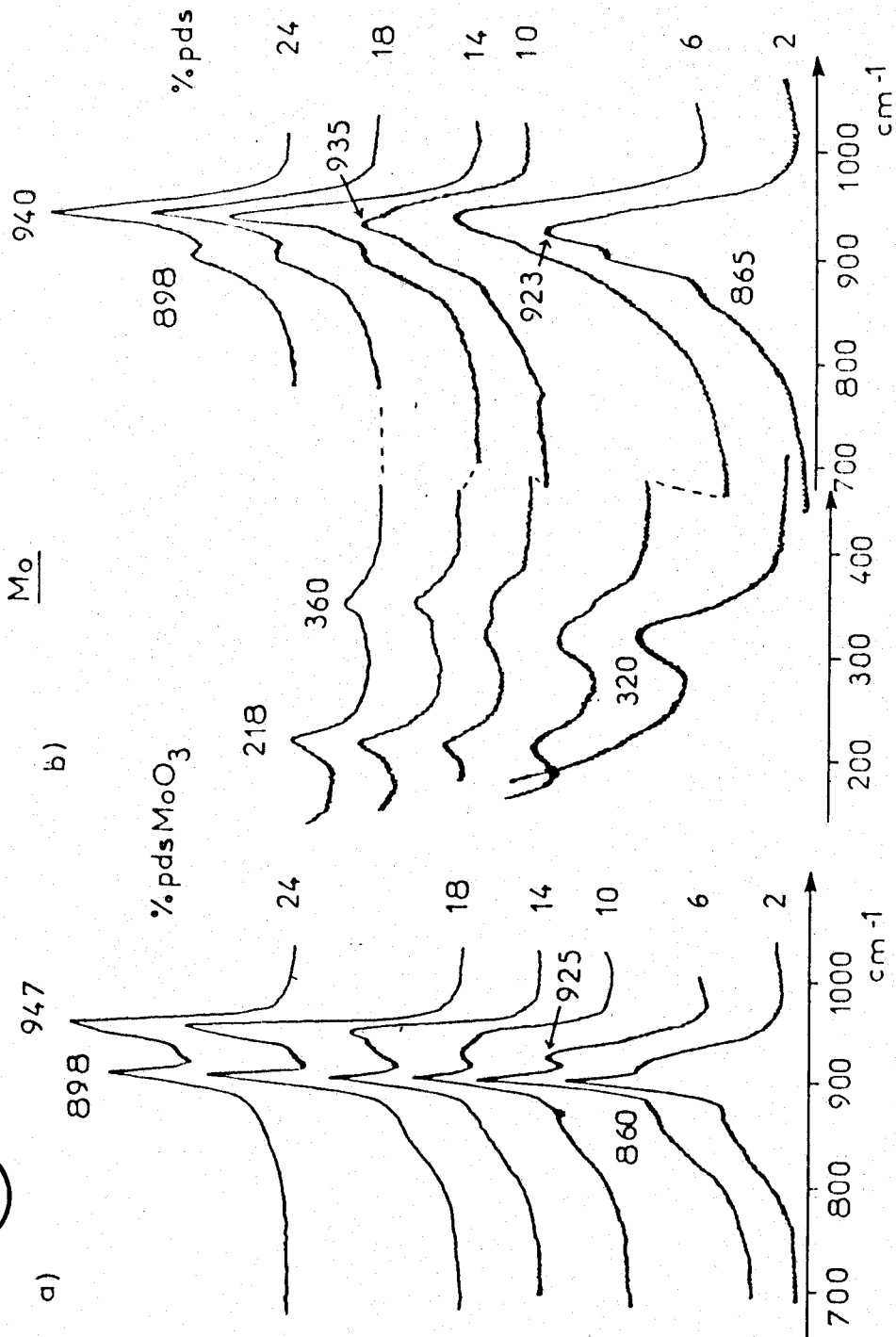
Une série (n° IV) d'échantillons à teneur en molybdène croissante a été préparée par I.A.S. d'une même quantité de support avec un même volume de solution de concentrations en AHM différentes. Les concentrations et teneurs sont les suivantes :

Concentration de la solution initiale mole Mo/l	teneur at.Mo.nm ⁻²	% pds MoO ₃
0.27	0.35	2
0.55	0.70	4
0.84	1.08	6
1.15	1.45	8
1.46	1.88	10
2.14	2.77	14
2.89	3.73	18
4.15	5.40	24

A chaque étape de la préparation, les échantillons ont été analysés par spectroscopie Raman et les spectres reportés (figure 4.6) pour respectivement : l'état humide ou séché à température ambiante (4.6a), séché à 110° C, 1 nuit (4.6b) ou calciné à 500° C pendant deux heures (figure 4.6c spectres enregistrés à faible puissance du faisceau laser et 4.6d à forte puissance). Dans ces séries de spectres, la bande à 900 cm⁻¹ est caractéristique de MoO₄²⁻, et celle à 947 cm⁻¹ de Mo₇O₂₄⁶⁻ ou d'un polymolybdate.

L'effet thermique du faisceau laser a également été utilisé pour suivre la calcination à partir d'échantillons séchés à température ambiante. Les spectres obtenus pour la teneur 14 % MoO₃ sont reportés figure 4.7.

Compte tenu de la réversibilité du phénomène d'hydratation précédemment décrit, on a également exposé deux échantillons calcinés



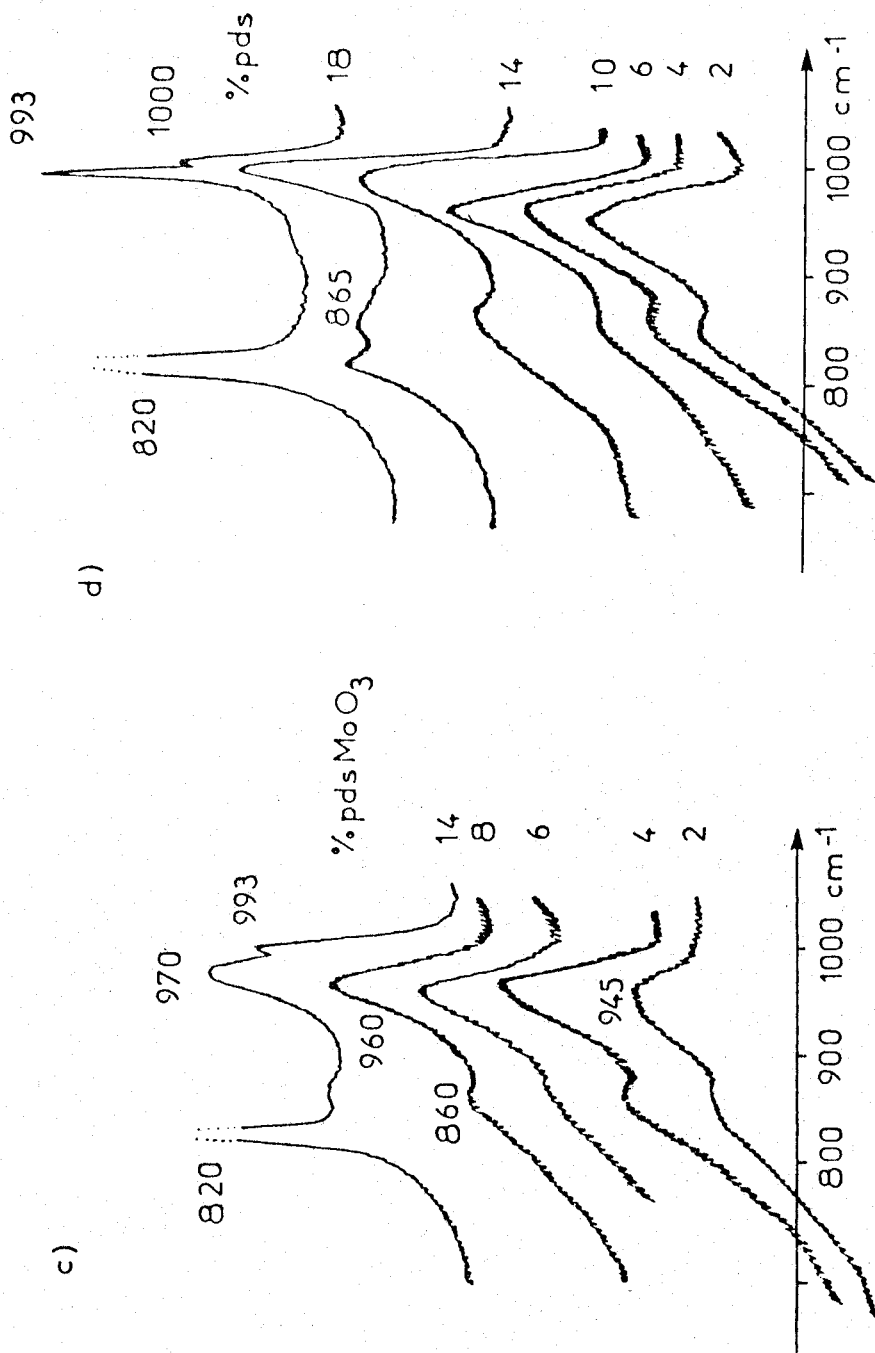


FIGURE 4.6.

Spectre Raman d'une série d'échantillon MoO₃/Al₂O₃ à teneur croissante

et à différentes étapes de préparation :

a) séchage à température ambiante, b) séchage 110° C 1 nuit

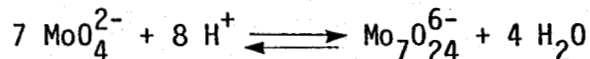
c et d) calcination à 500° C, 2h et spectres enregistrés à faible (c) et forte (d) puissance laser.

(2 % et 14 % MoO₃) à une atmosphère humide pendant quelques jours. Les spectres Raman obtenus avant et après ce traitement sont reportés sur la figure 4.8a. Enfin, on a reporté figure 4.8b les spectres Raman d'un échantillon NiMo calciné, enregistré peu de temps (= 1 mois) après calcination et enregistré à nouveau après 1 an de vieillissement sans précaution particulière, ceci afin de mettre en évidence les effets de l'hydratation naturelle.

4.3.2. DISCUSSION

4.3.2.1. Nature des espèces en solution

La figure 4.6a permet de distinguer aisément les deux espèces, anion molybdate et heptamolybdate, présentes en solution. Le rapport des concentration de celles-ci varie en fonction de la concentration initiale en molybdène. L'alumine impose bien un pH tampon basique puisque à faible concentration (teneur 1 à 6 %) tout l'heptamolybdate de la solution initiale a été transformé en MoO₄²⁻. Cependant, à forte teneur, l'espèce heptamolybdate domine. L'équilibre :



a donc un effet tampon acide important et atténue l'effet tampon basique du support, ceci dans le cas d'une imprégnation à sec. Ainsi, contrairement aux hypothèses de la littérature (existence de l'anion molybdate seul (31,60), ou de l'anion heptamolybdate (52)), il faut considérer la présence des deux espèces y compris pour les concentrations correspondant aux teneurs de 12 à 16 % MoO₃ couramment employées.

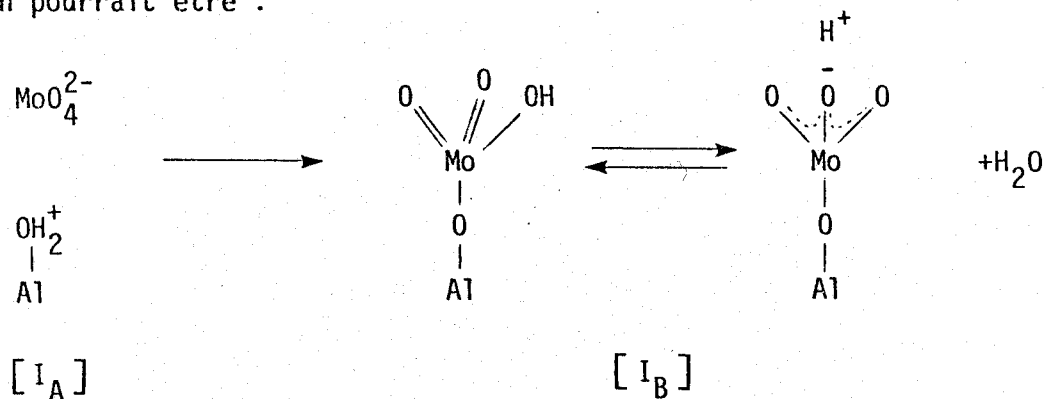
4.3.2.2. Evolution pendant le traitement thermique

On observe sur la figure 4.6a la présence d'une bande à 920 cm⁻¹ et d'un épaulement important à 860 cm⁻¹ sur les spectres des échantillons de faible teneur. Cette bande à 920 cm⁻¹ est ensuite plus difficile à distinguer dans les spectres des échantillons à teneur plus élevée et la bande à 860 cm⁻¹ semble s'atténuer car le spectre de l'heptamolybdate domine.

a) séchage

Sur la figure 4.6b sont reportés les spectres des échantillons séchés. On retrouve pour les faibles teneurs une bande dominante à 920 cm^{-1} . La bande à 900 cm^{-1} a disparu d'une manière générale, comme il avait déjà été observé dans le paragraphe précédent (4.2). On peut donc proposer que l'espèce molybdate se transforme en une espèce en interaction avec le support donnant la bande à 920 cm^{-1} , qui n'a encore jamais été observée d'une manière isolée comme sur la figure 4.6b. En effet, la fixation à un aluminium du support contribuerait d'une part à déformer l'environnement de l'ion molybdène provoquant le développement de la bande à 860 cm^{-1} (qui existerait donc pour une espèce monomère) et d'autre part, au passage d'un système de vibreur A à un système B auquel on attribuera la bande à 920 cm^{-1} .

Cette espèce est bien du type monomère, car dans la partie basse fréquence des spectres de la figure 4.6b existe la raie à 320 cm^{-1} caractéristique d'un monomère alors que la raie à 220 cm^{-1} caractéristique de la présence de ponts $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ (annexe 3), n'apparaît pas. Le schéma de réaction pourrait être :



On notera sur les figures 4.6a et 4.6b qu'une faible partie d'espèce monomère se fixe dès l'imprégnation et que tous les anions semblent fixés pendant l'étape du séchage. De plus, pendant cette étape, il ne semble pas y avoir une acidification suffisante (par décomposition de NH_4^+) pour qu'il se forme de l'heptamolybdate.

A plus forte teneur, il est difficile de préciser si l'espèce polymère est réellement fixée ou non. En effet, les spectres de la figure 4.6b à partir de 14 % sont très peu différents de ceux de la

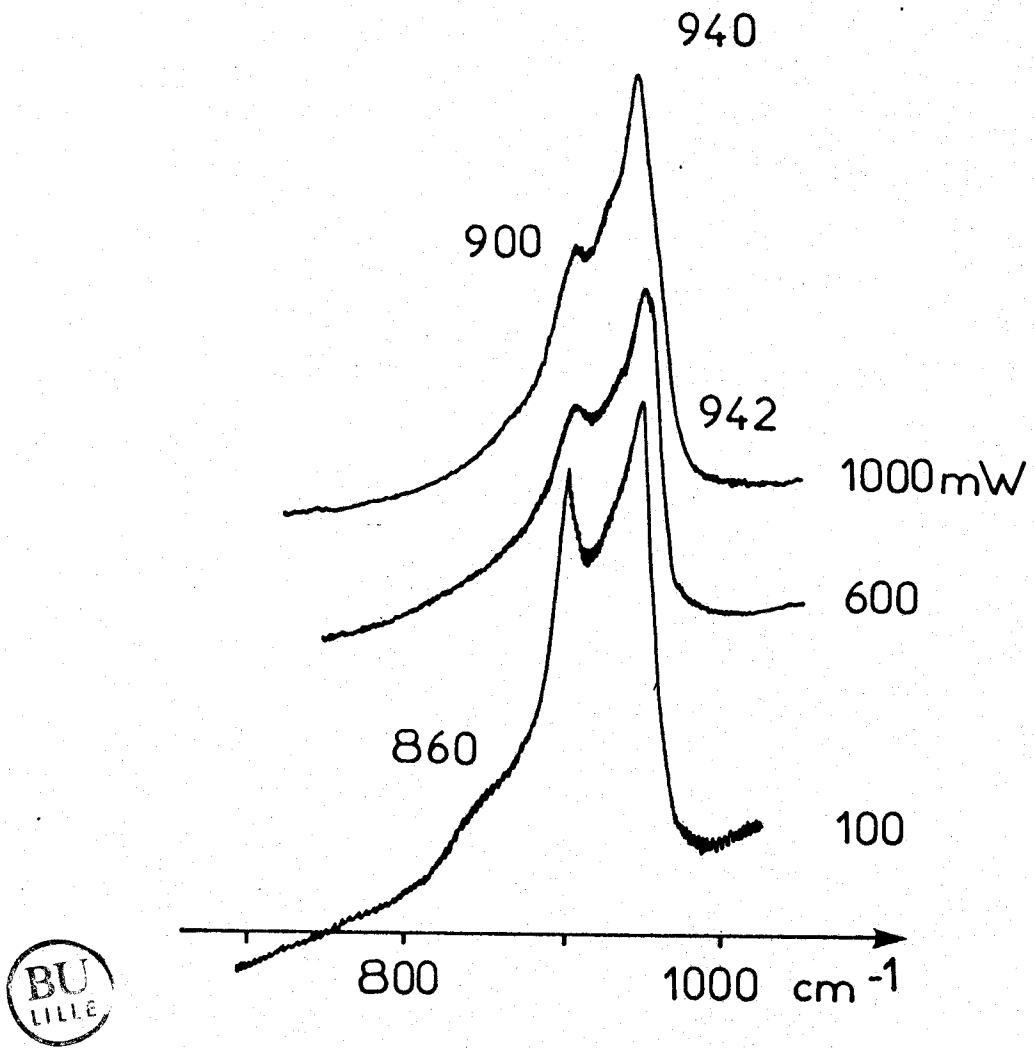


FIGURE 4.7.

Séchage sous le faisceau laser d'un échantillon 14% MoO₃/Al₂O₃.

figure 4.6a et la bande à 860 cm^{-1} caractérisant la déformation de l'espèce fixée n'apparaît pas. Ceci peut cependant s'expliquer en considérant que seul un molybdène serait fixé parmi les six autres peu perturbés par l'interaction avec le support à ce stade de la préparation. Les systèmes de vibrateurs C de l'anion heptamolybdate seraient donc conservés d'où la prédominance de la bande à 950 cm^{-1} .

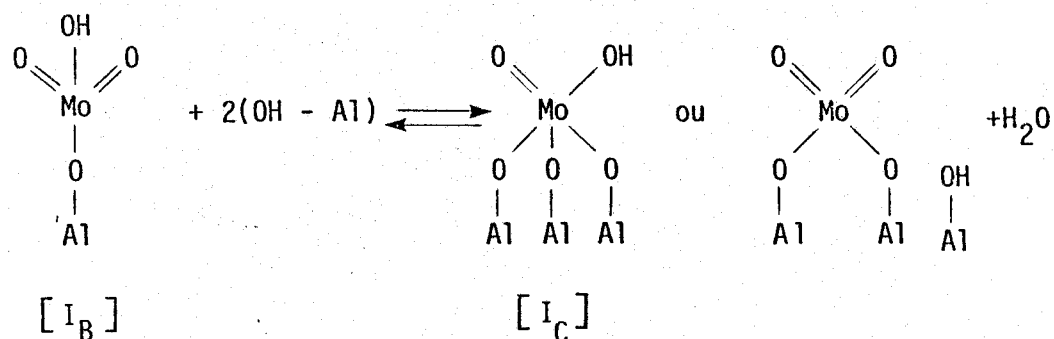
On peut donc suggérer que les espèces molybdate et heptamolybdate présentes en solution se fixent dans la proportion déterminée par la concentration de la solution à l'intérieur des pores sur les points de fixation du support. Ces points au nombre de 0.6 à 0.7 par nm^{-2} d'après les résultats du chapitre 3 pour une imprégnation à sec impliquent donc un isolement très grand de chaque espèce qui occupe une aire d'environ 1.5 nm^2 .

b) La calcination

La calcination à 500° C donne des échantillons dont les spectres Raman sont similaires quelle que soit la teneur (figure 4.6c). Ils traduisent d'après nos hypothèses la présence de système de vibrateur C et d'ions molybdène dans un environnement très déformé (bande à 860 cm^{-1} importante).

Au niveau de la calcination, trois hypothèses doivent être considérées quant au devenir des espèces fixées : la conservation, la transformation par agrégation, la transformation par désagrégation.

Pour l'espèce molybdate, on peut considérer que celle-ci se conserve. En effet, cette espèce semble fortement fixée (41) et très isolée. La calcination correspondrait au passage d'un système de vibrateurs B à un système C selon le schéma :



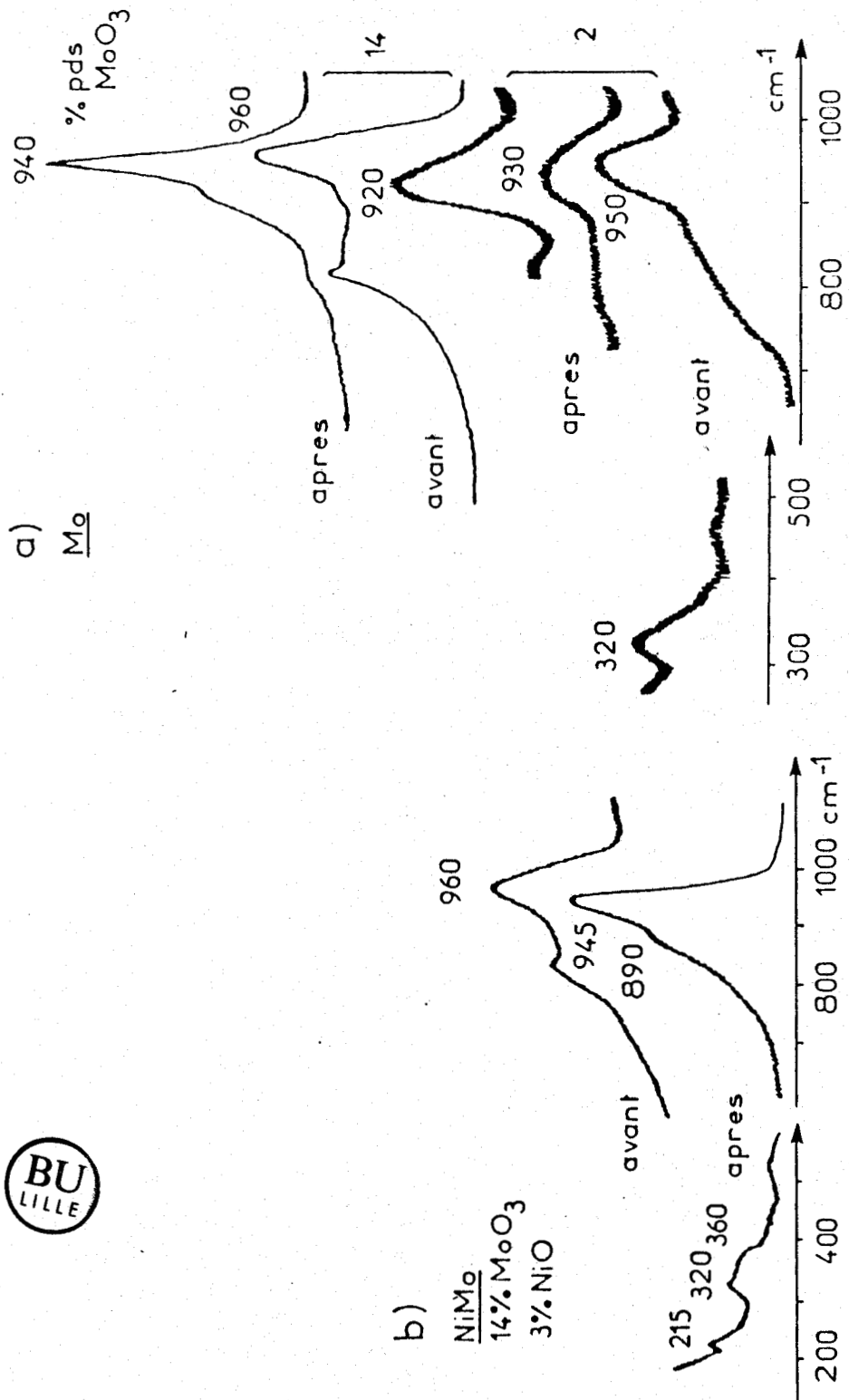


FIGURE 4.8.

Spectres Raman d'échantillons avant et après hydratation par :

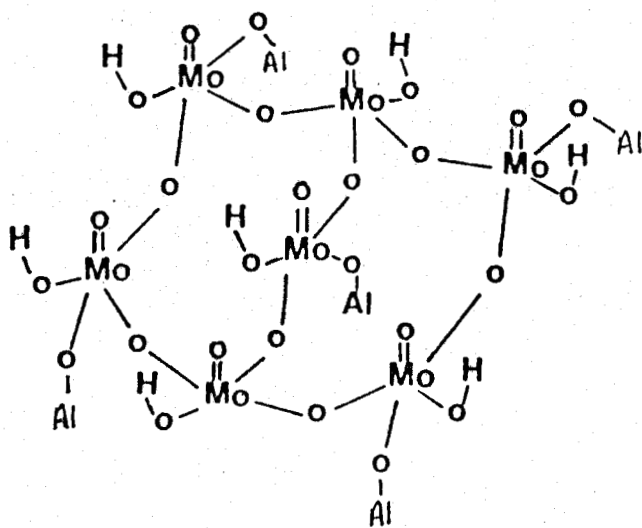
a) exposition à une atmosphère humide

b) vieillissement

Si l'on considère que la déshydratation thermique correspond au passage d'un système C à un système D (paragraphe 4.1), on aurait donc pour l'évolution de l'espèce monomère pendant toute la préparation la suite d'espèces I_A, I_B, I_C, I_D .

Pour l'espèce heptamolybdate, il est plus difficile de préciser la transformation subie. Compte tenu de l'isolement des espèces, on peut éliminer dans un premier temps l'aggrégation comme transformation générale. La déformation de l'environnement des ions molybdène observée peut être due : soit à la déformation de la structure moléculaire du polyanion par fixation ou interaction en plusieurs points du support, ceci à condition que cette structure soit suffisamment stable vis à vis de l'interaction avec le support et du traitement thermique subi (le support pourrait d'ailleurs stabiliser cette structure), soit à une dégradation complète du polyanion. Compte tenu de l'isolement des polyanions et de la présence d'une phase polymolybdate où les ions Mo sont liés, la dégradation complète semble peu probable. On peut donc proposer que les 7 ions concernés restent à proximité les uns des autres, constituant un pavé polymolybrique de taille 7 ou éventuellement plusieurs groupements de 2 à 3 Mo par exemple.

L'effet de la déshydratation thermique sous le faisceau laser est particulièrement sensible dans la zone de teneur où ce polymère existe. Ceci est en faveur d'un groupement des espèces qui peuvent facilement se déshydrater entre elles tandis que l'espèce monomère nécessiterait une réaction avec le support. Le schéma suivant, déjà proposé par PAYEN (30), pourrait illustrer ce type de groupement :



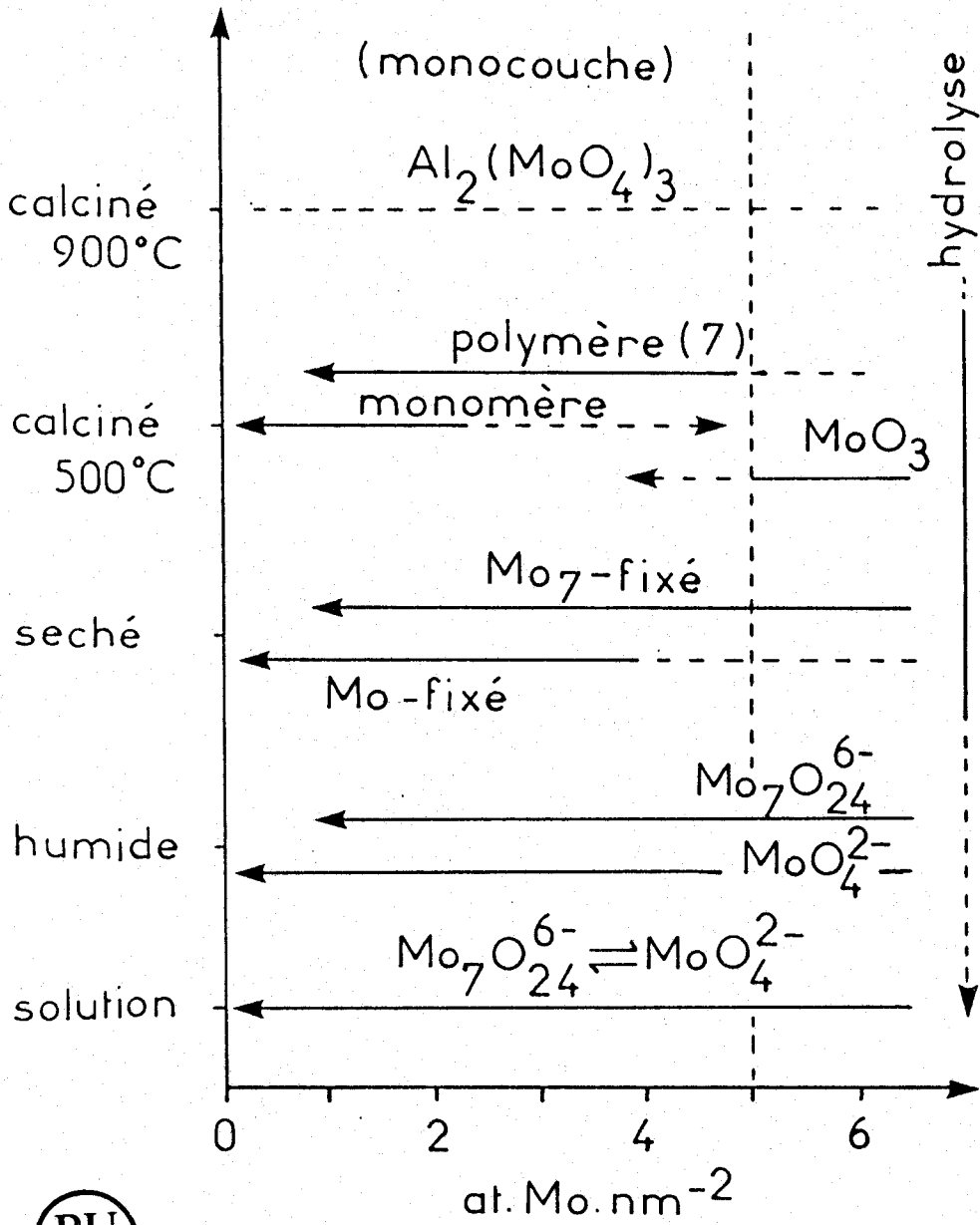


FIGURE 4.9

Diagramme teneur-température illustrant l'évolution des espèces Mo lors d'une imprégnation à sec d'une $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ de $240 \text{ m}^2/\text{g}$.

4.3.2.3. Reversibilité - hydratation - vieillissement

On peut observer sur la figure 4.8a que la réhydratation des échantillons calcinés conduit à une espèce monomère fixée (920 cm^{-1} et 320 cm^{-1}) à faible teneur (2 % MoO_3) et une espèce polymère de type $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ à forte teneur (14 % MoO_3). Cette expérience montre donc que l'hydratation est le phénomène inverse du traitement thermique correspondant à la calcination ce qui suppose une forte réactivité des liaisons Mo-O-Al vis à vis de H_2O .

En ce qui concerne les faibles teneurs, on peut trouver dans ces résultats une confirmation de la présence d'espèces isolées à l'état calciné. Par contre, dans le cas des fortes teneurs, les différentes hypothèses précédemment proposées : existence d'un polyanion fixé ou d'un groupement d'espèces sous forme de phase polymolybdate, ne peuvent être départagées car ces structures ne peuvent conduire qu'à un polyanion heptamolybdate stable en solution, après hydratation.

Une conséquence de cette réversibilité par hydratation est la transformation similaire à une réhydratation d'un échantillon par vieillissement illustrée figure 4.8b. Dès lors, compte tenu du stockage sous air de ces échantillons, il est probable qu'à l'étape de l'activation, réduction ou sulfuration, on réduit ou sulfure un polyanion de type heptamolybdate hydraté plus ou moins bien fixé sur le support.

4.3.3. GENESE ET ARCHITECTURE DU PRECURSEUR Mo

L'ensemble des résultats présentés dans ce paragraphe permet de cerner la genèse des précurseurs oxydes dans le cadre d'une imprégnation à sec du support utilisé. Nous avons schématisé ceci dans un diagramme teneur-température de traitement (figure 4.9), en considérant la limite de saturation de la monocouche à 5 at.Mo.nm^{-2} .

Cette limite serait déterminée d'après les résultats du chapitre 3 par le nombre de sites de fixation. Les anions (molybdate et heptamolybdate) présents en solution seraient fixés par attraction électrostatique dans la proportion déterminée par la compétition entre l'effet tampon de l'alumine et celui de l'équilibre molybdate heptamolyb-

date. Cette compétition serait fortement influencée par la concentration en molybdène de la solution. On peut à ce niveau préciser les paramètres importants liés au support qui ressortent :

- le nombre de sites de fixation par unité de surface
- le point isoélectrique qui détermine le pH tampon du support
- le volume poreux et la dimension des pores qui déterminent la concentration

La distribution des deux espèces (molybdate - heptamolybdate) varie donc également en fonction de la teneur. Ceci est à rapprocher des observations courantes faites par réflexion diffuse (40) sur des échantillons calcinés ou aux résultats de HERCULES et Coll. (35) obtenus par SPX sur des échantillons réduits montrant la présence de Mo_T^{6+} et Mo_O^{6+} et l'évolution croissante du rapport Mo_O/Mo_T lorsque la teneur augmente.

La surface du précurseur oxyde pourrait donc être décrite par un ensemble d'espèces monomères isolées (Mo tétraédrique) et de groupements ou pavés polymériques bidimensionnels de 7 atomes de molybdène (Mo octaédrique). A ces espèces, il faut ajouter la présence de petits cristallites de MoO_3 à forte teneur provenant de la calcination d'espèces peu ou pas fixées après saturation des sites de fixation ou, d'espèces déposées par précipitation ou aggrégation pendant la procédure de séchage.

Cette description du système de référence permet d'aborder l'étude plus précise de l'effet du pH dans une IAS pour compléter nos précédentes conclusions.

4.4. INFLUENCE DU pH DANS UNE IMPREGNATION A SEC

4.4.2. RESULTATS

Des échantillons de différentes teneurs à partir de solutions à pH basique (≈ 12 , NaOH ou NH_4OH 1.5 M) et acide (≈ 3 , HNO_3 1 M). Les échantillons humides et calcinés ont été conservés. Leurs teneurs sont les suivantes (série n° V) :

Condition d'imprégnation	teneur at.Mo.nm ⁻²	% pds MoO ₃
NaOH (pH ≈ 13)	0.6	3
NH ₄ OH (pH ≈ 12)	0.6	3
	1.3	7
		14
HNO ₃ (pH ≈ 2.5)	0.6	3
	1.3	7

Les spectres Raman enregistrés à faible puissance laser ont été reportés figure 4.10.

Les spectres de l'échantillon obtenu en milieu NaOH (seule la teneur 3 % en MoO₃ a pu être obtenue car les solutions plus concentrées précipitent) correspondaient à MoO₄²⁻ pour l'état sec et Na₂MoO₄ (820 et 900 cm⁻¹ pour l'état calciné).

4.4.2. DISCUSSION

Les spectres des échantillons 3 % et 7 % MoO₃ séchés montrent que quel que soit le pH, l'espèce monomère fixée (920 cm⁻¹) ou non fixée (900 cm⁻¹) domine. Par contre, pour une teneur de 14 % en MoO₃, on observe la présence de l'anion heptamolybdate pour un pH de solution initiale basique. Il y a donc eu soit une acidification de la solution qui peut être consécutive à la décomposition de NH₄⁺ pendant le séchage (NH₄⁺ → NH₃ + H⁺), soit une augmentation de la concentration en molybdène provoquée par le départ de l'eau et provoquant la formation de polyanions avec éventuellement une précipitation (98).

Si l'on reprend l'hypothèse de l'attribution de la bande à 920 cm⁻¹ à une espèce monomère fixée, on peut observer pour les échantillons séchés de teneurs 3 et 7 % de MoO₃ que l'augmentation de cette

SEC (25° C)

CALCINE (500° C)

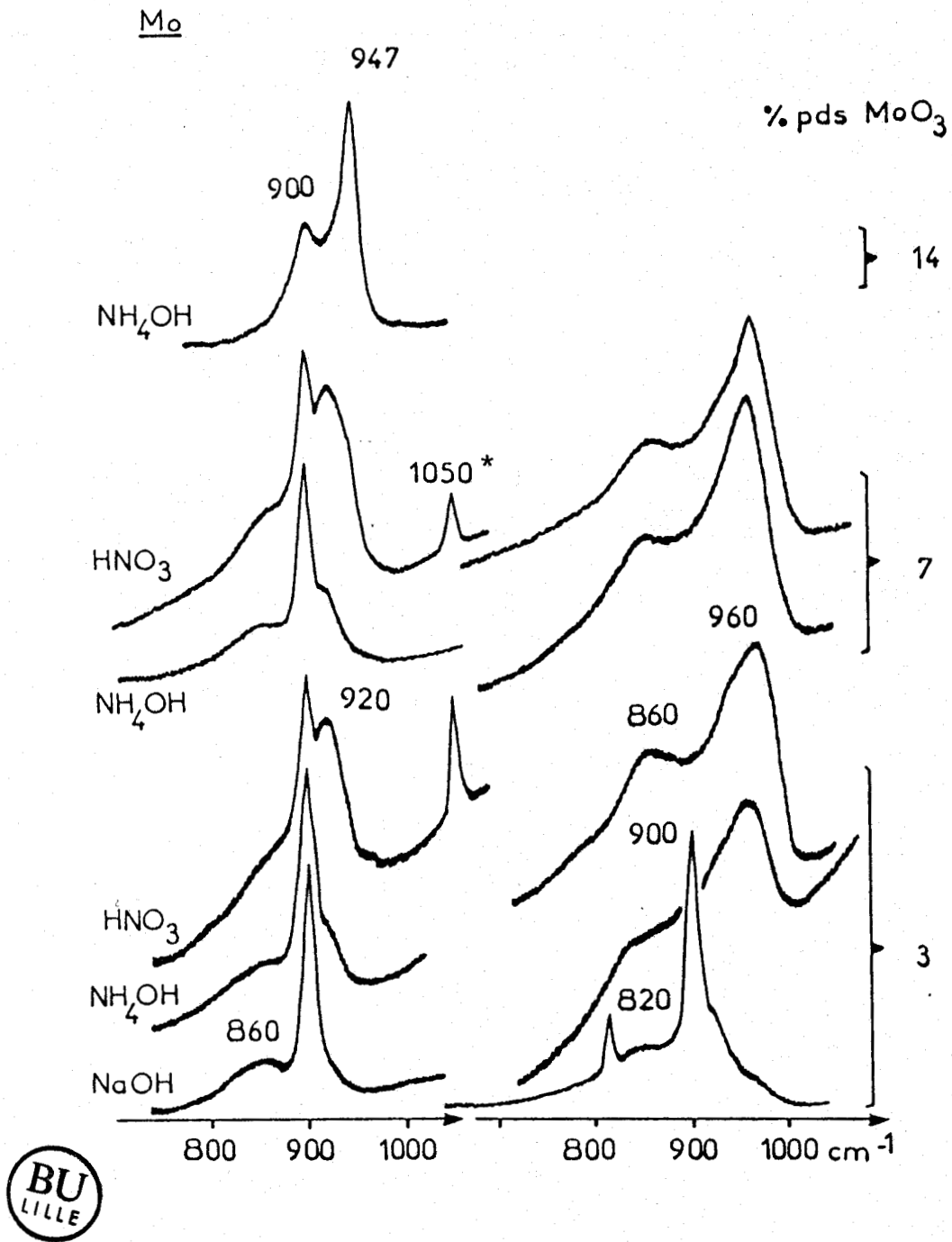


FIGURE 4.10.

Spectre Raman d'échantillons MoO₃/Al₂O₃ de différentes teneurs imprégnés en milieu acide ou basique (IAS Série n°V).

(* raie caractéristique de NO₃⁻)

bande est consécutive à une diminution du pH. Un pH acide pour une solution faiblement concentrée au niveau de l'imprégnation favorise donc la fixation de l'anion molybdate.

Après calcination, les spectres typiques des échantillons calcinés présentant les raies à 960 cm^{-1} et 860 cm^{-1} sont obtenus, ceci quelle que soit la teneur en molybdène, ce qui avait déjà été observé dans le paragraphe précédent.

4.5. CONCLUSION

L'évolution des espèces à chaque étape de la préparation de précurseurs Mo par imprégnation à sec sur une alumine γ de $240\text{ m}^2/\text{g}$ a été établie dans ce chapitre. Les deux espèces de l'équilibre molybdate-heptamolybdate sont présente en solution et se fixent probablement sur le support pendant le séchage. L'espèce molybdate domine à faible teneur et l'espèce heptamolybdate domine à forte teneur. Le rapport des concentrations des deux espèces en fonction de la concentration (teneur) est déterminé par la compétition entre les deux systèmes tampons en présence, celui de l'alumine γ (basique) et celui de l'équilibre molybdate-heptamolybdate (acide).

Une modification du pH de la solution initiale intervient peu dans cette compétition mais semble néanmoins favoriser la dispersion par augmentation du nombre de sites de fixation dans le cas d'un pH acide.

La calcination provoque une interaction forte avec le support. Les deux espèces restent probablement isolées, la structure de l'heptamolybdate pouvant soit se conserver soit se désaggréger pour former un groupement de type polymolybdate de 7 atomes de molybdène. Une augmentation de la température de calcination augmente la dispersion à la surface du support et seule une haute température ($800-900^\circ\text{C}$) provoque une réaction chimique avec le support pour former du molybdate d'aluminium.

Ce schéma global devrait être qualitativement valable pour les imprégnations à sec de polyanions sur d'autres supports. Toutefois, l'utilisation de supports différents peut entraîner de grandes variations quantitatives suivant le nombre de sites de fixation, le point isoélectrique

et le volume poreux.

Par ailleurs, nous avons pu établir que la phase supportée des précurseurs Mo, est en atmosphère normale, hydratée. L'hydratation semble détruire l'interaction avec le support et redonner les espèces initialement fixées. L'équilibre d'hydratation-déshydratation observé est un phénomène probablement commun à divers systèmes supportés. En effet, des expériences complémentaires nous ont révélé son existence pour le système WO_3/Al_2O_3 et une publication récente (99) montre un phénomène similaire pour le système Re_2O_7/Al_2O_3 , dont l'interprétation proposée met également en cause l'hydratation.

C H A P I T R E 5

INFLUENCE DE L'ADDITION DU PROMOTEUR
ET DE PARAMETRES DE PREPARATION
DES PRECURSEURS CoMo ET NiMo

--0000000--

	Page
5.1. ADDITION DU PROMOTEUR SUR LE PRECURSEUR MoO_3 / Al_2O_3 - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ET DU TEMPS DE CALCINATION.....	119
5.1.1. RESULTATS.....	119
5.1.2. DISCUSSION.....	121
5.1.2.1. Evolution de la phase Mo.....	121
5.1.2.2. Evolution de la répartition - effet de la température et du temps de calcination....	123
5.1.2.3. Répartition en fonction de la teneur.....	126
5.2. ETUDE PAR LA SRL DE L'INFLUENCE DE LA TENEUR DANS LES SYSTEMES CoMo ET NiMo.....	127
5.2.1. RESULTATS.....	127
5.2.2. DISCUSSION.....	127
5.3. CONCLUSION.....	131

Dans une préparation successive, les sels de cobalt ou de nickel sont déposés sur le précurseur Mo. Il apparaît donc utile de préciser l'effet de cette addition (qui nécessite une mise en milieu aqueux du précurseur) sur la phase Mo. Cette étude permet d'aborder également le problème de la localisation du promoteur par rapport à la phase Mo. Les résultats obtenus ainsi que d'autres tirés de la littérature et portant sur la répartition et l'effet du temps et de la température de calcination seront discutés dans cette optique.

Nous relaterons ensuite une étude explorative par la spectroscopie Raman de l'effet de la teneur de Co, Ni ou Mo sur les systèmes CoMo et NiMo en état déshydraté, entreprise dans le but de préciser les interactions Co-Mo et Ni-Mo.

5.1. ADDITION DU PROMOTEUR SUR LE PRECURSEUR Mo - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ET DU TEMPS DE CALCINATION

5.1.1. RESULTATS

Les échantillons de la série n° II (chapitre 3) imprégnés à pH = 2 et conservés à différentes étapes de préparation (Mo-2,W,d,c; CoMo et NiMo-2,W,d,c) de teneur 3.2 % NiO (CoO) - 13 % MoO₃ ont été analysés par SILR (⁴He⁺ - 1000 eV, procédure A). L'évolution des rapports d'intensité I_{Mo}/I_{Al} , I_{Ni}/I_{Al} et I_{Co}/I_{Al} de ces échantillons est reportée figure 5.2 en fonction de l'étape de préparation. Ces résultats peuvent être comparés avec ceux obtenus par SPX figure 3.6 pour ce pH d'imprégnation. La comparaison montre encore une fois la similitude des résultats SPX et SILR.

Pour compléter ces résultats, nous avons reporté sur la figure 5.4 l'évolution des rapports d'intensité Mo/Al et Ni/Al obtenus en SILR à 500 eV en fonction de la température de calcination pour

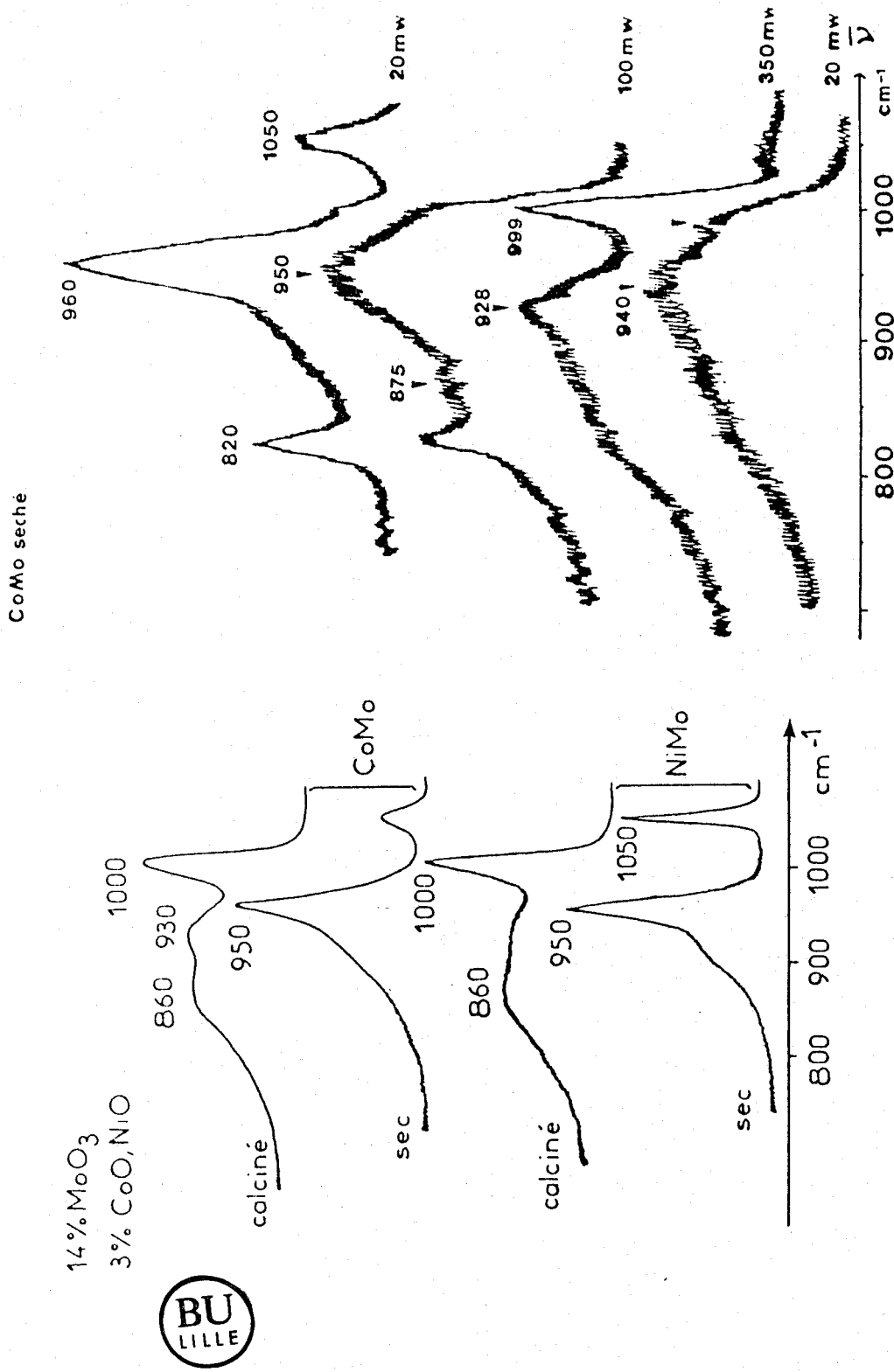


FIGURE 5.1

Spectres Raman d'échantillons : a) CoMo et NiMo secs puis calcinés sous le faisceau laser
b) CoMo sec en fonction de la puissance d'émission du faisceau laser.

l'échantillon 14 % MoO_3 étudié dans le paragraphe 4.2 et pour l'échantillon 3 % NiO - 12 % MoO_3 étudié par KNOZINGER et Coll. (88) dont les profils d'érosion ont été reproduits figure 5.3. On dispose ainsi de résultats sur l'effet de la température de calcination sur des systèmes Mo et NiMo très voisins étudiés par SILR dans des conditions similaires.

Les spectres Raman d'échantillons CoMo et NiMo secs puis calcinés sous le faisceau laser sont reportés figure 5.1a (CoMo, NiMo) et 5.1b (CoMo).

5.1.2. DISCUSSION

5.1.2.1. Evolution de la phase Mo

Les spectres Raman reportés figures 5.1a et 5.1b montrent que les échantillons CoMo et NiMo secs contiennent un polyanion de type heptamolybdate (bande caractéristique à 950 cm^{-1}) peu ou pas fixé car la bande à 860 cm^{-1} y est absente. On retrouve donc l'observation de la réversibilité de la fixation par hydrolyse. Les spectres Raman de la figure 5.1b montrent que la calcination sous le faisceau laser provoque l'apparition de la bande à 860 cm^{-1} ce qui correspondrait à une refixation des espèces polymériques. Les spectres obtenus à forte puissance laser (figure 5.1a) correspondraient à un état fortement déshydraté. Ceux-ci sont très semblables quel que soit le système CoMo, NiMo et Mo seul (voir figure 4.2). Il semble donc que la présence de l'ion promoteur ne modifie pas le spectre Raman de la phase molybdène déshydratée. En particulier, la bande à 1000 cm^{-1} apparaît toujours ce qui implique qu'une éventuelle interaction entre le promoteur et la phase polymolybdate ne met pas en jeu les liaisons $\text{Mo} = \text{O}$ terminales.

On notera sur la figure 5.1b que la phase MoO_3 "libre" (bande 820 et 995 cm^{-1}), présente sur les échantillons secs, disparaît pendant la calcination. Cette observation rejoint celles faites dans le chapitre 3 et dans la littérature (101) et précise donc que la disparition a lieu pendant le traitement thermique du précurseur mixte sec et non pas pendant l'imprégnation. Ceci peut s'expliquer soit par une sublimation du MoO_3 sous une forme hydratée ($\text{MoO}_2(\text{OH})_2$ à 500°C) ou par la formation en très faible quantité de la phase CoMoO_4 par une réaction solide-solide.

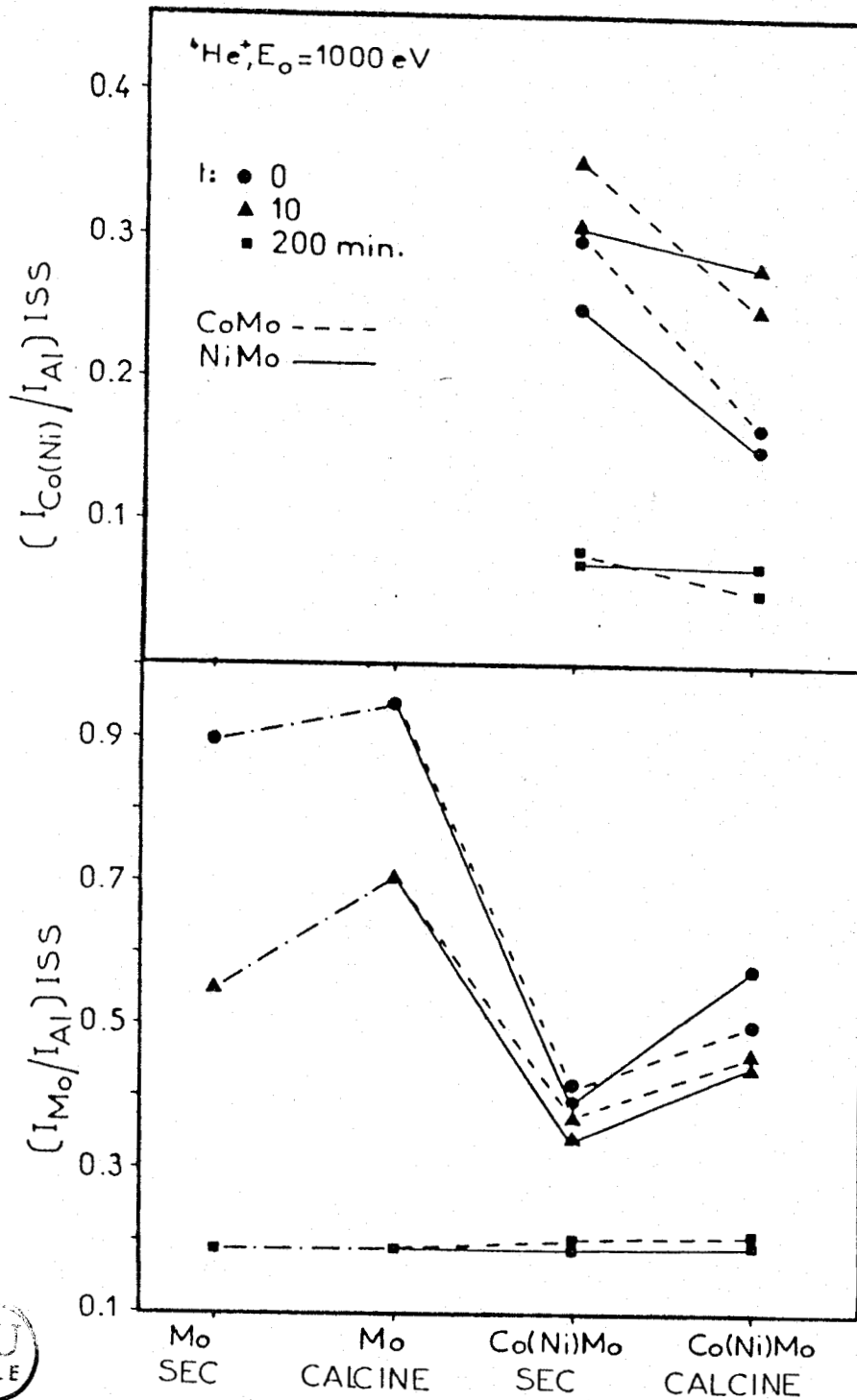


FIGURE 5.2

Evolution des rapports d'intensité Mo/Al et Co(Ni)/Al obtenu en SILR en fonction de l'étape de préparation d'échantillon 3% CoO(NiO - 14% MoO₃).



5.1.2.2. Evolution de la répartition. Effet de la température et du temps de calcination

Les résultats obtenus par la SILR sur des échantillons contenant 14 % pds de MoO_3 permettent de retrouver l'augmentation de la dispersion du molybdène de l'étape séchage à l'étape calcination. Ceci renforce les résultats SPX de la figure 3.6 et ceux (SPX et SILR) du paragraphe 4.2. L'addition du promoteur provoque par contre une chute brutale du signal du molybdène sur la figure 5.2. La calcination à 500°C ne permet pas de retrouver le rapport Mo/Al de départ alors que les résultats SPX de la figure 3.6A montrent que l'on retrouve après calcination du CoMo et du NiMo un rapport $(\text{Mo/Al})_{\text{SPX}}$ identique à l'échantillon calciné sans promoteur. Ceci suggère que l'on observe en SILR l'effet du recouvrement de la phase Mo par le promoteur.

Les résultats de KNOZINGER et al. (88) reportés sur la figure 5.3 montrent bien que le Ni pénètre dans le support lorsque la température de calcination augmente. Parallèlement, on observe que le signal du molybdène augmente notablement. En reportant ces résultats en fonction de la température de calcination sur la figure 5.4 et en y ajoutant nos résultats SILR obtenus au paragraphe 4.2 sur un échantillon Mo dans des conditions d'analyse très similaires, on observe entre 500 et 600°C que le signal $(\text{Mo/Al})_{\text{SILR}}$ de l'échantillon NiMo rejoint celui de l'échantillon Mo seul alors que les rapports d'intensité à 300°C du NiMo étaient très inférieurs à celui du Mo.

Ces résultats renforcent donc très nettement l'hypothèse du recouvrement, et permettent de mettre en évidence l'effet différent de la température de calcination qui favorise la dispersion "horizontale" du molybdène et la pénétration "verticale" du promoteur par rapport à la surface du support. Rappelons que cette disparition du promoteur provoque une décroissance brutale des performances du catalyseur final (100) et qu'elle se produit de 500°C à 600°C , températures habituelles de préparation.

L'effet du temps de calcination est illustré à partir de résultats SILR tirés de la littérature et reportés sur la figure 5.5 (86). La disparition du nickel de la surface d'un NiMo est évidente pour de longs temps de calcination (23h) bien que l'effet soit nettement

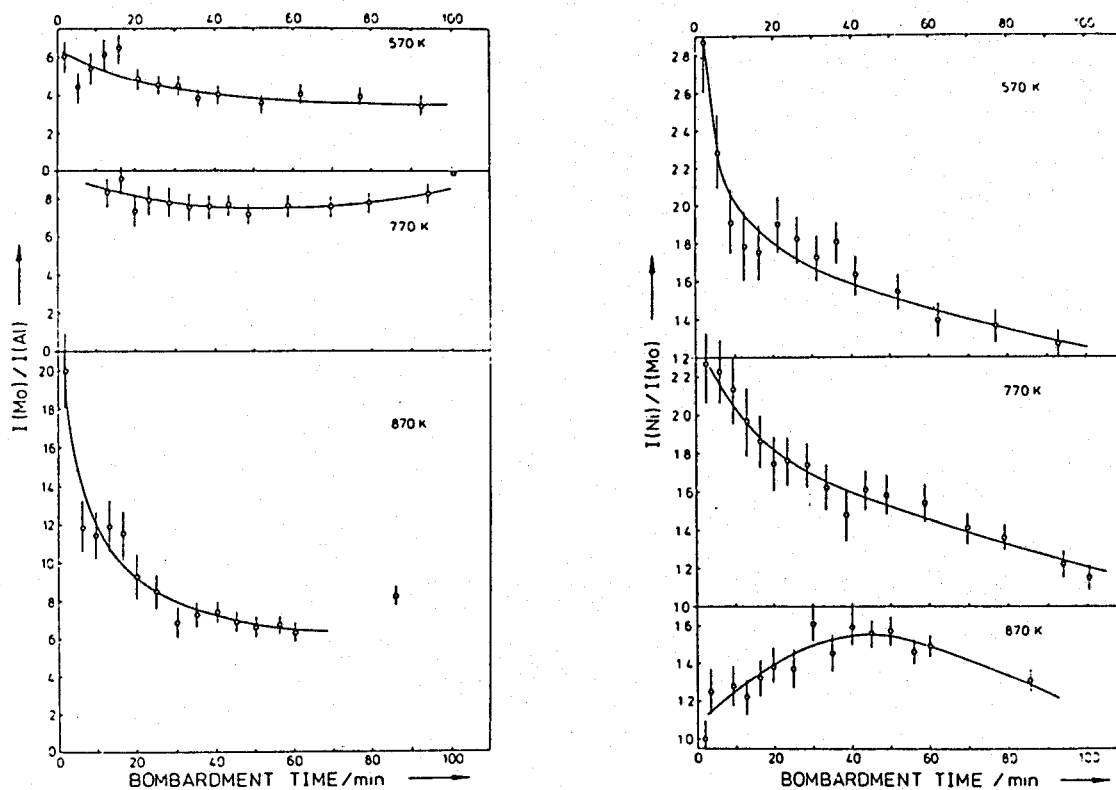


FIGURE 5.3

Rapport d'intensité SILR Mo/Al et Ni/Mo
en fonction du temps de bombardement ($^4\text{He}^+$, 500 eV)
pour un échantillon 3% NiO - 12% MoO₃
calciné à différentes températures (88).



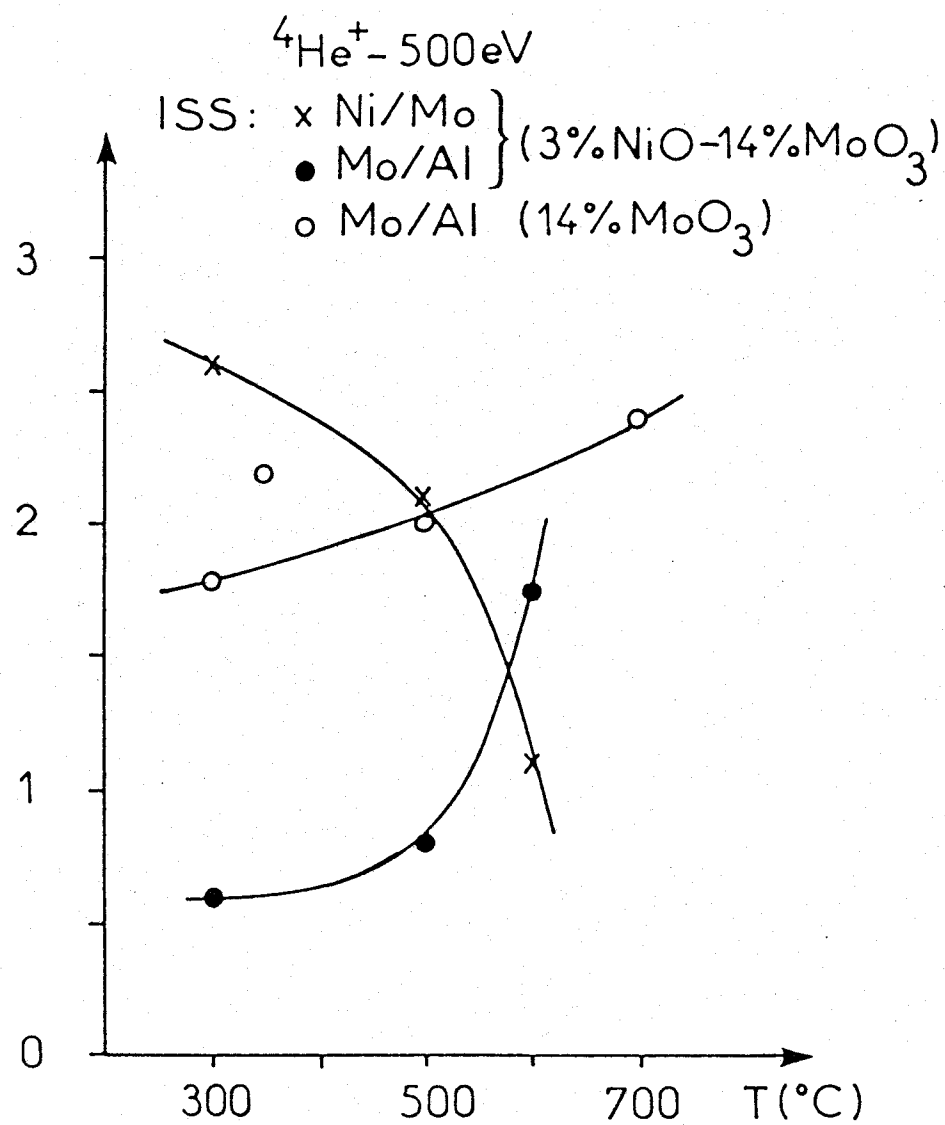


FIGURE 5.4

Variation des rapports d'intensité SILR Ni/Al et Mo/Al en fonction de la température de calcination : 0, nos résultats ● et X, résultats extraits de la figure 5.3 (88).

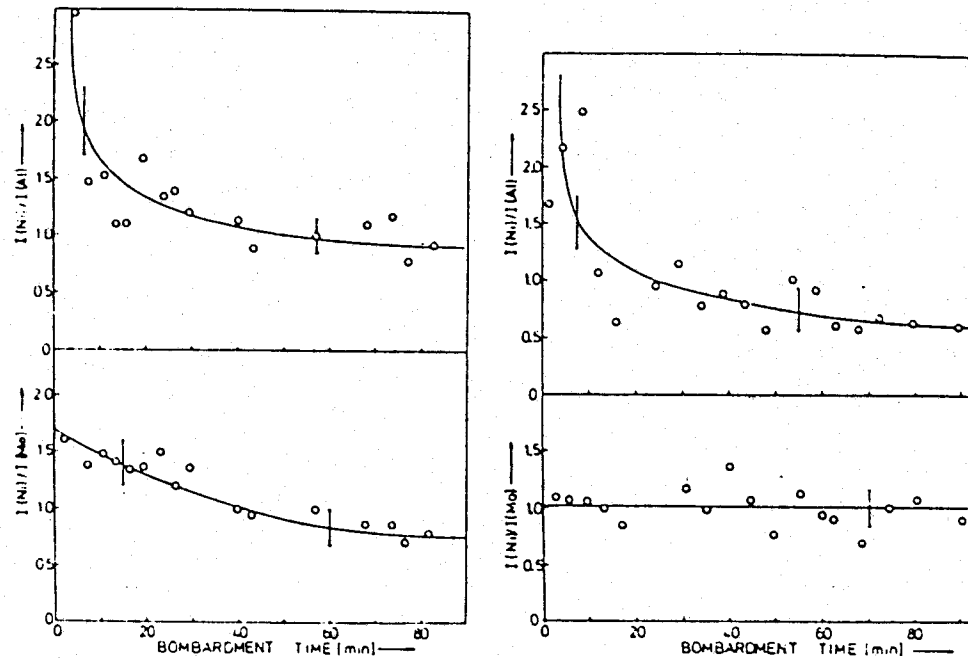


FIGURE 5.5

Variation des rapports d'intensité SILR (${}^4\text{He}^+$, 500 eV) en fonction du temps de bombardement, obtenue pour un échantillon 3% NiO - 12% MoO₃ calciné à 500°C pendant 1 et 23 heures (86).



moins prononcé que celui de la température de calcination.

Il faut préciser que compte tenu de la description du système Mo à l'aide de groupements ou pavés de 7 atomes de molybdène proposée dans le chapitre 4, le terme recouvrement traduit ici l'effet d'écran qui du point de vue de la SILR peut avoir lieu par la décoration du pourtour du pavé et (ou) la fixation de quelques éléments Ni sur le dessus de celui-ci. Ceci peut suffire à masquer fortement les atomes de molybdène vis à vis du flux d'ions incident.

5.1.2.3. Répartition en fonction de la teneur

Les échantillons CoMo et NiMo étudiés figure 5.2, 5.3 et 5.4 de teneurs voisines 14 % MoO₃ - 3 % CoO (NiO) présentent donc une certaine couverture de la phase Mo par le promoteur. La série d'échantillons NiMo étudiés au chapitre 2 suggérait que le promoteur, pour des teneurs de 0 à 1.2 at.Ni.nm⁻², occupe la partie libre du support. Il y aurait donc deux étapes dans le recouvrement de la surface totale en fonction de la teneur en promoteur. A faible teneur, les ions promoteurs occuperaient les sites de la partie de surface libre du support. La description de la phase Mo en terme de pavés polymolybdiques peut en effet expliquer le blocage local d'une partie des sites hôtes de ces ions. Après saturation de ces sites, deux hypothèses doivent être considérées : le promoteur en excédent peut soit interagir avec la phase Mo, soit interagir avec la partie de surface du support déjà saturée en ion promoteur. Cette hypothèse avait été avancée dans le cas du système NiMo étudié dans le chapitre 2 alors que la première hypothèse semble s'appliquer : aux échantillons CoMo et NiMo étudiés figure 5.2 et à l'échantillon NiMo étudié par KNOZINGER et al. (88). De plus, GAJARDO et Coll. (71) ont montré dans une étude SPX d'une série d'échantillons CoMo à différentes teneurs qu'il existait un recouvrement du Mo dans les échantillons à forte teneur en Mo car le signal SPX du cobalt était nettement plus élevé dans cet échantillon que dans l'échantillon Co/Al₂O₃ de teneur correspondante. Les deux cas de répartition semblent donc exister et il est difficile de préciser la cause d'une telle différence. En particulier on ne sait pas si celle-ci est déterminée dès l'imprégnation ou par le traitement thermique.

5.2. ETUDE PAR LA SRL DE L'INFLUENCE DE LA TENEUR DANS LES SYSTEMES CoMo ET NiMo

5.2.1. RESULTATS

Des séries d'échantillons CoMo et NiMo à teneurs variables de l'un ou l'autre des éléments ont été préparés par IAS et calcinés à 500° C, 2 heures. Les teneurs de ces échantillons sont les suivantes:

<u>Série VI</u> 3% CoO (NiO)		<u>Série VII</u> 14% MoO ₃	
at.Mo.nm ⁻²	% pds MoO ₃	at.Ni(Co).nm ⁻²	% pds NiO(CoO)
0.35	2	0.33	1
1.08	6	0.83	2.5
1.88	10	1.01	3
2.77	14	1.18	3.5
3.73	18	1.54	4.5
4.79	22	2.46	7

Seule l'étude en spectrométrie Raman a été réalisée en essayant d'exploiter l'effet thermique du faisceau laser. Rappelons cependant, que les états de déshydratation obtenus sont peu reproductibles compte tenu de la difficulté d'obtenir systématiquement le même éclaircissement par le faisceau laser, et de la sensibilité très grande de ces échantillons (CoMo - NiMo) à l'hydratation. Néanmoins, quelques informations peuvent être obtenues à partir de cette étude préliminaire. Les spectres Raman des échantillons de la série VI sont reportés figure 5.6 et ceux de la série VII figure 5.7.

5.2.2. DISCUSSION

On observe sur les spectres Raman des échantillons à faible teneur en Mo (figure 5.6) que la raie à 1000 cm⁻¹ est facilement obtenue contrairement à l'échantillon Mo seul pour lequel un traitement

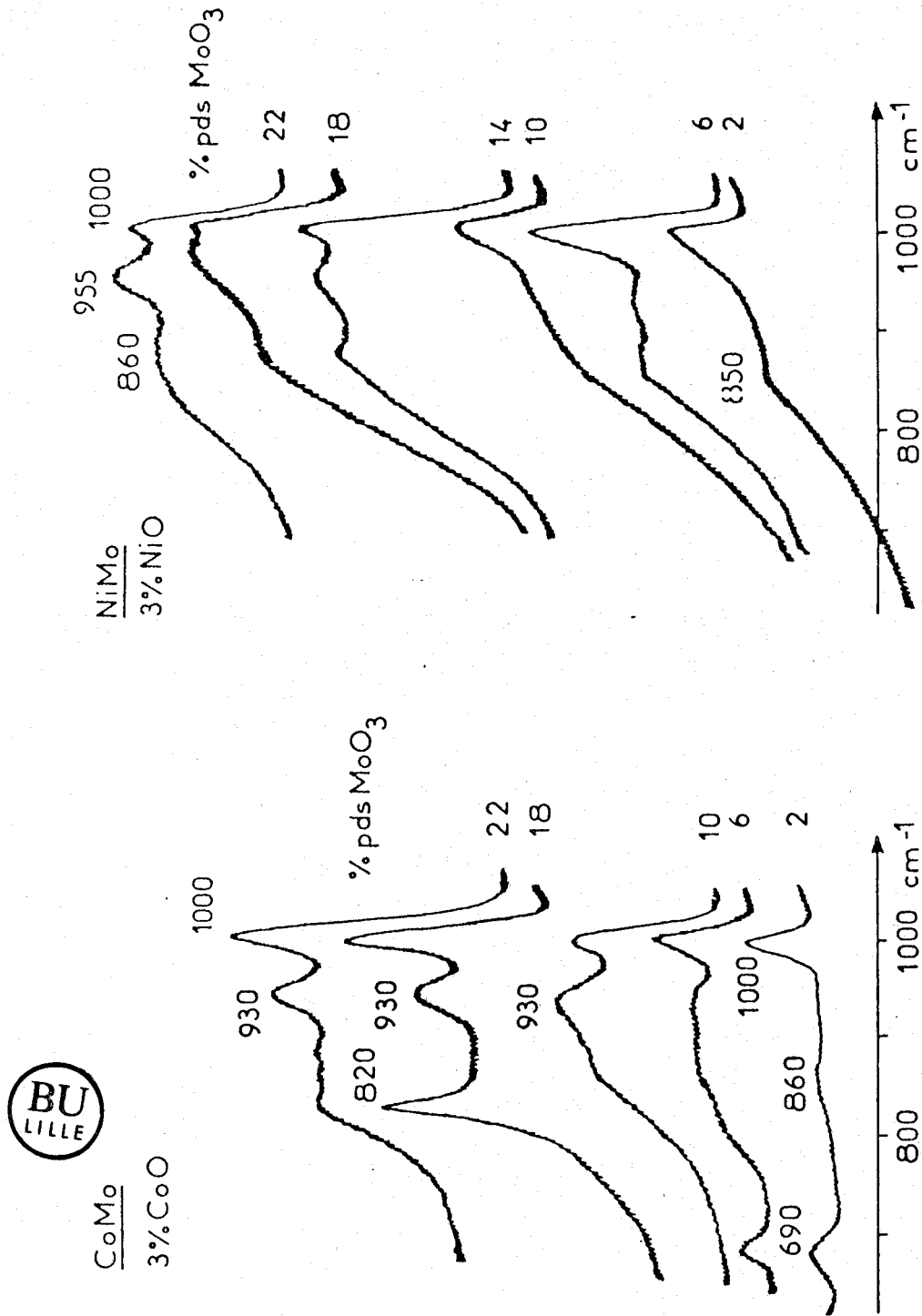
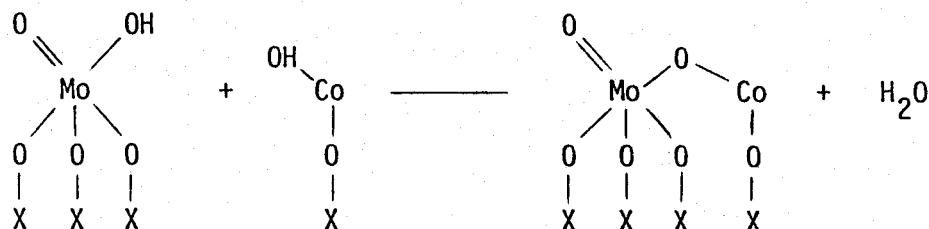


FIGURE 5.6

Spectres Raman obtenus à forte puissance d'émission laser sur une série d'échantillons CoMo et NiMo à teneur variable en molybdène.

plus brutal est nécessaire (par exemple un traitement sous vide : voir figure 4.2 échantillon 3 % MoO₃). On peut donc suggérer que le promoteur favorise la formation d'un vibreur Mo = O isolé selon un schéma du type :



avec X = Al ou Mo. Ce schéma tient de plus compte du fait que le promoteur n'interagit pas avec la liaison Mo = O car la raie à 1000 cm⁻¹ est toujours présente. Ceci rejoint tout à fait les observations de BROWN et al. (93).

Sur l'échantillon CoMo de faible teneur en Mo (2 à 6% MoO₃), on observe la présence d'une raie à 690 cm⁻¹ caractéristique de CoAl₂O₄ et/ou Co₃O₄ (30). La présence de ces composés se comprend compte tenu de la très faible occupation de la surface du support par le molybdène.

Lorsque la teneur en molybdène augmente, on observe (figure 5.6) que le massif de 800 à 1000 cm⁻¹ se développe et que la raie à 1000 cm⁻¹ est plus ou moins importante. Ceci dépend plus de l'état de déshydratation que de l'effet de la teneur en molybdène. Il reste d'ailleurs les bandes intermédiaires à 930-950 cm⁻¹ caractéristiques des systèmes de vibreurs B et C (chapitre 4) qu'il est difficile de supprimer totalement dans ce type de traitement thermique. Néanmoins, dans le cas de la figure 5.1a, on peut observer que ces bandes ont presque totalement disparu. Le promoteur semble donc favoriser l'hydratation. Ceci est confirmé par les spectres Raman de la figure 5.7 relatif à l'effet de la teneur en promoteur. Sur cette figure, on observe que l'augmentation de la teneur en CoO ou NiO s'accompagne d'une augmentation de l'intensité des bandes à 930-950 cm⁻¹ traduisant une hydratation plus importante donc plus difficile à supprimer. Pour le système CoMo

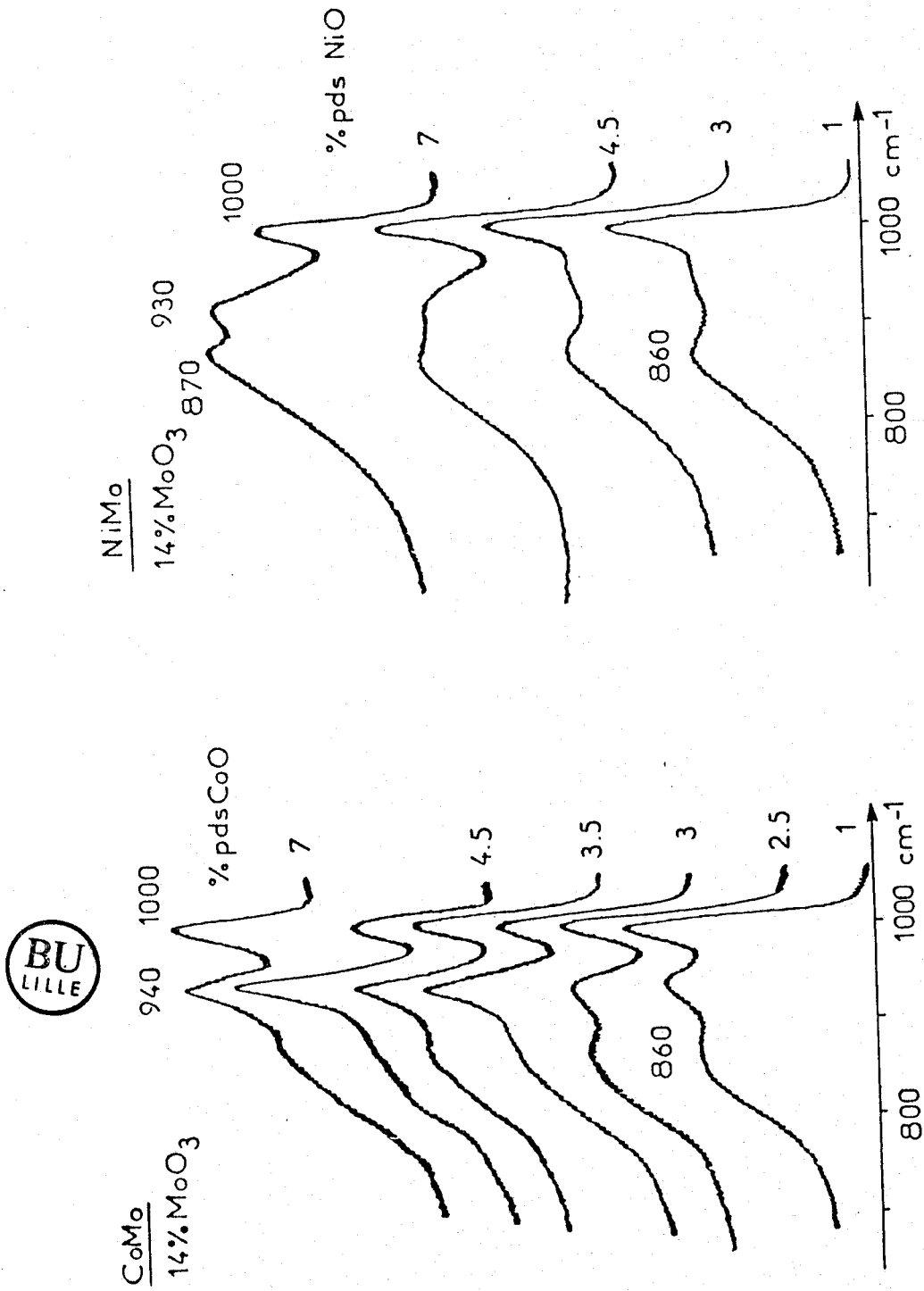


FIGURE 5.7

Spectres Raman obtenus à forte puissance d'émission laser sur une série d'échantillons CoMo et NiMo à teneur variable en cobalt ou nickel.

cette hydratation semble se produire dès la présence de 1 % de CoO alors que pour le nickel elle n'apparaît que pour des teneurs supérieures à 3 % en NiO. Pour des teneurs inférieures, on a des spectres typiques d'un Mo seul fortement déshydraté. Ces remarques sont qualitatives mais suggèrent que le Co se place plus volontiers au contact de la phase Mo que le Ni. Il est en effet possible que l'une des différences entre les deux systèmes soit l'affinité différente de l'ion promoteur vis à vis de la phase Mo lors de l'imprégnation.

On observe enfin sur les figures 5.6 et 5.7 que la différence principale entre les systèmes CoMo et NiMo est l'intensité plus importante de la bande à 860 cm^{-1} dans ces derniers par rapport à la bande à 950 ou 1000 cm^{-1} . Ceci était déjà observé sur les spectres des échantillons hydratés (figure 4.3). Cette différence est difficile à expliquer compte tenu du fait que la nature de la bande à 860 cm^{-1} n'est pas connue. Si l'on reprend notre hypothèse attribuant cette bande à la déformation de l'espèce Mo, on peut suggérer que le Ni interagit (lorsque sa teneur est suffisante) plus fortement avec le polyanion fixé. Ceci peut être rapproché de la suggestion faite par KNOZINGER et Coll. de la présence d'un hétéropolyanion du nickel (86).

5.3. CONCLUSION

Les divers résultats rapportés dans ce chapitre permettent de mettre en évidence :

- l'effet de la réimprégnation du promoteur sur la phase Mo. Cet effet correspond à une hydrolyse sans modification de la nature de la phase Mo (polyanion $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ plus ou moins fixé) avec une possibilité d'aggrégation partielle.

- l'effet de la température et du temps de calcination qui entraîne une pénétration du cation promoteur dans l'alumine.

- deux cas de répartition possible lorsque la somme des teneurs en cations est à la limite de recouvrement du support. Soit le promoteur interagit avec la phase Mo soit il interagit avec la partie de la surface ne contenant que des ions promoteurs.

L'interaction entre la phase molybdène et le promoteur est difficile à préciser. La présence de ce dernier semble favoriser l'hydratation de l'échantillon et la formation de vibrateurs $Mo = O$ isolés par déshydratation. Néanmoins compte tenu de la description de la phase Mo , on peut proposer que cette interaction s'effectue entre un polyanion de taille 7 plus ou moins fixé et le cation promoteur dont l'environnement serait de type octaédrique (39,55,56,75).

Ces observations sont générales pour les deux cations promoteur considérés. Cependant, deux différences semblent exister entre le cobalt et le nickel. D'une part, au niveau de la répartition, ceci pouvant résulter d'une affinité différente vis à vis de la phase Mo lors de l'imprégnation et d'autre part, au niveau de l'interaction plus forte entre le promoteur et la phase Mo dans le cas du Ni au sein de la phase calcinée.

C O N C L U S I O N G E N E R A L E

-----0-----

L'utilisation des trois techniques spectroscopiques complémentaires ; la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X, la spectroscopie d'ions lents rétrodiffusés et la spectroscopie Raman laser nous a permis de préciser l'effet de certains paramètres de préparation, de mettre en évidence d'autres paramètres et la genèse des précurseurs oxydes.

Pour le système $\text{MoO}_3/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ ($240 \text{ m}^2/\text{g}$) nous avons pu montrer que :

- les différentes espèces anioniques présentes en solution lors de l'imprégnation sont fixées.

- la proportion de ces espèces est régie, dans une imprégnation à sec, par la compétition entre les équilibres tampons acide-base du support et du système molybdate-heptamolybdate. L'espèce molybdate domine aux faibles teneurs et l'espèce heptamolybdate domine aux fortes teneurs. Dans une imprégnation par excès le contrôle du pH permet de fixer le rapport de concentration de ces deux espèces.

- Ces espèces sont fixées sur un petit nombre de sites par attraction électrostatique. Le nombre de sites est un paramètre important du support et semble déterminer la monocouche d'adsorption observée par SPX et confirmée par SILR dans ce travail.

- ces espèces semblent se conserver jusqu'à la calcination mais sous une forme plus ou moins hydratée. Compte tenu de l'isolement des points de fixation, il est proposé que l'heptamolybdate donne un groupement ou pavé polymolybdique de 7 atomes de molybdène liés entre eux.

- l'hydrolyse des espèces calcinés conduit aux espèces

initialement fixées.

- la température de calcination augmente un peu la dispersion à la surface jusqu'à la formation vers 900° C de molybdate d'aluminium.

- le pH augmente un peu la dispersion dans une imprégnation à sec par augmentation probable du nombre de sites ionisés tout en ayant peu d'influence sur la nature de l'espèce fixée.

- la concentration du molybdène en solution est un paramètre important intervenant sur la nature de l'espèce dominante et sur le nombre de sites de fixation.

Pour les systèmes CoO-MoO_3 et $\text{NiO-MoO}_3/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, les résultats obtenus nous permettent de conclure que :

- l'addition du promoteur provoque une hydrolyse de la phase Mo. Au niveau de l'imprégnation, il y a donc possibilité d'interaction avec la partie de support libre et d'interaction avec le polyanion fixé.

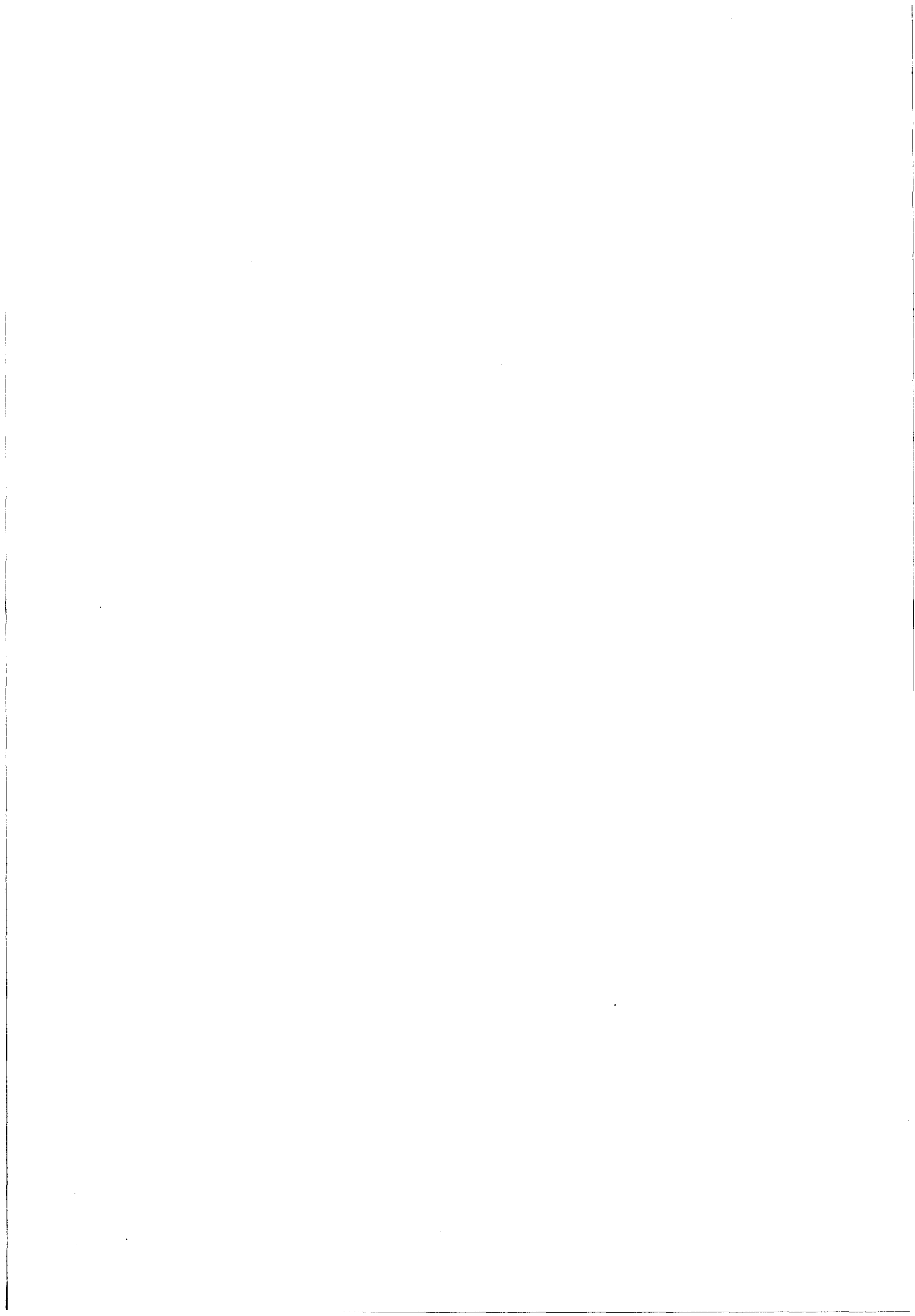
- cette répartition se retrouve au niveau de la phase calcinée. Lorsque la teneur en promoteur est suffisamment importante pour saturer les sites lacunaires libres du support, celui-ci peut soit recouvrir la phase spinelle de surface formée soit recouvrir la phase molybdène. Les deux cas semblent se produire pour le Ni, le second cas étant le seul observé pour le Co. Il n'existe cependant pas de bicouche du type Mo-Ni-Al ou Mo-Co-Al.

- la température de calcination et le temps de calcination font pénétrer le promoteur dans l'alumine, ceci pour les températures de calcination habituellement employées (entre 500 et 600° C).

L'importance de l'étape imprégnation dans laquelle se déroulent les interactions cations - ou anions - support est mise en évidence dans ce travail. Ces interactions dans le cas des systèmes Co, Ni et CoMo, NiMo méritent d'être précisées car elles peuvent être déterminantes au niveau de la répartition comme c'est le cas pour le système Mo. La nature et le comportement du (des) site(s) de fixation ont également besoin d'être précisés car il s'agit de paramètres caractéristiques du support. Dans cette optique, la comparaison de systèmes

supportés différents devrait être fort profitable.

Ce travail a également permis de mettre en oeuvre et de préciser l'apport d'une nouvelle technique spectroscopique, la spectroscopie d'ions lents rétrodiffusés, pour la caractérisation et l'étude de catalyseurs.



BIBLIOGRAPHIE

- (1) J.F. LE PAGE et Coll. "Catalyse de contact" édition technip (1978)
- (2) F.E. MASSOTH Adv. Catal. 27, 265 (1978)
- (3) B. DELMON "The 3rd international conference on chemistry and uses of molybdenum" H.F. BARRY, P.C.H. MITCHELL eds. (1979)
- (4) A.M. LEJUS Rev. Hautes Temp. et refract. II, 53 (1964)
- (5) A.F. WELLS "Structural inorganic chemistry", Oxford Press, London (1962)
- (6) G.C.A. SCHUIT, B.C. GATES AIChE J. 19, 417 (1973)
- (7) S. SOLED J. Catal. 81, 252 (1983)
- (8) B.C. LIPPENS, J.M. de BOER Acta. Crystall. 17, 1312 (1964)
- (9) B.C. LIPPENS, thèse, Delft (1979)
- (10) J.P. BEAUFILS, Y. BARBAUX J. Chim. Phys. 78, 347 (1981)
- (11) H. KNOZINGER, P. RATNASAMY, Catal. Rev. Sci. Eng. 17, 31 (1978)
- (12) T.W. HEALY, L.R. WHITE Adv. Coll. and Interf. Sci 9, 303 (1978)
- (13) K. JIRATOWA Appl. Catal. 1, 166 (1981)
- (14) J.P. BRUNELLE Pure and Applied chem. 50, 1211 (1978)
- (15) J.B. PERI J. Phys. Chem. 69, 220 (1965)
- (16) J.B. PERI, A.L. HENSLEY J. Phys. Chem. 72, 2926 (1968)
- (17) P. SOUCHAY, "Polyanions-polycations" MASSON, PARIS (1961)
- (18) P. SOUCHAY, "Ions minéraux condensés", MASSON, PARIS (1969)
- (19) K.H. TYTKO, O. GLEMSER, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 19, 239 (1976)
- (20) A. IANIBELLO, F. TRIFIRO, Z. Anorg. Allg. Chem. 413, 293 (1975)
- (21) J. AVESTON, E.W. ANACKER, J.S. JOHNSON, Inorg. Chem. 3, 735 (1964)
- (22) K.H. TYTKO, B. SCHONFELD, Z. Naturforsch, 306, 471 (1975)
- (23) A. BARTECKI, J. DEMBICKA, J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 2907 (1967)
- (24) G.P. HAIGHT, D.R. BOSTON, "the 1st climax international conference on chemistry and uses of molybdenum" H.F. BARRY and P.C.H MITCHELL Eds. (1973)
- (25) R. SRINIVASAN, H.C. LIU, S.W. WELLER, J. Catal. 57, 87 (1979)
- (26) I. NICOLAV, A. AGUILO, P.B. de GROOT "The 4th intern. climax conf. on chem. and uses of molybdenum " , 234 (1982)

- (27) J. MEDEMA, C. VAN STAM, V.H.J. de BEER, A.J.A. KONINGS, D.G. KONINGSBERGER, *J. Catal.* 53, 386 (1978)
- (28) E. PAYEN, J. BARBILLAT, J. GRIMBLOT, J.P. BONNELLE *Spectr. Lett.* 11, 997 (1978)
- (29) P. DUFRESNE, E. PAYEN, J. GRIMBLOT, J.P. BONNELLE *J. Phys. Chem.* 85, 2344 (1981)
- (30) E. PAYEN thèse d'Etat LILLE n° 603 (1983)
- (31) H. JEZIOROWSKI, H. KNOZINGER *J. Phys. Chem.* 83, 1166 (1979)
- (32) H. KNOZINGER, H. JEZIOROWSKI *J. Phys. Chem.* 82, 2002 (1978)
- (33) C.P. CHENG, G.L. SCHRADER, 85th Nat. AIChE Meet. Philadelphia (1978)
- (34) C.P. CHENG, G.L. SCHRADER *J. Catal.* 60, 276 (1979)
- (35) D.S. ZINGG, L.E. MAKOWSKI, R.E. TISCHER, F.R. BROWN, D.M. HERCULES *J. Phys. Chem.* 84, 2898 (1980)
- (36) R. THOMAS, F.P.J.M. KERKHOFF, J.A. MOULIJN, J. MEDEMA, V.H.J. de BEER *J. Catal.* 61, 559 (1980)
- (37) J. GRIMBLOT Thèse d'Etat LILLE n° 367 (1977)
- (38) P. DUFRESNE Thèse Docteur Ingénieur LILLE n° 260 (1981)
- (39) P. CHIPLUNKER, N.P. MARTINEZ, P.C.H. MITCHELL *Bull. Soc. Chim. Belg.* 90, 1319 (1981)
- (40) H. PRALIAUD "the 2nd intern. climax conf. on chem. and uses of molybdenum" (1976)
- (41) A. IANNIBELLO, P.C.H. MITCHELL in prépa. of catalyst II, B. DELMON, P.A. JACOBS, G. PONCELET EDS Elsevier (1978)
- (42) J.P. BONNELLE, J. GRIMBLOT, A. D'HUYSSER *J. Electr. Spectr. and relat. phenom.* 7, 151 (1975)
- (43) J.M.J.G. LIPSCH, G.C.A. SCHUIT *J. Catal.* 15, 174 (1969)
- (44) R. THOMAS, V.H.J. de BEER, J.A. MOULIJN *Bull. Soc. Chim. Belg.* 90, 1349 (1981)
- (45) L. SALVATI, L.E. MAKOWSKI, J.M. STENCEL, F.R. BROWN, D.M. HERCULES, *J. Phys. chem.* 85, 3700 (1981)
- (46) L.L. MURRELL, D.G. GRENOBLE, R.T.K. BAKER, E.B. PRESTRIDGE, S.C. FUNG, R.R. CHIANELLI, S.P. CRAMER *J. Catal.* 79, 203 (1983)
- (47) F.E. MASSOTH *J. Catal.* 30, 204 (1973)
- (48) W.K. HALL, F.E. MASSOTH, *J. Catal.* 34, 41 (1974)
- (49) M. DUFAUX, M. CHE, C. NACCACHE *J. Chim. phys.* 67, 527 (1970)
- (50) N. GIORDANO, J.C.J. BART, A. VAGHI, A. CASTELLAN, G. MARTINOTTI, *J. Catal.* 36, 81 (1975)

- (51) N. YAMAGA, Y. OWADA, S. OKAZAKI, K. TANABE, *J. Catal.* 47, 358 (1977)
- (52) L. WANG, W. KEITH HALL *J. Catal.* 77, 232 (1982)
- (53) W.K. HALL "the 4th climax intern. conf. on chem. and uses of molybdenum" (1982)
- (54) H. WEIGOLD *J. Catal.* 83, 85 (1983)
- (55) J.H. ASHLEY, P.C.H. MITCHELL *J. Chem. Soc. (A)* 2821 (1968)
- (56) J.H. ASHLEY, P.C.H. MITCHELL *J. Chem. Soc. (A)* 2730 (1969)
- (57) V.H.J. de BEER, G.C.A. SCHUIT "preparation of catalysts II" p. 343 B. DELMON, P.A. JACOBS, G. PONCELET Eds. Elsevier (1976)
- (58) M. AULMANN, G.J. STRI, M.N. BLANCO, C.V. CACERES, H.J. THOMAS *Applied Catal.* 7, 139 (1983)
- (59) J. SONNEMANS, P. MARS, *J. Catal.* 31, 209 (1973)
- (60) L. WANG, W.K. HALL *J. Catal.* 66, 251 (1980)
- (61) N. GREENWOOD "ionic crystal lattice defects and nonstoichiometry" Butterworths, London (1968)
- (62) M. LOJACONO, M. SCHIAVELLO, A. CIMINO *J. Phys. chem.* 75, 1044 (1971)
- (63) A. CIMINO, M. LOJACONO, M. SCHIAVELLO *J. Phys. chem.* 79, 243 (1975)
- (64) M. WU, D.M. HERCULES *J. phys. chem.* 83, 2003 (1979)
- (65) R.L. CHIN, D.M. HERCULES *J. Phys. chem.* 86, 360 (1982)
- (66) M. WU, R.L. CHIN, D.M. HERCULES *Spectr. Lett.* 11, 615 (1978)
- (67) B. STROHMEIER, D.M. HERCULES *J. Catal.* 86, 266 (1984)
- (68) J.A. DAVIS, R.O. JAMES, J.O. LECKIE *J. Coll. Interf. Sci.* 63, 480 (1978)
- (69) J. GRIMBLLOT, J.P. BONNELLE, *J. Electr. Spectr.* 9, 449 (1976)
- (70) L.W. BURGGRAF, D.E. LEYDEN, R.L. CHIN, D.M. HERCULES *J. Catal.* 78, 366 (1982)
- (71) P. GAJARDO, P. GRANGE, B. DELMON *J. Catal.* 63, 201 (1980)
- (72) F. DELANNAY, E.N. HAEUSSLER, B. DELMON *Bull. Soc. Chim. Belg.* 89, 255 (1980)
- (73) F. DELANNAY, E.N. HAEUSSLER, B. DELMON *J. Catal.* 66, 469 (1980)
- (74) R.L. CHIN, D.M. HERCULES, *J. Phys. chem.* 86, 3079 (1982)
- (75) F.J. GIL-LLAMBIAS, S. MENDIOROZ, A. LOPEZ-AGUDO *Bull. Soc. Chim. Belg.* 90, 1331 (1981)
- (76) A.M. ESCUDEY-CASTRO, L. BROUSSIERES-McLEOD, F.J. GIL-LLAMBIAS *Appl. Catal.* 4, 371 (1982)
- (77) J. LAINE, K.C. PRATT *I.E.C. Fundam.* 20, 1 (1981)

- (78) H. KNOZINGER, H. JEZIOROWSKI, E. TAGLAUER "7th intern. cong. on catal." Tokyo, 604 (1980)
- (79) M. SHELEF, M.A.Z. WHEELER, H.C. YAO Surf. Sci. 47, 697 (1975)
- (80) M.A.Z. WHEELER, M. BETTMAN, J. Catal. 40, 124 (1975)
- (81) R.C. Mc CUNE, J.E. CHELGREN, M.A.Z. WHEELER Surf. Sci. 84, L 515(1979)
- (82) R.C. Mc CUNE, J. Vac. Sci. Techn. 18(3), 700 (1981)
- (83) M.J. KELLEY, R.L. FREED, D.G. SWARTZFAGER J. Catal 78, 445 (1982)
- (84) M.J. KELLEY, D.R. SHORT, D.G. SWARTZFAGER J. Mol. catal. 20, 235 (1983)
- (85) S.L. SUIB, D.F. COUGHLIN, F.A. OTTER, L.F. CONOPASK J. Catal. 84, 410 (1983)
- (86) B. CANOSA-RODRIGUO, H. JEZIOROWSKI, H. KNOZINGER, X.Zh. WANG, E. TAGLAUER Bull. Soc. chim. Belg. 90, 1339 (1981)
- (87) J. ABART, E. DELGADO, G. ERTL, H. JEZIOROWSKI, H. KNOZINGER, N. THIELE, X.Zh. WANG, E. TAGLAUER Appl. Catal. 2, 155 (1982)
- (88) H. JEZIOROWSKI, H. KNOZINGER, E. TAGLAUER, C. VOGDT J. Catal. 80, 286 (1983)
- (89) M. HOUALLA, C.L. KIBBY, L. PETRAKIS, D.M. HERCULES J. Catal. 83, 50 (1983)
- (90) M.J. D'ANIELLO Jr. J. Catal. 69, 9 (1981)
- (91) M. CORNAC, A. JANIN, J.C. LAVALLEY, Inf. physics Soumis oct. (1983)
- (92) F.R. BROWN, L.E. MAKOWSKI, K.H. RHEE J. Catal. 50, 162 (1977)
- (93) F.R. BROWN, R. TISCHER, L. MAKOWSKI, K.H. RHEE A.C.S. Div. petr. chem. Anaheim (1978)
- (94) B. SOMBRET, P. DHAMELINCOURT, F. WALLART, A.C. MULLER, M. BOUSQUET, J. GROSMANGIN J. Raman Spectr. 9, 291 (1980)
- (95) S. ABDO, A. KAZUAKA, R.F. HOWE J. Phys. Chem. 85, 1381 (1981)
- (96) J.B. GOODENOUGH "the 4th intern. conf. on chem. and uses of molybdenum" (1982)
- (97) P.C.H. MITCHELL quat. Rev. 20, 103 (1966)
- (98) R. GALIASSO, O.L. de OCHOA, P. ANDREV Appl. catal. 5, 309 (1983)
- (99) L. WANG, W.K. HALL J. Catal. 82, 177 (1983)
- (100) R. CANDIA, N. TOPSOE, B.S. CLAUSEN, C. WIVEL, R. NEVALD, S. MØRUP, H. TOPSOE "the 4th chimax intern. conf. on chem. and uses of molybdenum" (1982)
- (101) H. JEZIOROWSKI, H. KNOZINGER Appl. of. Surf. Sci. 5, 335 (1980)

ANNEXES ET COMPLEMENTS

--0000000--

	Page
<u>A N N E X E 1</u> : PREPARATION DES ECHANTILLONS.....	147
1.1. TECHNIQUES D'IMPREGNATION UTILISEES.....	147
1.2. CONDITIONS OPERATOIRES.....	147
1.2.1. IMPREGNATION.....	147
1.2.2. MATURATION.....	149
1.2.3. LAVAGE.....	149
1.2.4. SECHAGE.....	149
1.2.5. CALCINATION.....	149
1.2.6. STOCKAGE DES ECHANTILLONS.....	149
1.2.7. MATIERES PREMIERES.....	149
1.2. NOMENCLATURE DES ECHANTILLONS	150
<u>A N N E X E 2</u> : LA SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS ..	151
2.1. PRINCIPE.....	151
2.2. APPAREILLAGE.....	153
2.2.1. LA SOURCE.....	153
2.2.2. L'ANALYSEUR.....	153
2.2.3. LE DETECTEUR.....	153
2.2.4. LE VIDE.....	154
2.2.5. MISE EN OEUVRE DE L'ECHANTILLON.....	154
2.3. ANALYSE PAR S.P.X.....	154
2.3.1. ANALYSE QUALITATIVE.....	154
2.3.2. DEPLACEMENT CHIMIQUE.....	155
2.3.3. DETERMINATION DE L'ENERGIE DE LIAISON.....	157
2.3.4. ANALYSE DE SURFACE.....	157

2.3.5. ANALYSE QUANTITATIVE.....	158
2.3.6. ANALYSE SEMIQUANTITATIVE.....	159
2.3.7. ANALYSE SEMIQUANTITATIVE DANS LE CAS DE CATALY- SEURS SUPPORTES.....	159
2.3.8. ECHELLES DE REFERENCES S.P.X.....	163
<u>A N N E X E 3</u> : LA SPECTROSCOPIE RAMAN.....	165
3.1. PRINCIPE	165
3.2. APPAREILLAGE.....	167
3.3. TRAITEMENTS DES ECHANTILLONS.....	168
3.4. ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE RAMAN.....	169
3.4.1. ANALYSE QUALITATIVE.....	169
3.4.2. ANALYSE QUANTITATIVE.....	171
<u>A N N E X E 4</u> : LA SPECTROSCOPIE D'IONS LENTS RETRO- DIFFUSES.....	173
4.1. PRINCIPE.....	173
4.2. LA RETRODIFFUSION.....	175
4.2.1. ANALYSE QUALITATIVE.....	175
4.2.2. ANALYSE QUANTITATIVE.....	179
4.2.3. ANALYSE DE SURFACE.....	180
4.2.3.1. Section de diffusion.....	180
4.2.3.2. Probabilité de survie.....	181
4.2.3.3. Effet géométrique d'écran.....	185
4.3. L'IMPLANTATION ET SES CONSEQUENCES.....	188
4.3.1. L'IMPLANTATION.....	188
4.3.2. LE DECAPAGE.....	189
4.3.3. LE DECAPAGE PREFERENTIEL.....	191
4.3.4. PERTURBATIONS DE LA SURFACE.....	193
4.4. APPAREILLAGE	195

4.5. ANALYSE PAR SILR.....	196
4.5.1. VALIDITE DE LA MESURE EN SILR.....	196
4.5.2. ANALYSE QUALITATIVE.....	196
4.5.3. ANALYSE QUANTITATIVE ET SEMI-QUANTITATIVE.....	199
4.5.3.1. Rapports d'intensité.....	199
4.5.3.2. Mesure des intensités.....	200
4.5.4. ANALYSE EN EROSION.....	201
4.5.5. PROCEDURE EXPERIMENTALE D'ANALYSE.....	202
<u>A N N E X E 5</u> : CALCUL DES CONES D'OMBRAGE ET DES SECTIONN DE DIFFUSIONS.....	205
5.1. ELEMENTS THEORIQUES.....	205
5.1.1. EQUATION DE DIFFUSION.....	205
5.1.2. ANGLE DE DIFFUSION DANS LE SYSTEME DU LABORA- TOIRE.....	207
5.1.3. ENERGIE DES PARTICULES.....	208
5.1.4. SECTION DE DIFFUSION.....	208
5.1.5. POTENTIEL INTERATOMIQUE.....	209
5.2. CALCUL NUMERIQUE.....	211
5.3. LISTE DU PROGRAMME.....	212
<u>A N N E X E 6</u> : TABLES DE SECTIONN DE DIFFUSION ET FACTEURS CINEMATIIQUES.....	217
<u>A N N E X E 7</u> : ETUDE DES EFFETS D'ECRAN EN SPECTROS- COPIE D'IONS LENTS RETRODIFFUSES.....	221
<u>A N N E X E 8</u> : EFFET D'ECRAN ET PROFIL DE CONCENTRA- TION EN SPECTROSCOPIE D'IONS LENTS RETRODIFFUSES.....	227

4.5. ANALYSE PAR SILENCE 198

4.5.1. VALIDITE DE LA MESURE EN SILENCE 198

4.5.2. ANALYSE QUALITATIVE 198

4.5.3. ANALYSE QUANTITATIVE ET SEMI-QUANTITATIVE 199

4.5.3.1. Rapports d'informations 199

4.5.3.2. Mesure des intensités 200

4.5.4. ANALYSE EN ENGREN 201

4.5.5. PROCEDE EXPERIMENTAL D'ANALYSE 202

A N N E E 6 : CALCUL DES COMES D'ORANGE ET DES

secteurs de diffusion 202

2.1. ELEMENTS THEORIQUES 202

2.1.1. EQUATION DE DIFFUSION 202

2.1.2. TABLE DE DIFFUSION DANS LE SYSTEME (N, LABORA-
TOIRE) 207

2.1.3. ENERGIE DES PARTICULES 208

2.1.4. SECTION DE DIFFUSION 208

2.1.5. POTENTIEL INTERACTIONNEL 209

2.2. CALCUL NUMERIQUE 211

2.3. LISTE DU PROGRAMME 212

A N N E E 7 : TABLES DE SECTION DE DIFFUSION ET

FACTEURS CINEMATIQUES 214

A N N E E 8 : ETUDE DES EFFETS D'ECRAN EN SPECTROS-
COPIE A LONGS LENTS REPRODITRICES 221

A N N E E 9 : EFFET D'ECRAN ET PROFIL DE CONCENTRA-
TION EN SPECTROSCOPIE D'UNES LENTS

REPRODITRICES 224

A N N E X E 1
=====

PREPARATION DES ECHANTILLONS

1.1. TECHNIQUES D'IMPREGNATION UTILISEES

Afin d'étudier l'influence du pH de la solution d'imprégnation sur les caractéristiques du catalyseur final, une série d'échantillons Mo, CoMo, NiMo a été préparée par imprégnation avec excès (I.A.E.) du molybdène en lit bouillonnant (I.A.E.L.B.) et à pH contrôlé (1,2). Les avantages tirés de cette méthode sont les suivants :

- permettre une agitation importante favorisant la diffusion dans les pores de la solution externe. On fera alors l'hypothèse de l'uniformité de la concentration en sel à l'intérieur comme à l'extérieur du pore.

- limiter les phénomènes d'érosion mécaniques du support que provoquent les moyens d'agitation classiques.

- permettre d'agir sur des paramètres de la solution, en particulier le pH.

Toutes les autres imprégnations, que ce soit du molybdène ou du promoteur ont été réalisées par imprégnation à sec (I.A.S.).

1.2. CONDITIONS OPERATOIRES

1.2.1. IMPREGNATION

L'imprégnation à sec se fait dans un bol tournant incliné, contenant le support sur lequel on verse doucement la quantité de solution requise. Cette procédure ainsi que l'agitation du support permet une évacuation satisfaisante de la chaleur de mouillage.

L'imprégnation en lit bouillonnant a été employée dans



AIRE SPECIFIQUE DU SUPPORT m ² /g	TENEUR EN % pds D'OXYDE	ATOME DE METAL . nm ⁻²														
		0.5	1	1.5	2	2.5	3	4	5	6	8	10	15	20	25	30
240	MoO ₃	2.86	5.55	8.10	10.5	12.8	15.0	19.0	22.7	26.1	32.0	37.0	46.9	54.0	59.5	63.8
	CoO (NiO)	1.51	2.97	4.38	5.76	7.10	8.40	10.9	13.3	15.5	19.6	23.4	31.4	37.9	43.3	47.8
160	MoO ₃	1.87	3.68	5.43	7.11	8.73	10.4	13.3	16.1	18.7	23.4	27.7	36.5	43.35	48.9	53.4
	CoO (NiO)	0.98	1.95	2.90	3.83	4.75	5.64	7.38	9.06	10.7	13.7	16.6	23.0	28.5	33.2	37.4
100	MoO ₃	1.18	2.34	3.46	4.57	5.64	6.70	8.73	10.7	12.5	16.1	19.3	26.4	32.4	37.4	41.8
	CoO (NiO)	0.63	1.26	1.87	2.48	3.08	3.68	4.85	5.99	7.10	9.25	11.3	16.0	20.3	24.1	27.6

TABLEAU 1.1 :

Echelle de correspondance entre teneur en % poids de phase oxyde supportée et nombre d'atome de métal . nm⁻² pour différentes aires spécifiques du support.

le cadre de l'étude du paramètre pH de la solution de molybdène. Elle est décrite au chapitre 3

1.2.2. MATURATION

La maturation consiste à laisser le support mouillé quelques heures à température ambiante soit en atmosphère humide soit à l'air libre.

1.2.3. LAVAGE

Une partie du support imprégné en lit bouillonnant (étude de l'effet du pH) a été lavée à l'eau distillée (cinq fois - 200 ml). Dans toutes les autres séries d'échantillons, cette étape unitaire n'a pas été utilisée.

1.2.4. SECHAGE

Le séchage se fait à l'étuve à 110° C pendant une nuit.

1.2.5. CALCINATION

La calcination se fait en four tubulaire ou à moufle sous air (calcination oxydante). Les préparations classiques utilisent les conditions suivantes :

- montée en température (environ 2h)
- calcination intermédiaire (350-500° C, 2h)
- calcination finale (500° C, 2h)

La température et la durée de calcination ainsi que le gaz ambiant sont les principaux paramètres de cette étape.

1.2.6. STOCKAGE DES ECHANTILLONS

Le stockage des échantillons prélevés se fait en flacon sous air sans précaution particulière.

1.2.7. MATIERES PREMIERES

Le support utilisé a les caractéristiques suivantes :

- nature : Alumine γ c de grande pureté

- aire spécifique : $246 \text{ m}^2/\text{g}$
- volume poreux total : $0.53 \text{ cm}^3/\text{g}$
- densité vraie (ou structurale) : $3 \text{ g}/\text{cm}^3$
- densité apparente (ou de grain) : $1.16 \text{ g}/\text{cm}^3$
- présentation : extrudés de diamètre 1.2 mm

Ce support est utilisé pour la fabrication des catalyseurs industriels HR 306 et HR 346.

Les autres matières premières utilisées sont le sel de molybdène (heptamolybdate d'ammonium : $(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ MERCK) le sel du promoteur (nitrate de cobalt ou de nickel (PROLABO)), le solvant (H_2O).

HNO_3 et NH_4OH sont utilisés pour la modification du pH car ils ne présentent pas d'interaction majeure avec les solutions de sels ou le support et sont facilement décomposés pendant la calcination.

1.3. NOMENCLATURE DES ECHANTILLONS

Les échantillons seront symbolisés par le symbole des éléments précédé de leur teneur en atome de métal. nm^{-2} de support, et suivi du paramètre variable lorsque qu'il y en a un (exemple : 2.8 Mo-500, 2.8 Mo-600 pour un échantillon ayant 2.8 at. Mo. nm^{-2} calciné à 500 et 600° C).

L'expression des teneurs en atome de métal par nm^{-2} permet de s'affranchir de l'aire spécifique du support. Cependant, les teneurs sont habituellement exprimées en % poids des oxydes MoO_3 , NiO ou CoO. Nous avons donc reporté dans la table 1.1 des échelles de correspondances entre % poids et composition en Atome. nm^{-2} pour différentes aires spécifiques de support rencontrées dans ce travail.

A N N E X E 2
=====

LA SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS

2.1. PRINCIPE

La spectroscopie de photoélectrons utilise le principe de l'émission d'électrons par un matériau soumis à une irradiation électromagnétique. Celle-ci peut être des rayons X (S.P.X.) permettant d'atteindre les électrons des niveaux de coeurs des éléments ou des rayons U.V. permettant d'atteindre les électrons des couches de valences.

Les électrons sont éjectés avec une certaine énergie cinétique E_c qui satisfait en première approximation à la relation :

$$E_{c_x} = h\nu - E_{l_x} \quad (2.1)$$

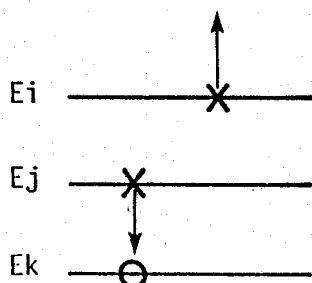
avec :

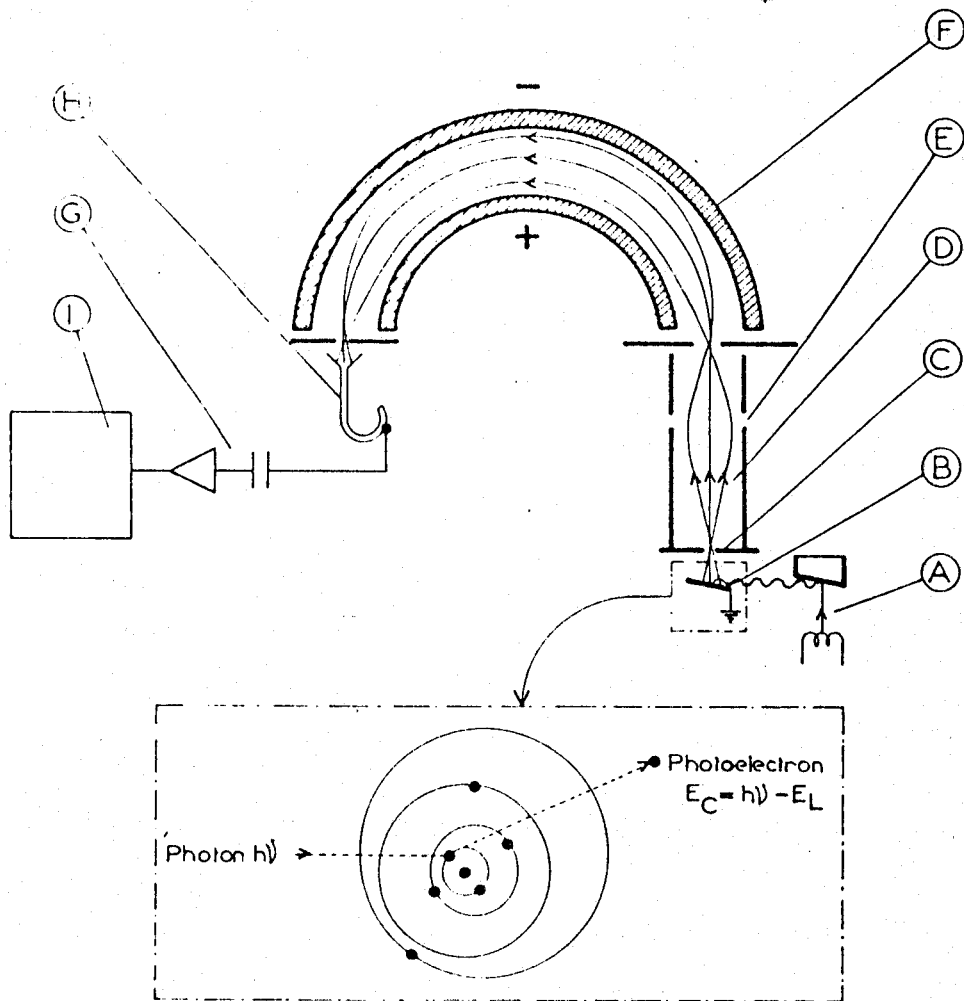
E_{c_x} : énergie cinétique de l'électron provenant de l'élément X

$h\nu$: énergie du photon X ou UV incident

E_{l_x} : énergie de liaison de l'électron d'un niveau électronique pour l'élément X du matériau.

Après éjection du photoélectron, l'un des mécanismes de desexcitation possible est le phénomène Auger qui provoque l'expulsion d'un second électron selon le schéma suivant :





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



FIGURE 2.1

Principe et schéma d'un spectromètre de photoélectrons

L'énergie cinétique de cet électron (appelé électron Auger) est en première approximation :

$$E_{c_x} = E_i - (E_j - E_k) \quad (2.2)$$

avec :

E_k : énergie du niveau du photoélectron X

E_j : énergie du niveau de l'électron de relaxation

E_i : énergie du niveau de l'électron Auger

E_{c_x} est indépendante de la radiation incidente $h\nu$.

La S.P.X. consiste donc à mesurer le spectre en énergie des électrons émis par le matériau étudié.

2.2. APPAREILLAGE

L'appareil utilisé est un A.E.I. de type ES 200B. Il se compose d'une source de Rayons X, d'un analyseur d'énergie, d'un système de détection et d'acquisition et d'un système de pompage. Le schéma de principe est reporté figure 2.1.

2.2.1. LA SOURCE

La source de R.X. utilisée est la raie $K_{\alpha 12}$ de l'aluminium d' $h\nu = 1486.6$ eV. L'appareil ne disposant pas de monochromateur, la largeur à mi-hauteur de la raie excitatrice est de 0.8 eV. La puissance fournie au canon à rayon X est de 300 watts (12 KeV, 25 mA). L'angle d'incidence des photons X et l'angle d'éjection des électrons font chacun 45° par rapport au plan de l'échantillon.

2.2.2. L'ANALYSEUR

L'analyseur est du type dispersif électrostatique hémisphérique, constitué de deux demi-sphères concentriques aux bornes desquelles est appliquée une différence de potentiel variable V .

2.2.3. LE DETECTEUR

Les électrons parvenant à la sortie de l'analyseur sont

ceux ayant l'énergie cinétique choisie. Leur nombre est très faible. Il est amplifié par un multiplicateur d'électrons (channeltron) avant mesure.

L'acquisition peut être soit digitale soit analogique.

2.2.4. LE VIDE

Un vide poussé est nécessaire pour éviter la perte d'énergie des photoélectrons par choc et leur capture par le milieu gazeux ambiant. Celui-ci est de l'ordre de 10^{-7} torr dans la chambre d'analyse de l'appareil.

2.2.5. MISE EN OEUVRE DE L'ECHANTILLON

Les échantillons étudiés se présentent sous forme d'extrudés ou de billes. Après broyage, la poudre obtenue peut être mis en oeuvre par :

- Méthode 1 :

pressage sur un porte échantillon recouvert d'un métal mou, l'indium, assurant d'un bon contact électrique et nécessitant peu d'échantillon. Cette méthode ne permet pas le chauffage de l'échantillon.

- Méthode 2 :

Mis en suspension de la poudre dans un agent mouillant (isopropanol) et vaporisation sur une face plane du porte-échantillon.

- Méthode 3 :

Pressage en pastille ou sur un porte-échantillon en acier creusé d'une cavité.

La méthode 1 a été utilisée systématiquement en S.P.X.

2.3. ANALYSE PAR S.P.X.

2.3.1. ANALYSE QUALITATIVE

La relation 2.1 montre que l'on peut recueillir tous les électrons issus des niveaux dont l'énergie est inférieure à l'énergie incidente $h\nu$. En SPX celle-ci est de l'ordre de 1500 eV permettant

permettant d'atteindre les niveaux de coeur dont l'énergie est caractéristique d'un atome donné. La SPX permet donc l'analyse qualitative de tous les éléments sauf H et He.

Un spectre photoélectronique d'un catalyseur sulfuré $\text{NiMo}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ est reporté figure 2.2. On y observe des pics principaux correspondant à des électrons issus des niveaux énergétiques de tous les éléments constituant l'échantillon. Ces pics peuvent être singulets (O_{1s} , Al_{2s} , Al_{2p} , S_{2p} , C_{1s}) ou doublet ($\text{Mo}_{3d3/2 - 5/2}$), ou accompagnés de pics "satellites" (notamment pour $\text{Co}_{2p1/2}$, $\text{Co}_{2p3/2}$, $\text{Ni}_{2p1/2}$, $\text{Ni}_{2p3/2}$). On observe également des pics d'électrons Auger ayant une énergie cinétique indépendante de l'énergie excitatrice. Enfin, chaque pic est accompagné d'un fond continu croissant représentant les électrons ayant perdu une partie de leur énergie cinétique dans des chocs inélastiques.

Les niveaux électroniques particulièrement étudiés pour les catalyseurs CoMo, NiMo sont :

- le doublet $\text{Mo}_{3d3/2,5/2}$
- $\text{Co}_{2p1/2}$ et/ou $\text{Co}_{2p3/2}$
- $\text{Ni}_{2p1/2}$ et/ou $\text{Ni}_{2p3/2}$
- Al_{2p} et/ou Al_{2s}
- O_{1s}
- C_{1s} (carbone de contamination)

2.3.2. DEPLACEMENT CHIMIQUE

Les niveaux électroniques de coeur d'un élément sont sensibles à l'environnement chimique, au degré d'oxydation, au site cristallographique, de celui-ci. Il en résulte des mesures d'énergie de liaisons déplacées de quelques électrons volts en fonction de ces paramètres donnant accès à l'information sur le degré d'oxydation et l'environnement du cation. On peut ainsi facilement distinguer le métal de son oxyde, de son sulfure et parfois un même cation dans des sites différents. L'identification se fait alors en comparant les énergies de liaisons de l'électron d'un niveau d'un élément avec celles du même niveau du même élément contenu dans un matériau de référence.

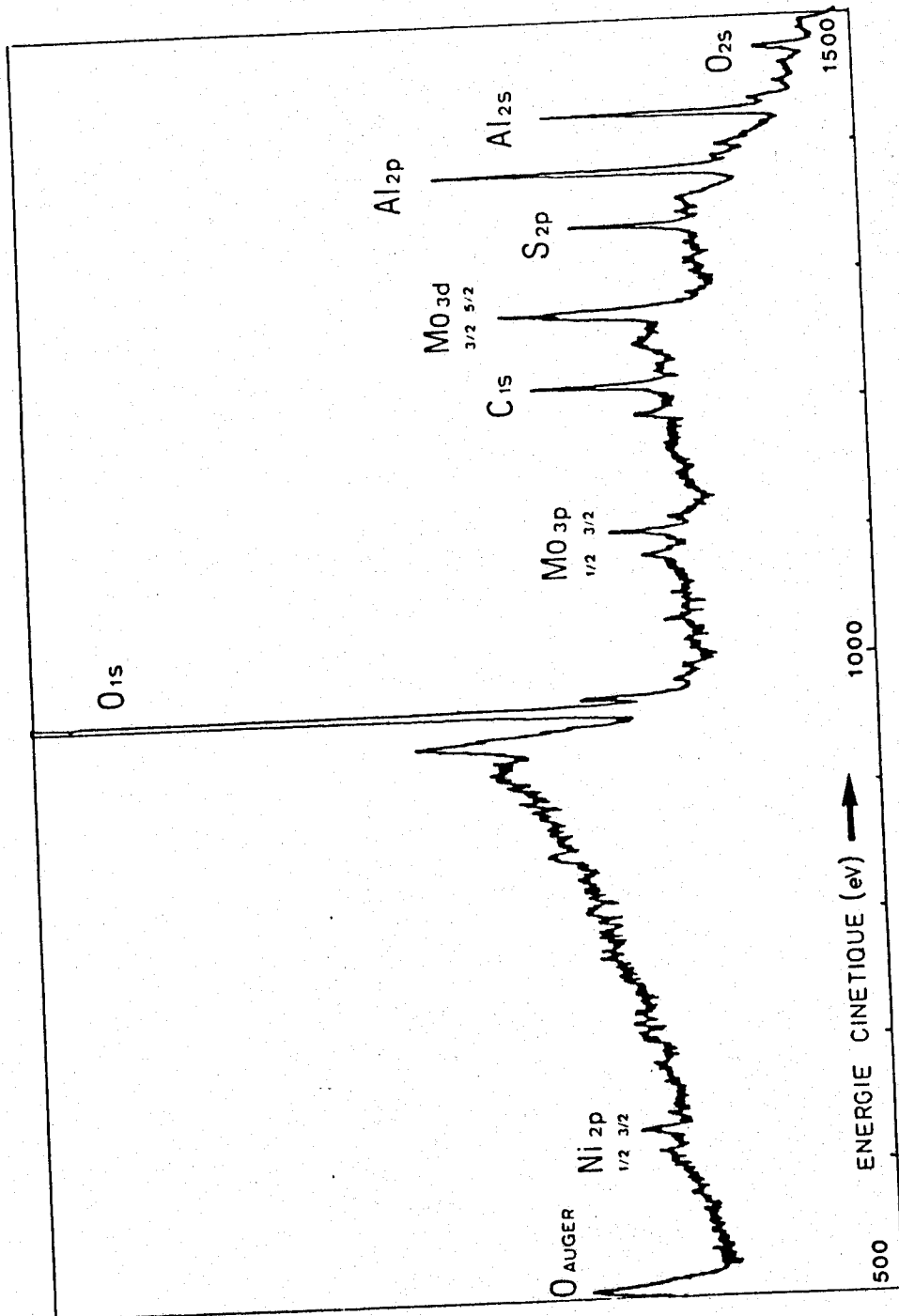


FIGURE 2.2

Spectre photoélectronique dans le domaine des énergies cinétiques 500-1600 eV du catalyseur NiMo/Al₂O₃ sulfure MR346

2.3.3. DETERMINATION DE L'ENERGIE DE LIAISON

La relation 2.1. doit en réalité être complétée par la fonction d'extraction du spectromètre ϕ_{sp} tel que :

$$E_{c_x} = h\nu - E_{l_x} - \phi_{sp} \quad (2.3)$$

La fonction ϕ_{sp} peut être déterminée, à priori, avec un étalon convenable. Cependant, pour des échantillons isolants ou semiconducteurs, cette détermination est moins facile car s'y ajoute le phénomène d'effet de charge peu reproductible. Cet effet est dû aux charges positives créées par le départ des photoélectrons qui dans le cas des isolants ou semiconducteurs sont mal neutralisées. Ces charges électriques superficielles créent à leur tour un potentiel qui ralentit les photoélectrons et donc déplace les pics vers les plus faibles énergies cinétiques.

Cette difficulté est résolue en utilisant un élément de référence interne à l'échantillon subissant le même effet de charge. Cet élément peut être soit une fine couche d'or vaporisée sur l'échantillon (pic $Au_{4f7/2}$ à 84,0 eV), soit le carbone de contamination (pic C_{1s} à 285 eV) soit un élément stable de l'échantillon tel que, dans le cas d'échantillons supportés sur alumine, Al_{2p} à 74.8 eV ou O_{1s} à 531.5 eV (5).

Nous avons essentiellement utilisé la référence Al_{2p} à 74.8 eV car le pic est bien mieux défini que celui du carbone C_{1s} . Ainsi, à partir de l'énergie cinétique du niveau Al_{2p} ($E_{c_{Al}}$) et du niveau de l'élément X (E_{c_x}) à identifier, on peut calculer l'énergie de liaison de cet élément E_{l_x} à l'aide de la relation :

$$E_{l_x} = 74.8 + E_{c_{Al}} - E_{c_x} \quad (2.4)$$

2.3.4. ANALYSE DE SURFACE

Un électron ayant une énergie de 100 à 1500 eV peut parcourir dans un solide une distance moyenne de 0.5 à 5 nm entre deux chocs (libre parcours moyen λ) (6). Cette distance est donc une fonction de l'énergie et du matériau. La probabilité pour qu'un photoélectron émis puisse sortir du solide sans subir de collisions inélastiques

est donc très faible au delà d'une certaine profondeur. La S.P.X. est donc une technique de surface.

2.3.5. ANALYSE QUANTITATIVE

Le nombre de photoélectrons mesurés provenant de la couche de surface du matériau et du niveau $n_l j$ de l'élément X s'écrit :

$$I_X = F \frac{d\sigma_X}{d\Omega} N_X \lambda_X R \Delta\Omega T \quad (2.5)$$

avec :

- F : flux de photons incidents
- $\frac{d\sigma_X}{d\Omega}$: section différentielle de capture ou probabilité d'émission d'un photoélectron.
- N_X : densité de centres émetteurs X (supposée uniforme)
- λ_X : libre parcours moyen du photoélectron
- R : facteur de rugosité
- $\Delta\Omega$: angle solide d'acceptance de l'analyseur
- T : facteur de transmission du spectromètre.

Dans le cas où le matériau est recouvert d'une couche de contamination d'épaisseur moyenne d et de libre parcours moyen λ' on a alors une atténuation de : $e^{-\left[\frac{d}{\lambda' \sin \theta}\right]}$ avec θ angle entre la surface de l'échantillon et la direction d'émission des photoélectrons.

Les valeurs des sections efficaces ont été calculées théoriquement par SCOFIELD (8). Elles peuvent être corrigées d'un facteur d'assymétrie calculé par REILMAN et al. (9).

Le libre parcours moyen λ (E) est souvent exprimé par la relation empirique (10)

$$\lambda(E) = aE^{0.77} \quad (2.6)$$

Quant au facteur de transmission pour notre spectromètre, il s'écrit (5) :

$$T(E) \approx E \quad (2.7)$$

On peut donc réécrire l'intensité I_{nl} avec :

$$I_{nl} = KF \sigma_{nl} E^{1.77} N R \quad (2.8)$$

2.3.6. ANALYSE SEMIQUANTITATIVE

Les facteurs F et R (rugosité) sont difficiles à évaluer dans l'absolu. On se sert donc souvent de rapport d'intensité entre les réponses de deux niveaux de deux éléments A et B du matériau. On a alors :

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{\sigma_A E_A^{1.77} N_A R(E_A)}{\sigma_B E_B^{1.77} N_B R(E_B)} \quad (2.9)$$

avec éventuellement un terme tenant compte de la contamination :

$$e^{-\left[\frac{d_1}{\lambda' (E_A) \cos \theta} \right]} \times e^{+\left[\frac{d_1}{\lambda' (E_B) \cos \theta} \right]}$$

Dans les cas où $E_A \approx E_B$, on peut négliger les facteurs de rugosité et de contamination, ce qui donne :

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{\sigma_A N_A E_A^{1.77}}{\sigma_B N_B E_B^{1.77}} \quad (2.10)$$

En poursuivant les approximations ($E_A \approx E_B$), on obtient la formule simple valable à 10% près :

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{\sigma_A N_A}{\sigma_B N_B} \quad (2.11)$$

2.3.7. ANALYSE SEMIQUANTITATIVE DANS LE CAS DE CATALYSEURS SUPPORTES

Les formules précédentes (2.10 et 2.11) sont établies pour N_A et N_B concentrations de A et B uniforme dans le solide. Ceci

n'est pas le cas d'un catalyseur où une phase est présente à la surface de cristallites d'alumine dont la dimension est de l'ordre de grandeur du libre parcours moyen λ . En effet, l'épaisseur t des cristallites supposés en feuillets est obtenue par la formule :

$$t = 2/\rho \cdot S \quad (2.12)$$

avec :

ρ : masse volumique de l'alumine

S : aire spécifique du support

pour l'alumine utilisée, on a $S = 246 \text{ m}^2/\text{g}$ et $\rho = 3 \text{ g/cm}^3$ d'où : $t = 2.8 \text{ nm}$ pour un libre parcours moyen des électrons (λ) d'environ 1.3 nm (11) dans Al_2O_3 .

Divers modèles ont été proposés (12-14) qui tous se retrouvent à l'aide du modèle plus général de KER KHOF et MOULIJN (15). En considérant que A est l'élément supporté et B un élément du support et en considérant les approximations faites pour l'établissement de la formule 2.13, ce modèle donne (15) :

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{\sigma_A C_A k (1 + e^{-k})}{\sigma_B C_B 2 (1 - e^{-k})} \quad (2.13)$$

avec :

k : t/λ

$\frac{C_A}{C_B}$: rapport atomique massique

Lorsque $t = \lambda$ on peut vérifier que $\frac{k}{2} \frac{1 + e^{-k}}{1 - e^{-k}} = 1$ on obtient alors une formule semblable à la formule (2.11).

La formule écrite sous la forme (2.11), est indépendante de l'aire spécifique du support et donc deux supports d'aire spécifique différentes donneront la même pente. Ceci est illustré figure 2.3a pour deux séries de précurseurs Mo supporté sur $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ avec $S_1 = 100$ et $S_2 = 246 \text{ m}^2/\text{g}$ (3,16-17).

On peut par contre exprimer I_A/I_B en fonction de n_A la densité de A à la surface du support (solution que nous avons employée) sachant que l'on peut écrire (15) :

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{x \rho_B n_A}{(1-x) \rho_A n_B} \quad (2.14)$$

avec :

ρ_A et ρ_B : masse volumique de la phase supportée et du support

n_A et n_B : densité d'éléments A et B en surface

x : teneur en % poids de phase oxyde supportée.

on a ensuite :

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{\sigma_A \rho_B x n_A}{\sigma_B \rho_A (1-x) n_B} \quad (2.15)$$

En traçant $I_A/I_B = f(n_A)$ deux pentes différentes seront obtenues pour deux supports d'aire différente S_1 et S_2 car les teneurs en % poids x sont dépendantes de l'aire spécifique. Ceci est illustré figure 2.3b par les résultats correspondant à la figure 2.3a. Sachant que :

$$n_A = \frac{N}{M_A S} x \frac{x}{1-x} \quad (2.16)$$

avec :

N : nombre d'Avogadro

M_A : masse molaire de l'oxyde supporté

le rapport des pentes est alors simplement S_2/S_1 soit figure 2.3b : 2.46.

Lorsque l'on dispose de deux séries d'échantillons d'aire spécifique différente on peut les comparer en exprimant leur teneur en densité d'élément supporté et en corrigeant le rapport d'intensité SPX par le rapport des aires spécifiques. Si les deux séries ont des répartitions et dispersion de la phase supportée identique dans la zone de teneur étudiée, les deux courbes doivent se superposer.

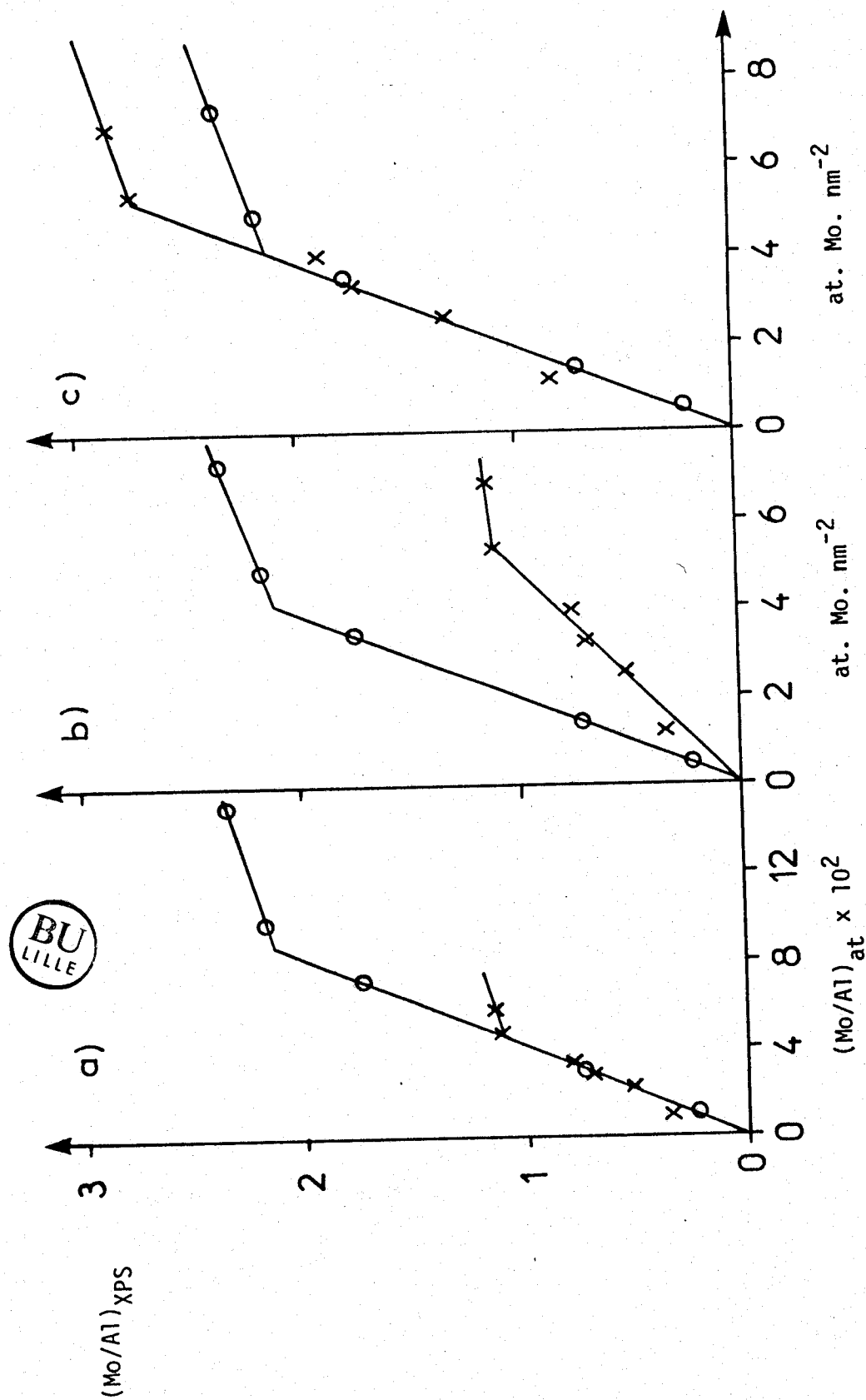


FIGURE 2.3

Variation de la réponse photoélectronique du molybdène pour deux séries d'échantillons d'aire spécifique 246 m²/g (0) et 100 m²/g (X) en fonction de : a) rapport atomique Mo/Al, b) densité atomique de surface, c) densité atomique de surface avec conection de l'effet de l'aire spécifique sur la série 100 m²/g.

C'est le cas figure 2.3c des parties linéaires mais pas des plateaux. On a ainsi sur les deux supports, une répartition en monocouche identique jusqu'à 4 at. Mo. nm⁻². Cette répartition se poursuit jusqu'à 5.2 at. Mo. nm⁻² sur le support de 100 m²/g alors que sur le support de 246 m²/g des agrégats se forment.

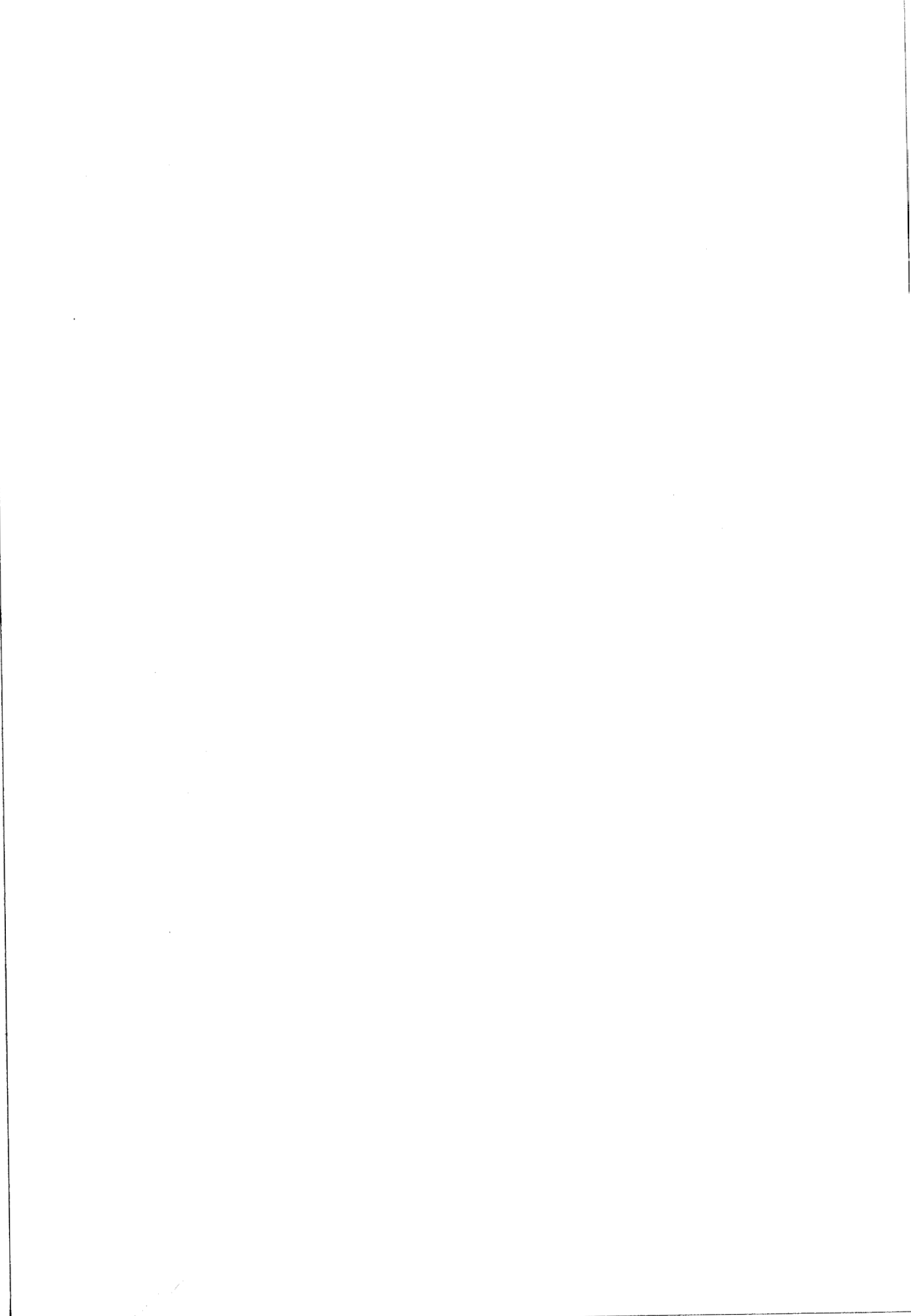
Ces courbes seront donc des courbes de références pour l'étude de la répartition des phases supportées par SPX.

2.3.8. ECHELLES DE REFERENCES SPX

L'analyse de l'environnement chimique se fait par identification par rapport à des composés de référence. Des échelles de répartition des énergies de liaison des éléments Mo, Ni, Co contenu dans divers matériaux et étudiés sur le même spectromètre ont été reportées par GRIMBLLOT (3) pour Co_{2p1/2} et Mo_{3d}, que l'on peut compléter par les résultats de GRANDVALLET (18) sur Co_{2p1/2} et Co_{2p3/2}, et DUFRESNE (16) pour Ni_{2p3/2}, Ni_{2p1/2}.

D'autres informations peuvent être utilisées pour l'identification telles que la forme des spectres ou les rapports d'intensité du pic principal sur le pic satellite. Ceci est particulièrement utile pour les composés de Co (19,20) et Ni (19).

De plus, dans certain cas, les écarts en énergie entre pic principal et pic satellite ou entre divers niveaux peuvent varier selon l'environnement. On a ainsi pour le Cobalt 2p3/2 tétraédrique 5.3 eV et octaédrique 6.2 eV entre le pic principal et le pic satellite (21,22).



A N N E X E 3
=====

LA SPECTROSCOPIE RAMAN

3.1. PRINCIPE

Un milieu matériel éclairé par une lumière monochromatique $h\nu_0$ peut diffuser celle-ci de manière élastique (diffusion Rayleigh, $h\nu_0$) et inélastique (diffusion Raman, $h\nu_1$). Dans ce dernier cas, l'écart en énergie $h\nu_0 - h\nu_1$ représente une modification de l'énergie vibrationnelle interne et/ou rotationnelle de la molécule, dans la mesure où la radiation excitatrice n'est pas suffisamment énergétique pour provoquer des transitions électroniques.

Le décalage en énergie peut être positif (diffusion Raman Anti-Stockes) ou négatif (diffusion Raman Stockes). La diffusion Raman est très peu intense, elle représente une intensité équivalente à 10^{-6} de la radiation incidente et 10^{-3} de la diffusion Rayleigh.

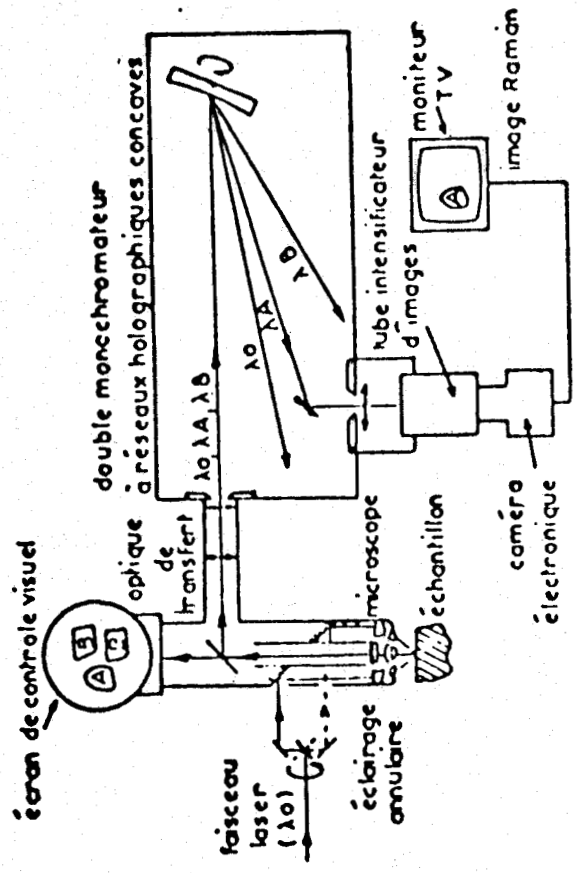
La différence de fréquence entre une raie Raman et la radiation incidente permet d'exprimer l'écart énergétique entre les deux niveaux de vibrations considérés, soit :

$$\Delta E_i = h\nu_i = h c / \lambda_i \quad (3.1)$$

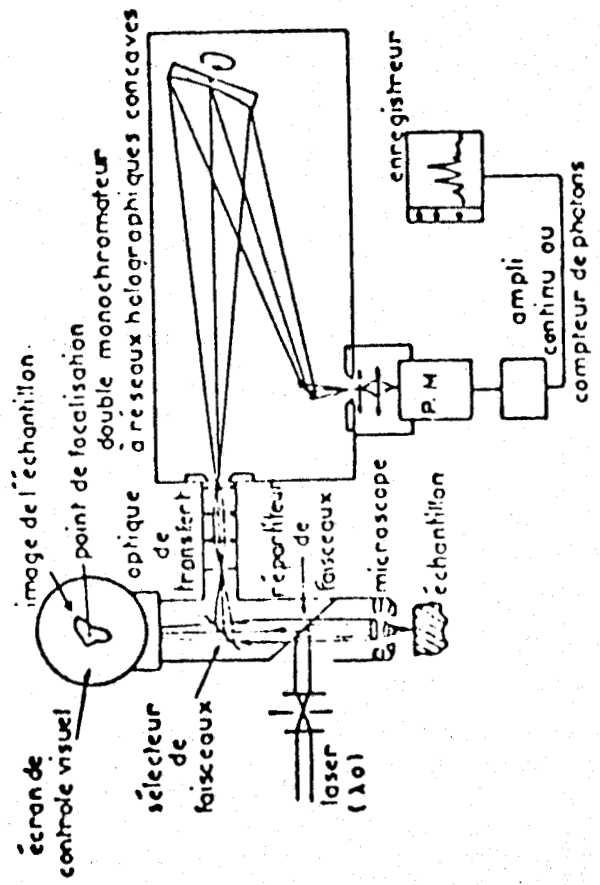
On exprime cet écart énergétique en nombre d'onde

$$\bar{\nu}_i = 1/\lambda_i \quad (3.2)$$

La spectroscopie Raman Laser (SRL) consiste donc à enregistrer le spectre en énergie des photons diffusés.



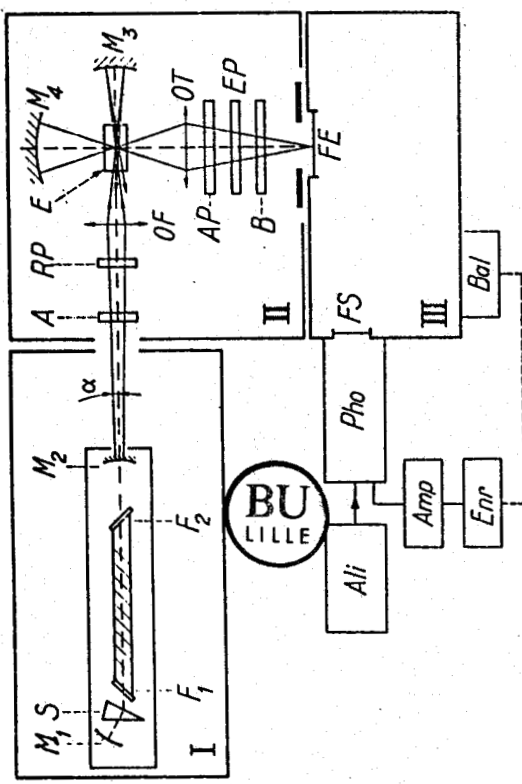
MICROSCOPE RAMAN



MICROSPECTROMÈTRE RAMAN

FIGURE 3.2.

Microsonde RAMAN MOLE, schéma optique des différents modes de fonctionnement.



- A filtre interférentiel
- Al/i alimentation stabilisée
- Amp amplificateur et filtres
- AP analyseur de polarisation
- B filtre à large bande
- Bal mécanisme de balayage
- E échantillon
- Enr enregistreur
- EP correcteur à incidence brewsterienne
- F₁, F₂ fentes à incidence brewsterienne
- FE fente d'entrée
- FS fente de sortie
- M₁, M₂ miroirs de la cavité laser
- M₃ miroir du dispositif de multi-passages
- M₄ réflecteur de lumière diffusée
- OF optique de focalisation
- OT objectif de transfert
- Pho photomultiplicateur
- RP rotateur de polarisation
- S prisme sélecteur de longueur d'onde
- α angle de divergence du faisceau laser (< 1 mrd)

- I source laser
- II platine porte-échantillon
- III monochromateur à réseaux

FIGURE 3.1.
Spectromètre RAMAN-LASER classique.

3.2. APPAREILLAGE

Un spectromètre Raman est composé d'une source lumineuse monochromatique, d'un monochromateur, d'un détecteur (photomultiplicateur) et d'un système d'acquisition. Deux types d'appareil ont été utilisés, un spectromètre classique, le RAMANOR HG2 (JOBIN-YVON) et la microsonde Raman MOLE. Les schémas de principe des deux appareils sont reportés figure 3.1 et 3.2 respectivement.

La radiation lumineuse monochromatique incidente est émise par un laser à Ar^+ à une longueur d'onde de 488 nm (23).

En spectrométrie classique, l'échantillon, en poudre ou en solution contenu dans un tube, est disposé sur une platine porte-échantillon. Il est éclairé par le faisceau préalablement focalisé par une lentille. La lumière diffusée est collectée à 90° par rapport à la radiation laser incidente (fig. 3.1). Dans le cas de la microsonde le faisceau est focalisé sur la surface de l'échantillon (pastille) par l'intermédiaire d'un objectif de microscope optique. La lumière diffusée est reprise par ce même objectif puis est analysée par un double monochromateur à réseau holographique concave. La détection se fait par un photomultiplicateur muni d'un compteur de photons.

La microsonde MOLE peut fonctionner sous différents modes ; image (microscope Raman) ou spectre (microspectromètre Raman) (24). On utilisera l'appareil sous ce dernier mode pour des échantillons fragiles, car l'optique de collection à grande ouverture permet de collecter davantage de lumière diffusée et ainsi d'utiliser une puissance laser faible. (23,25).

3.3. TRAITEMENTS DES ECHANTILLONS

Les échantillons (conservés à l'air) ont été généralement analysés sous air. Il est cependant apparu nécessaire de traiter certains d'entre eux et de les conserver sous atmosphère contrôlée. Pour cela, nous avons utilisé la cellule de traitement décrite par PAYEN et Coll. (25) dont le schéma est reporté figure 3.3.

Deux traitements ont été utilisés :

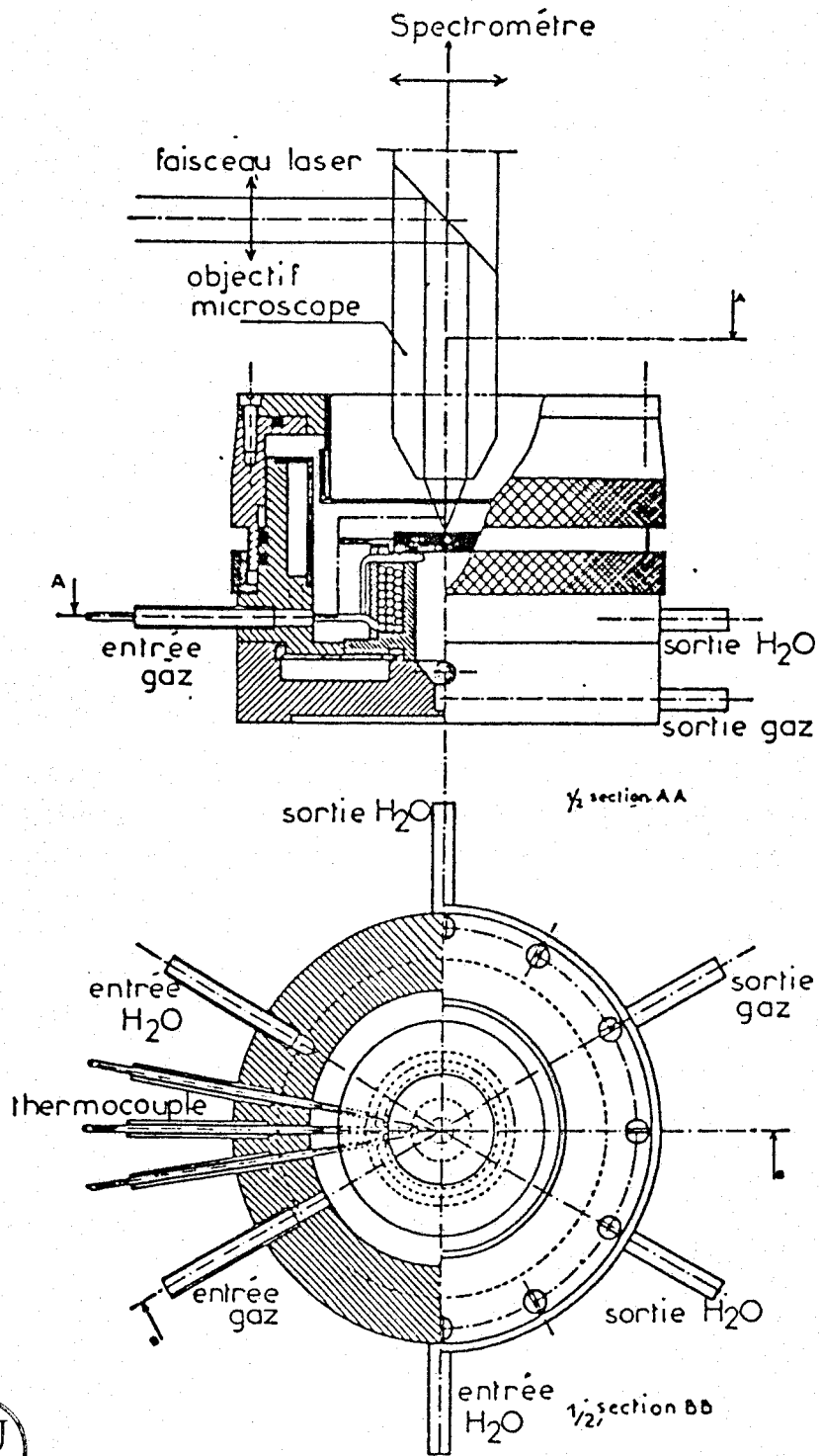


FIGURE 3.3.

Schéma de la cellule de traitement (25).

- Traitement 1 :

calcination sous O_2 , 2 heures à différentes températures

- Traitement 2 :

dégazage sous vide primaire ($\sim 10^{-2}$ torr) à différentes températures.

Des réductions sous H_2 de précurseurs oxydes ont par ailleurs été étudiées par PAYEN à l'aide de cette cellule (23).

3.4 ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE RAMAN

3.4.1. ANALYSE QUALITATIVE

Une molécule donne un spectre Raman lorsque sa polarisabilité α varie pendant la vibration de celle-ci. Si tel est le cas, chaque molécule ayant ses propres modes de vibration-rotation, un spectre caractéristique est obtenu. A partir de composés de référence, les espèces présentes dans ou sur un matériau peuvent être identifiées. Cette analyse n'est cependant pas toujours possible. Dans ce cas, seule une analyse en terme de vibrateurs considérés comme isolés permet de caractériser la nature moléculaire des espèces notamment dans le cas d'espèces supportées.

Le spectre Raman d'un échantillon MoO_3/Al_2O_3 calciné est reproduit figure 3.4. Aucune raie Raman de l'alumine n'est observée dans la zone $150-1500\text{ cm}^{-1}$ étudiée. Les raies et massifs observés sont donc attribués aux composés du molybdène supportés. Par comparaison avec le spectre du MoO_3 il est ainsi aisé d'identifier sur le spectre de la figure 3.4 les raies à 1000, 820, 670, 470, 370, 340, 295, 243, 232, 160 cm^{-1} , attribuables à du MoO_3 libre.

Les bandes restantes (960 cm^{-1} , 850 cm^{-1}) sont ensuite attribuées aux espèces de molybdène en interaction avec le support. Pour identifier ces bandes, nous retiendrons les éléments d'interprétation les plus souvent admis pour les oxydes de molybdène. Ainsi, six domaines de fréquences peuvent être distingués (23,26-28) :

- 1000 à 900 cm^{-1} : domaine des vibrations de valence symétriques et antisymétriques des groupes $Mo-O$, $Mo-O_2$ terminaux.



Mo/ γ Al₂O₃ calciné

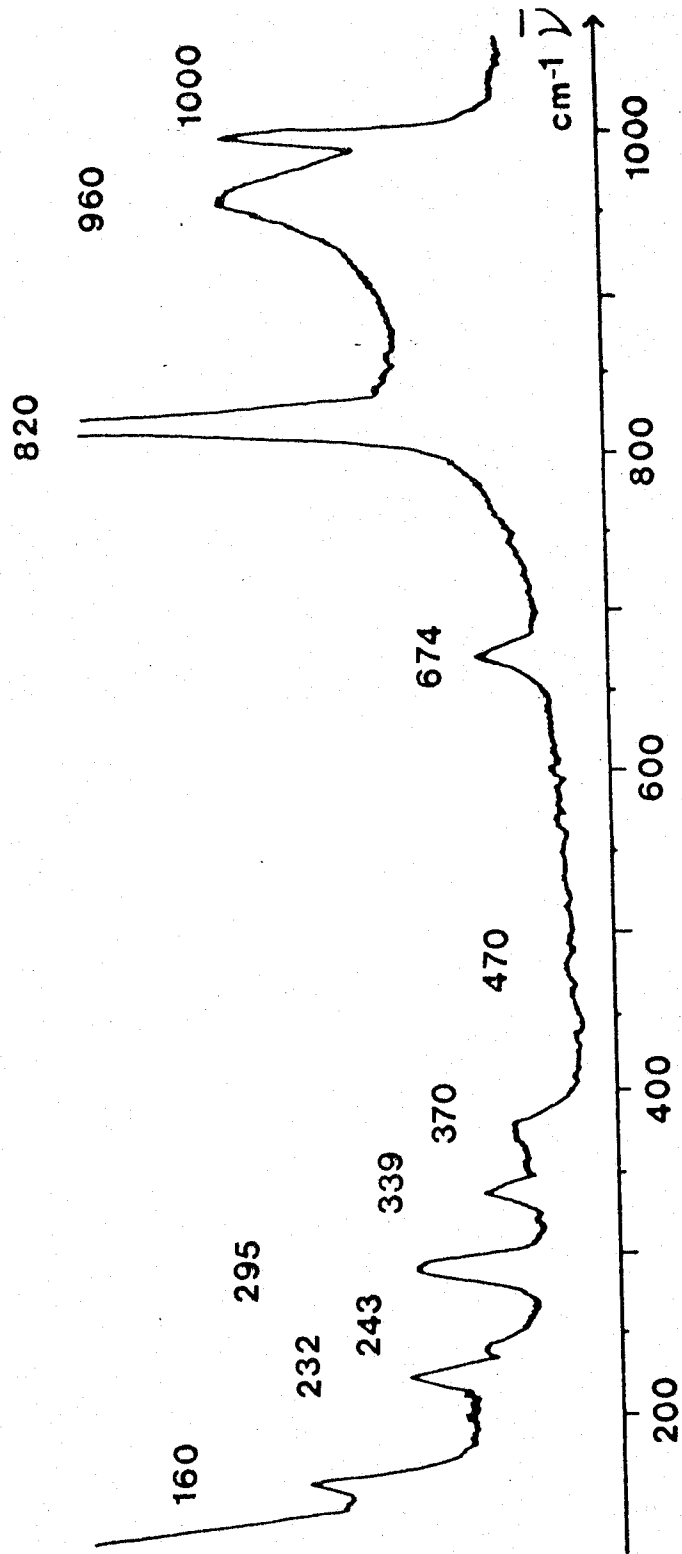


FIGURE 3.4.

Spectre Raman d'un précurseur oxyde MoO₃/Al₂O₃.

- 870 à 700 cm^{-1} : domaine des vibrations de valence symétriques et antisymétriques des ponts Mo-O-Mo de valence VI ou inférieure.

- 730 - 570 cm^{-1} : domaine des vibrations de groupement de type OMo_3 et O_2Mo_2 .

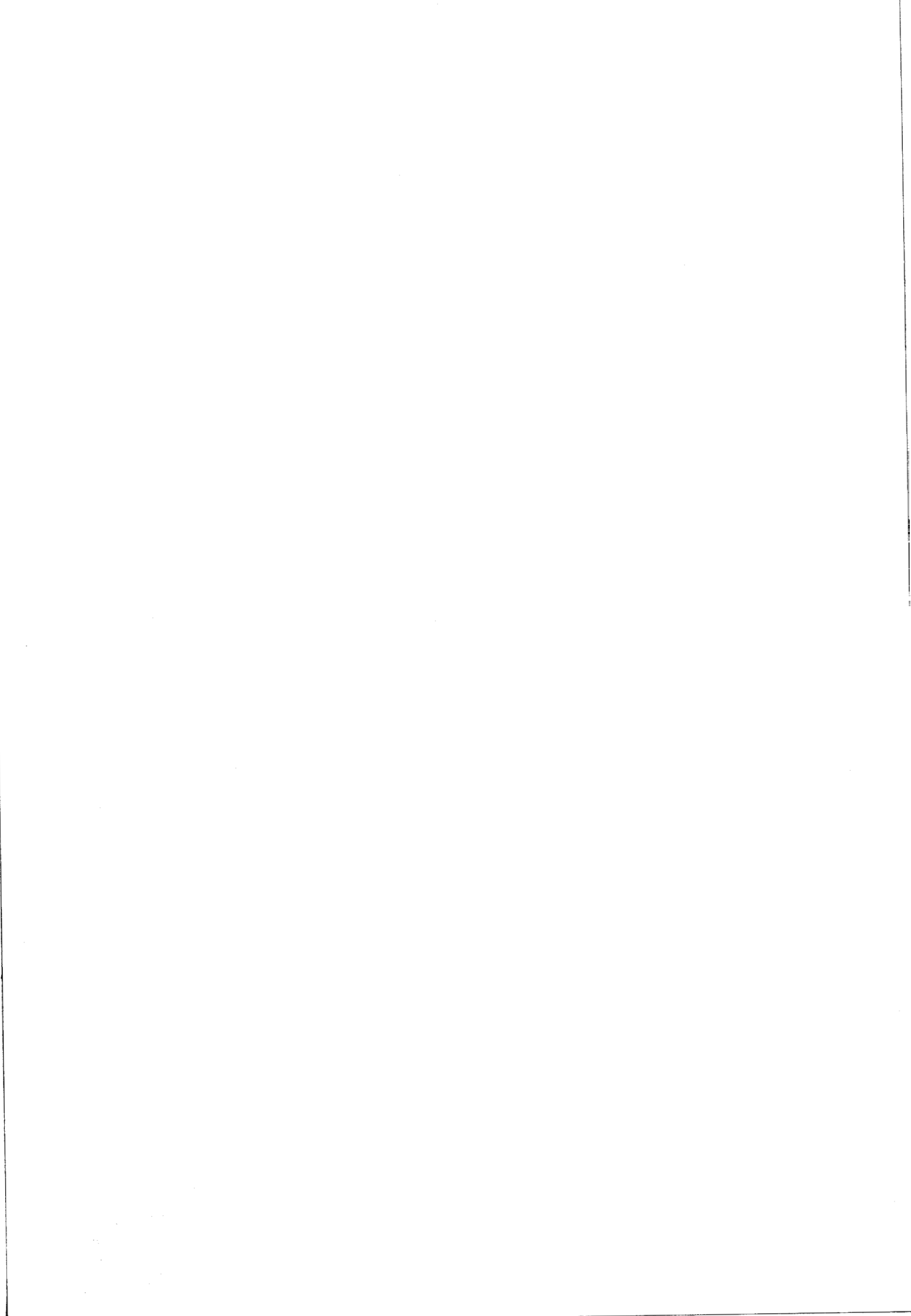
- 380 - 300 cm^{-1} : domaine des vibrations de déformation des groupes Mo-O, Mo-O₂ terminaux.

- vers 200 cm^{-1} : vibration de déformation des ponts Mo-O-Mo.

3.4.2. ANALYSE QUANTITATIVE

La mesure de l'intensité absolue en spectrométrie Raman est difficile car le volume effectivement illuminé est inconnu, particulièrement pour les matériaux partiellement transparents tels que les catalyseurs oxydes.

Une analyse semi-quantitative à l'aide d'un étalon interne est possible à la condition de trouver un composé étalon donnant une raie dans la zone de nombre d'onde étudié qui n'interfère pas avec des raies du composé à analyser. D'autre part, l'ajout de cet étalon ne doit pas perturber l'échantillon ni être perturbé par les traitements que subissent celui-ci. Cette dernière condition n'est jamais satisfaite dans notre cas compte tenu des traitements subit par l'échantillon lors de la préparation.



A N N E X E 4
=====

LA SPECTROSCOPIE D'IONS LENTS RETRODIFFUSES

4.1. PRINCIPE

La spectroscopie d'ions lents rétrodiffusés (SILR ou ISS : Ion Scattering Spectroscopy) fait partie d'un ensemble de techniques d'analyse des matériaux exploitant les conséquences du bombardement de ceux-ci par un faisceau d'ions. La figure 4.1. illustre un certain nombre de ces conséquences.

Une partie des ions incidents I_0^+ subissent une rétrodiffusion sous la forme ionisée I^+ et sous la forme d'atomes excités ou non après neutralisation (I^* et I^0). Les techniques principales qui en résultent sont les spectroscopies d'ions diffusés de faible énergie (SILR, ISS ou LEIS : Low Energy Ion Scattering de 100 à 2000 eV), de moyenne énergie (MEIS de 10 à 100 KeV), de haute énergie (HEIS ou RBS : Rutherford Backscattering, de 1 à 3 MeV).

L'autre partie des ions incidents pénètre dans le matériau et s'y implante ou provoque l'éjection de particules de la surface ($X^{\pm*0}$, $Y^{\pm*0}$, $xy^{\pm*0}$) et a donc pour conséquence l'érosion de la couche de surface du matériau, et des modifications de composition et de structure etc... L'implantation ionique est utilisée industriellement, l'analyse des ions positifs et négatifs émis se fait par spectroscopie de masse (SIMS : Secondary Ion Mass Spectrometry). Le processus d'érosion est utilisé en complément de nombreuses techniques d'analyse de surface (SPX ou XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy, AES : Auger Electron Spectroscopy, SIMS et ISS) dans le but de sonder le matériau en profondeur. Les particules excitées (I^* , X^* , Y^* , XY^* etc...) peuvent se deexciter en émettant des photons $h\nu$ caractéristiques analysés dans la technique

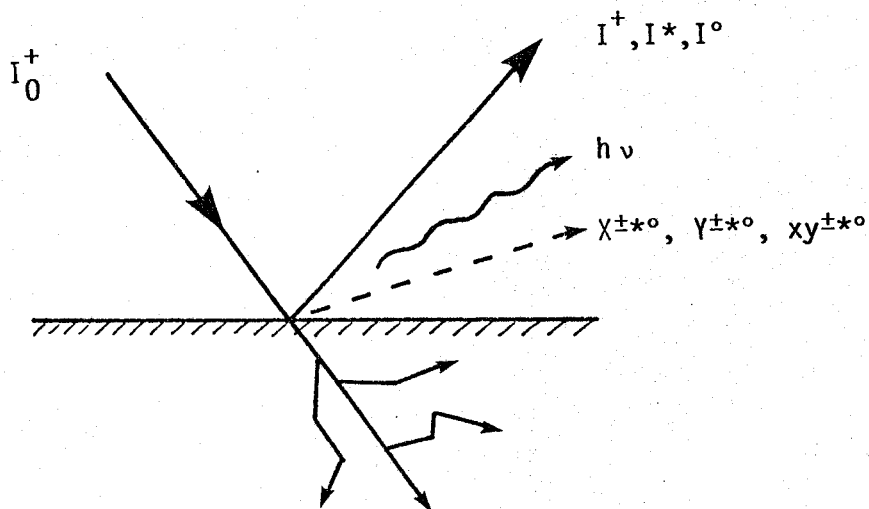
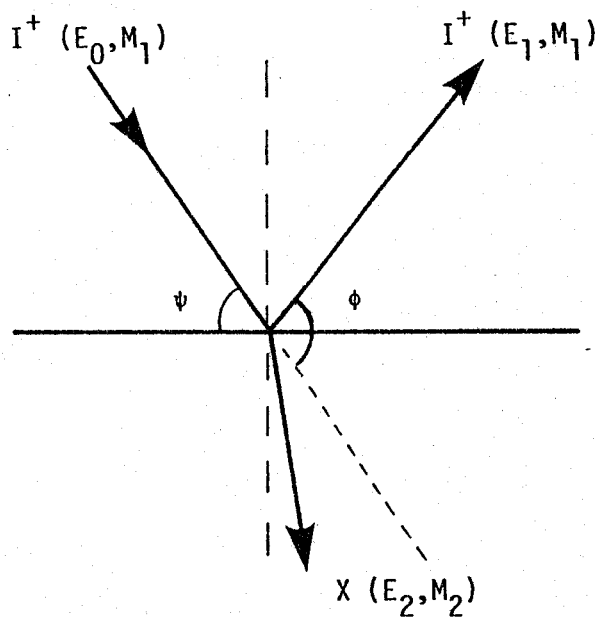


FIGURE 4.1

Schéma illustrant les conséquences de l'impact d'un faisceau d'ions I_0^+ sur un matériau XY



I^+ : ion de masse M_1 d'énergie initiale E_0 , d'énergie finale E_1

X : élément cible de masse M_2 énergie de recul E_2

ϕ : angle de diffusion

ψ : angle d'incidence



FIGURE 4.2

Schéma d'une collision entre I^+ et X dans le repère du laboratoire

BLE (Bombardment Light induced Emission).

La spectroscopie d'ions lents rétrodiffusés utilise des ions d'énergie de 100 à 2000 eV. A ces faibles énergies, l'ion incident est vite diffusé par le noyau masqué par son nuage électronique et en conséquence pénètre peu dans le matériau cible. De plus, des échanges électroniques peuvent intervenir et neutraliser l'ion incident. Ces deux conséquences contribuent à faire de la SILR une technique de surface (on entend ici par surface, la dernière couche atomique). Cette spécificité à la surface ne fut démontrée qu'en 1967 par SMITH (29), qui de plus, montra que pour les ions de gaz rare (He^+ , Ne^+ , Ar^+) la collision ion-élément cible est essentiellement un processus binaire élastique. Dès lors, la SILR est devenue une technique à part entière faisant l'objet de nombreuses revues (30-38).

4.2. LA RETRODIFFUSION

La rétrodiffusion résulte de la collision entre un ion incident I^+ d'énergie E_0 et un élément fixe X du matériau cible. Lors du choc, la particule incidente est déviée de sa trajectoire d'un angle de diffusion ϕ et perd une quantité d'énergie E_2 , transmise à l'élément cible (figure 4.2). L'énergie de l'ion diffusé est alors dans le cas d'une collision binaire élastique :

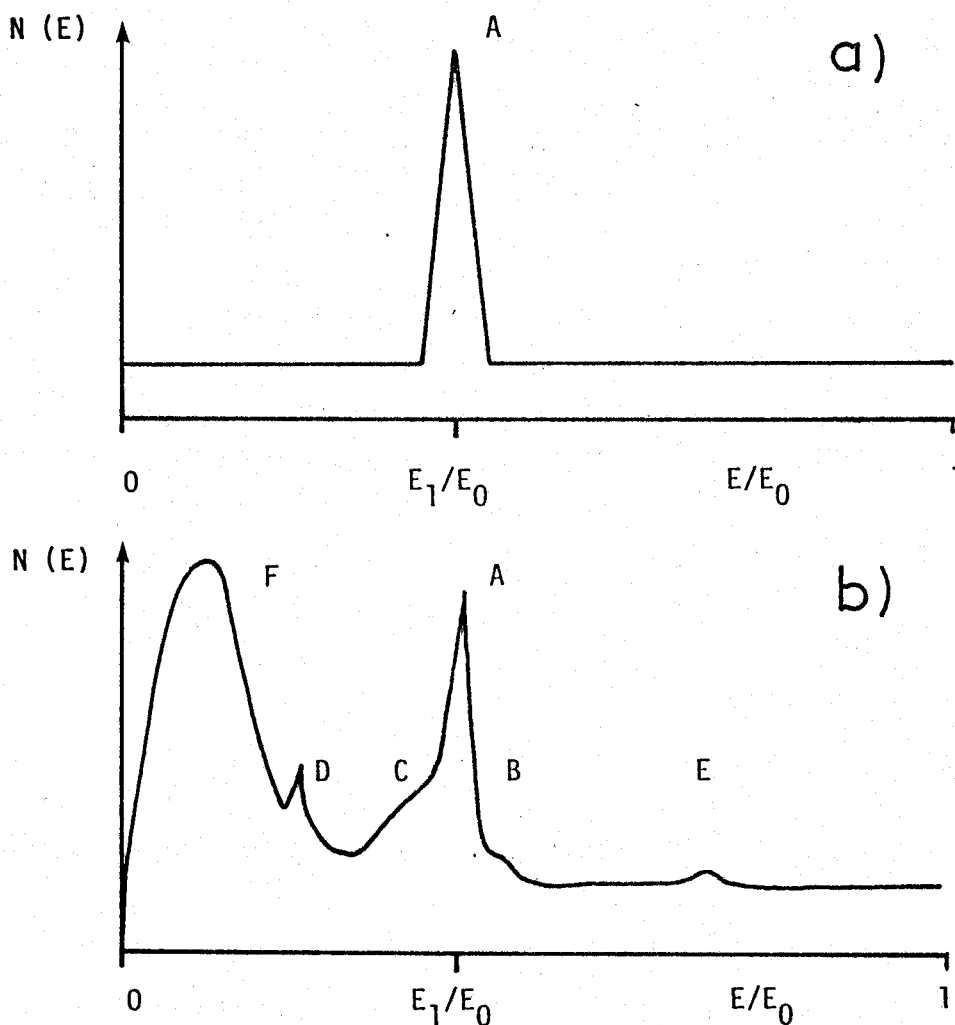
$$E_1 = E_0 - E_2 \quad (4.1)$$

La mesure des spectres en énergie E_1 des ions rétrodiffusés permet une analyse qualitative et quantitative du matériau analysé.

4.2.1. ANALYSE QUALITATIVE

L'énergie finale de l'ion (E_1) peut être calculée en considérant la collision élastique entre deux particules d'une manière classique. On applique alors les lois de la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement. Dans le repère du laboratoire (figure 4.2) celle-ci s'écrit :

$$E_1 = E_0 \left(\frac{1}{1 + A^2} \right) \left[\cos \phi + (A^2 - \sin^2 \phi)^{\frac{1}{2}} \right]^2 \quad (4.2)$$



- A = pic binaire élastique
- B = pic de double diffusion
- C = épaulement inélastique
- D = impureté de l'échantillon
- E = impureté du faisceau incident (I^{++})
- F = pic d'ions secondaires positifs



FIGURE 4.3

Spectre d'ions lents rétrodiffusés (I^+)

d'un matériau X

a) cas idéal

b) cas réel. (Source réf. 35)

avec :

$$A = M_2/M_1 \quad \text{et} \quad A > 1$$

Chaque élément de masse M_2 peut ainsi être détecté et identifié lorsque la masse M_1 de l'ion incident lui est inférieure. En considérant le rapport E_1/E_0 ou facteur cinématique (variant entre 0 et 1) on constate que chaque élément a un facteur cinématique particulier qui n'est fonction que de l'angle de diffusion et de M_1 . La table des facteurs cinématiques des éléments pour l'ion ${}^4\text{He}^+$ et $\phi = 120^\circ$ est reportée annexe 6.

La figure 4.3a représente le cas idéal d'un spectre de rétrodiffusion du matériau M_2 , montrant le pic (A) de la collision binaire élastique. En changeant d'ion (donc de masse M_1), on déplace le pic A. La figure 4.4 illustre ce déplacement et montre qu'en augmentant la masse de l'ion incident on augmente la résolution en masse des éléments lourds mais on perd la possibilité de détecter un certain nombre d'éléments légers. La position du pic A dépend également de l'angle de diffusion utilisé. La figure 4.5 illustre l'effet du changement de cet angle sur la résolution en masse. (Il faut noter que la diffusion se fait dans l'espace et que l'angle de diffusion est défini par la position du détecteur par rapport à la source d'ions). On constate figure 4.5 que la résolution en masse augmente lorsque l'on augmente l'angle de diffusion.

La figure 4.3b représente le spectre de rétrodiffusion réellement obtenu pour le matériau M_2 . Le pic A de la collision binaire élastique est accompagné d'un certain nombre d'autres composantes. Le pic B est dû à une collision multiple élastique dont un schéma est reproduit figure 4.6. Ce type de collision apparaît essentiellement pour des angles d'incidence ψ faible. L'épaule C représente les ions ayant subi une collision binaire ou multiple inélastique. Cet épaule est très sensible à l'énergie de l'ion incident et augmente avec celle-ci (ceci est lié à la probabilité de neutralisation de ces ions). Le bilan énergétique s'écrit dans ce cas :

$$E_0 = E_1 + E_2 + Q \quad (4.3)$$

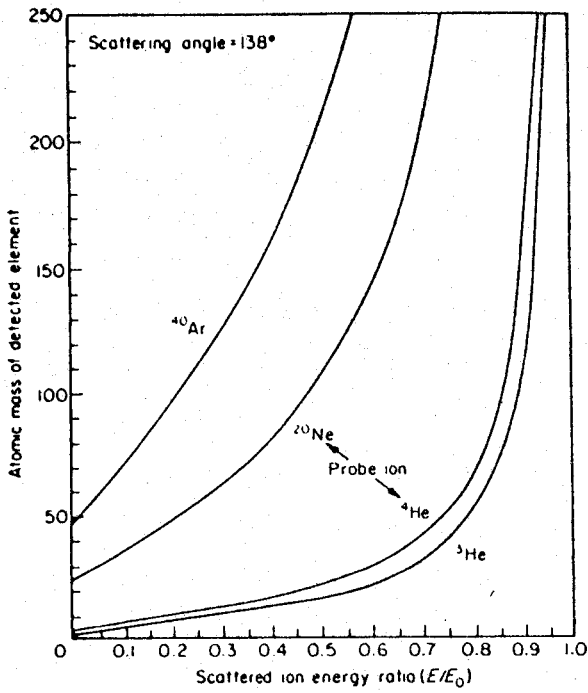


FIGURE 4.4

Variation du facteur cinématique en fonction de la masse de l'élément détecté pour différents ions incidents (Source : réf. 35)

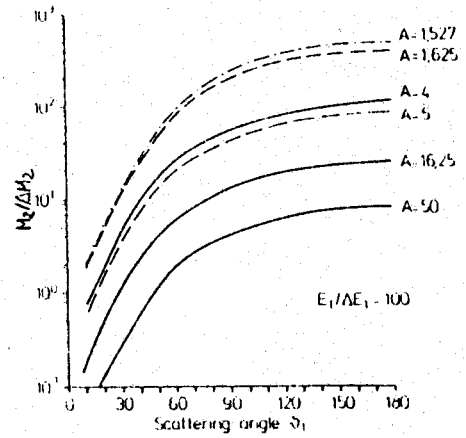


FIGURE 4.5

Variation de la résolution en masse ($M_2/\Delta M_2$) en fonction de l'angle de diffusion ($\theta_1 = \phi$) dans le repère du laboratoire. ($A = M_2/M_1$) (Source : réf. 34)

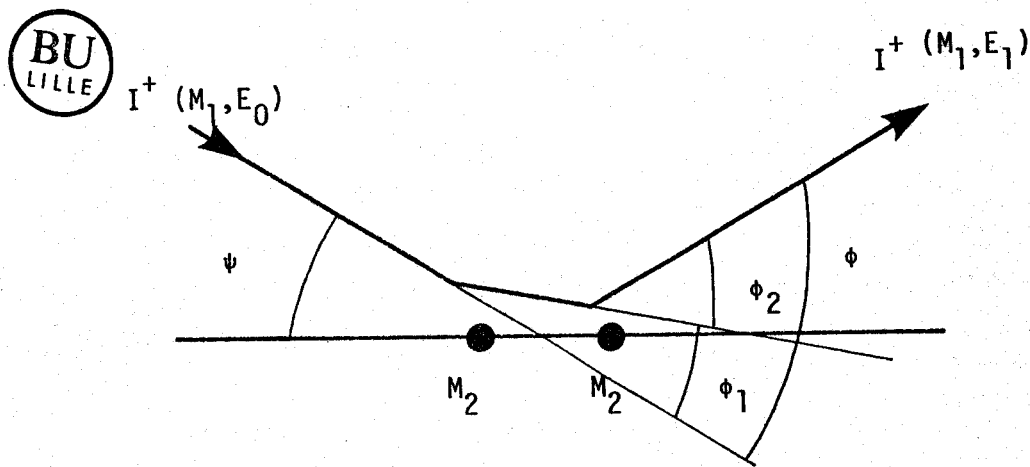


FIGURE 4.6

Schéma d'une double collision binaire élastique

avec Q pertes d'énergie inélastique par excitation électronique. Celles-ci varient essentiellement en fonction de l'énergie, de l'ion, de l'élément cible etc... et provoquent l'élargissement des pics. Dans certains cas, des pertes d'énergie discrète peuvent intervenir. On observe alors un pic principal décalé par rapport à sa position théorique ou des pics doubles l'un purement binaire élastique, l'autre ayant subi une perte discrète d'une certaine énergie (39-41). Jusqu'à présent, aucune information chimique n'a pu être retirée de tels phénomènes.

Les pics D et E de la figure 4.3b sont dus à des impuretés, soit du matériau (D) (ici $M_D < M_2$), soit du faisceau d'ion incident (I^{++}) (E). Enfin, le pic F est dû aux ions positifs secondaires arrachés du matériau. La présence de ce pic peut être réduite en bombardant l'échantillon avec un flux d'électrons lents qui neutralise en partie les ions secondaires positifs de faible énergie sans perturber le phénomène d'érosion ni la rétrodiffusion des ions de gaz rare. Néanmoins, la présence du pic F limite les possibilités de détection des éléments légers.

4.2.2. ANALYSE QUANTITATIVE

Le nombre d'ions de masse M_1 détecté après rétrodiffusion sur un matériau composé d'éléments X de masse M_2 s'écrit en fonction du nombre d'ions incidents I_0^+ d'énergie E_0 et des angles ϕ et ψ selon la formule classique :

$$I_X^+ = I_0^+ \frac{d\sigma_X}{d\Omega} N_X'' R \Delta\Omega T \quad (4.4)$$

avec :

- $\frac{d\sigma_X}{d\Omega}$: section différentielle de diffusion de l'élément X pour l'énergie E_0 et l'angle ϕ
- $\Delta\Omega$: angle solide de collection des ions de l'analyseur
- T : facteur de transmission du spectromètre
- R : facteur de rugosité
- N_X'' : densité d'éléments X détectés dans les conditions données.

Cette dernière quantité doit en fait être précisée car le nombre d'éléments X détectés n'est pas le nombre d'éléments X "vus" (N_X^v) c'est-à-dire ayant subi une collision, car une partie des ions rétrodiffusés sont neutralisés et donc non détectés. On définit alors une probabilité de survie de l'ion P_X (ou la probabilité de neutralisation $(1-P_X)$) et l'on écrit la densité d'éléments X détectés :

$$N_X^d = P_X N_X^v \quad (4.5)$$

De plus, un élément X ne peut être observé que si un ion parvient jusqu'à lui et qu'il puisse ensuite atteindre l'analyseur (c'est-à-dire ressortir du solide). On introduit donc d'une manière générale un facteur d'écran géométrique G_X et on écrit alors la densité d'éléments X détectés en fonction de la densité réelle d'éléments X en surface (N_X) :

$$N_X^d = P_X G_X N_X \quad (4.6)$$

Les facteurs P_X et G_X étant difficiles à séparer expérimentalement, on peut appeler le facteur $P_X \cdot G_X$ facteur d'écran global (41).

Dans le cas d'une surface propre d'un matériau X et d'une sensibilité à la seule couche de surface, N_X est la densité de surface et $G_X = 1$. Si cette surface est recouverte d'un élément adsorbé alors $G_X < 1$. Si, d'autre part, la sensibilité atteint plusieurs couches atomiques, N_X est alors une densité volumique et $G_X \neq 1$. Dans le cas de matériaux multiéléments, chaque élément a un facteur d'écran géométrique l'un lié à la présence des autres éléments.

Dans l'expression 4.4, les quantités σ , P , G , sont mal connues voire inconnues et rendent difficile (voire impossible) l'exploitation quantitative de la SILR. Ce sont cependant ces trois quantités qui font de la SILR une technique de surface.

4.2.3. ANALYSE DE SURFACE

4.2.3.1. Section de diffusion

L'application de la théorie classique de la collision entre deux particules permet le calcul des sections de diffusion en

première approximation pour un potentiel interatomique choisi. Celui-ci est souvent un potentiel de Coulomb modulé par une fonction d'écran dont la plus utilisée est l'approximation de MOLIERE de la fonction d'écran de THOMAS-FERMI (potentiel TFM). Le calcul des sections de diffusion est exposé en annexe 5. Ne disposant pas dans la littérature des valeurs de ces sections de diffusion pour nos conditions expérimentales (${}^4\text{He}^+$, $\phi = 120^\circ$ imposé par la construction de l'appareil, différents E_0) et les éléments étudiés, nous avons calculé numériquement ces valeurs en utilisant un potentiel de TFM. Les valeurs obtenues pour les éléments du tableau périodique à 500, 1000, 1500, 2000 eV sont reportées table 1 annexe 6, et les valeurs obtenues pour les éléments O, Al, Ni, Co, Mo, W, S en fonction de E_0 entre 300 et 2000 eV sont reportées table 2 annexe 6.

Les effets respectifs de l'énergie de l'ion incident et de l'angle de diffusion sur la section de diffusion sont illustrés figure 4.7 et 4.8 pour une collision ${}^4\text{He}^+ \longrightarrow 0$. Ces figures illustrent la très forte dépendance de σ en fonction de E_0 et ϕ . Cette dépendance diffère en fonction de l'élément cible pour un ion incident donné.

4.2.3.2. Probabilité de survie

Un ion de faible énergie interagit fortement avec le nuage électronique de l'élément ou/et du solide cible. Au cours de la collision des pertes d'énergie (contribution inélastique) et même un échange d'électron entre le solide et l'ion peuvent avoir lieu. Ce dernier cas conduit à la neutralisation de l'ion dans un état fondamental ou excité qui sera rétrodiffusé mais non détecté (ce processus s'applique également aux ions secondaires arrachés du matériau). On définit alors une zone de neutralisation englobant le solide et une couche de surface (figure 4.9).

Les deux processus possibles les plus souvent invoqués sont la neutralisation de type Auger et la neutralisation (ou ionisation) par résonance (42-43). Ces phénomènes sont illustrés dans un diagramme d'énergie figure 4.10.

Dans la neutralisation par résonance, un électron passe par effet tunnel d'un niveau occupé du solide (ou élément) cible

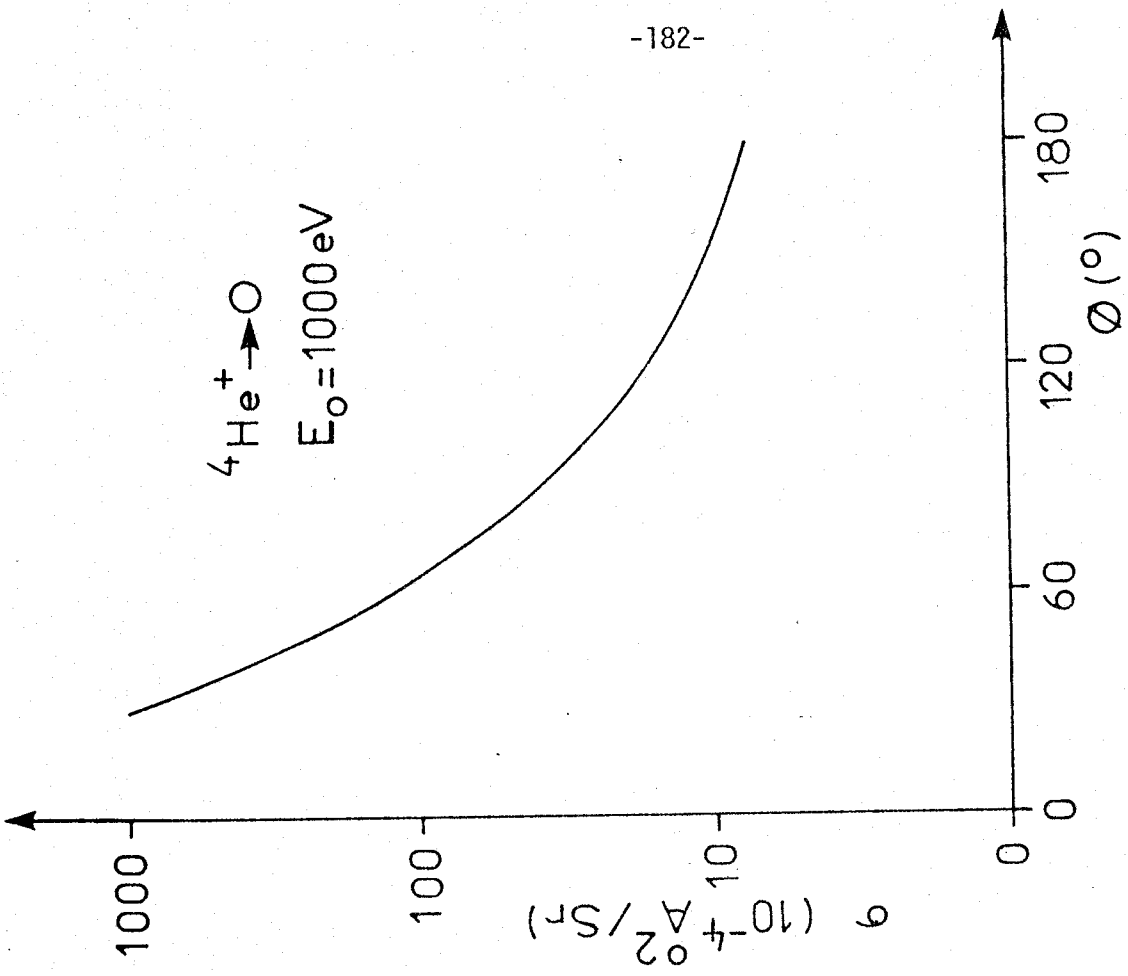
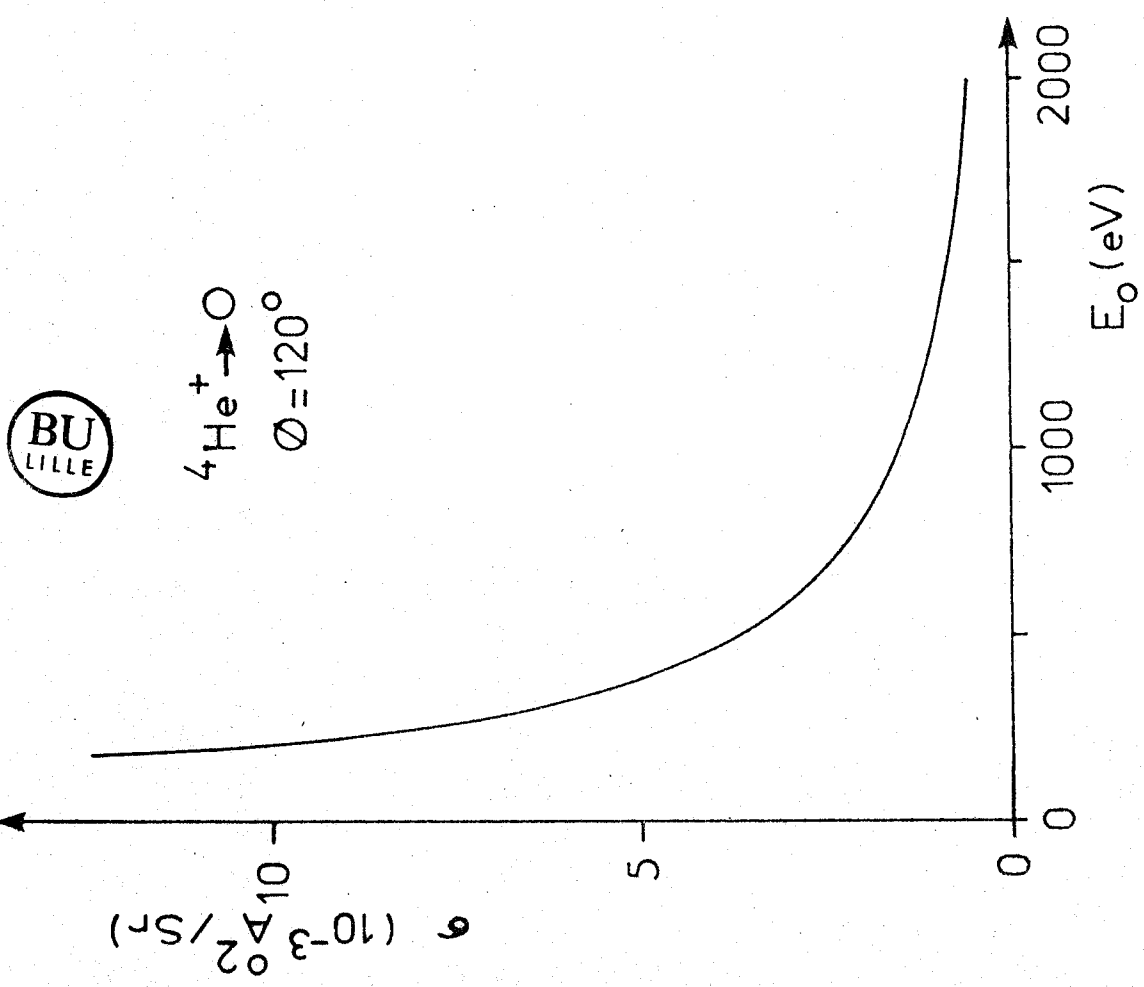


FIGURE 4.8

Variation de la section de diffusion en fonction de l'angle de diffusion (d'après l'annexe 5)



${}^4\text{He}^+ \rightarrow \text{O}$
 $\varnothing = 120^\circ$

FIGURE 4.7

Variation de la section de diffusion en fonction de l'énergie de l'ion incident (d'après l'annexe 5)

vers un niveau excité de même énergie de l'ion. Le processus inverse existe également conduisant à l'ionisation d'une particule neutre.

Dans la neutralisation de type Auger, deux électrons sont impliqués. Un électron d'un niveau du solide (ou élément) cible traverse la barrière de potentiel pour atteindre le niveau fondamental de l'ion cédant son énergie à un électron du solide qui peut éventuellement s'échapper de celui-ci.

Il faut remarquer que le phénomène de résonance fait apparaître des structures oscillantes d'amplitudes importantes sur un fond de neutralisation Auger dans le diagramme intensité en fonction de l'énergie incidente tel que celui reporté figure 4.11 dans le cas de $\text{He}^+ \longrightarrow \text{Ga}$ (44-45). L'énergie de l'ion incident joue donc un rôle important dans le processus de neutralisation.

Une approche plus complète nécessite en réalité une décomposition de la collision en trois parties : la trajectoire avant collision et après collision dans la zone de neutralisation et le choc proprement dit. Pendant le trajet avant et après collision, la neutralisation s'opère par phénomène Auger essentiellement sauf cas particulier répondant aux conditions de résonance. Par contre, lors du choc d'autres phénomènes peuvent intervenir dont des effets de pertes d'énergie discrète et de "neutralisation collisionnelle" (46).

La nature globale du processus de neutralisation est donc complexe car fonction de nombreux paramètres tels que la nature de l'ion, des éléments cibles, du matériau cible, de l'énergie etc... Cependant, le processus de neutralisation de type Auger se révèle être souvent le principal phénomène. Il est donc souvent évoqué dans la littérature en vue d'une exploitation qualitative voire quantitative.

En effet, la probabilité de survie dans ce cas s'écrit simplement :

$$P = k \exp(-V_c/V_h) \quad (4.7)$$

avec :

- V_h : composante de la vitesse de l'ion diffusé normale à la surface

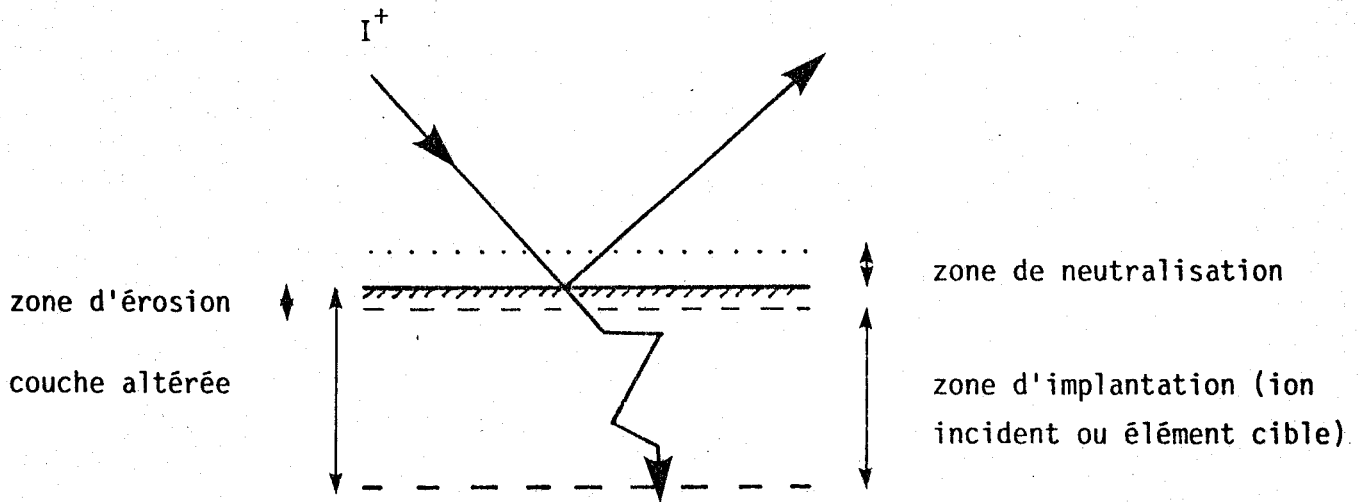


Figure 4.9

Définition des différentes zones d'un matériau

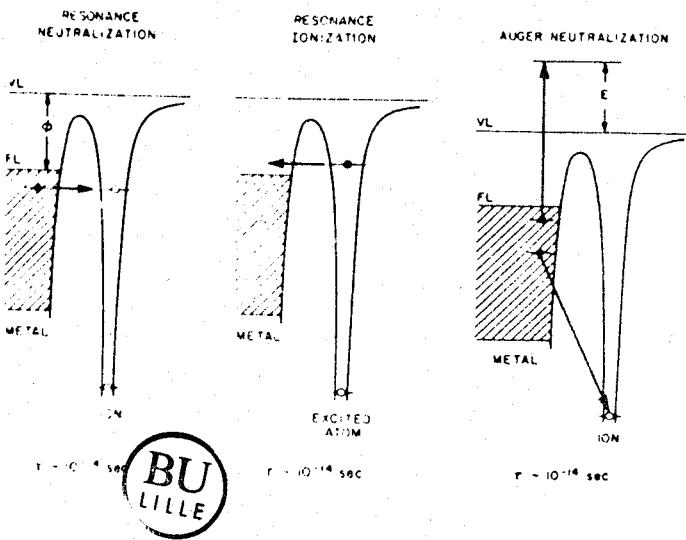


FIGURE 4.10

Diagramme d'énergie des processus de neutralisation par résonance et par effet Auger lors d'une collision ion-métal
(Source : réf. 43)

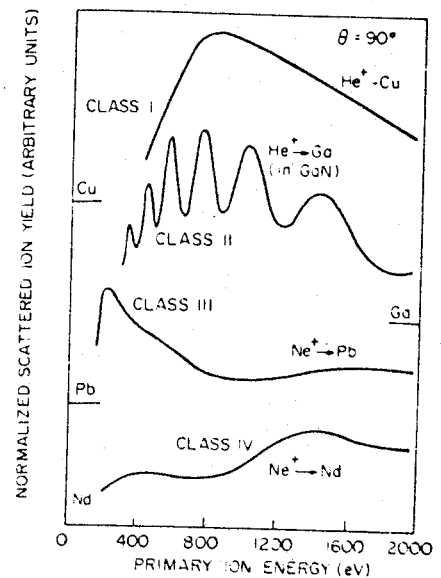


FIGURE 4.11

Différentes classes de matériau, distinguées par la forme du spectre en fonction de l'énergie de l'ion incident
(Source : réf. 45)

- V_c : paramètre caractéristique du processus de collision ayant la dimension d'une vitesse
- k : constante caractéristique de l'élément.

Si l'on prend en compte les deux parties de la trajectoire, on a :

$$P = k \exp (-V_c / (1/V_{o\perp} + 1/V_{\perp})) \quad (4.8)$$

avec

$V_{o\perp}$: composante de la vitesse de l'ion incident normale à la surface.

Cette équation qui est une fonction de la vitesse de l'ion, donc une fonction du temps de séjour de l'ion dans la zone de neutralisation, montre bien que plus le temps de séjour sera court, plus la probabilité de survie sera grande. Ceci est le cas des ions diffusés par les éléments cibles de surface. Lorsque l'on augmente l'énergie (donc la vitesse) de l'ion incident, les collisions multiples et inélastiques apparaissent jusqu'à être prédominante à très haute énergie.

Le processus de neutralisation contribue donc à faire de la SILR une technique de surface. Cependant, c'est un obstacle à l'exploitation quantitative et semi-quantitative de cette technique. En effet, dans le cas d'un processus de type Auger, deux constantes interviennent (V_c et k) qu'il est difficile de déterminer expérimentalement.

4.2.3.3. Effet géométrique d'écran

Chaque élément cible constitue un obstacle à la pénétration du flux d'ions incidents. Il existe donc derrière chacun d'eux une zone appelée cône d'ombrage définie par l'enveloppe des trajectoires des ions diffusés. Tout élément se trouvant dans ce cône n'est pas vu par le faisceau incident. Le calcul d'un cône d'ombrage peut se faire au cours du calcul des sections de diffusion (annexe 5) ou en utilisant des formules empiriques (48).

Des exemples de cônes d'ombrage calculés annexe 5 sont donnés figure 4.12a et 4.12b. La figure 4.12a illustre l'effet de l'énergie

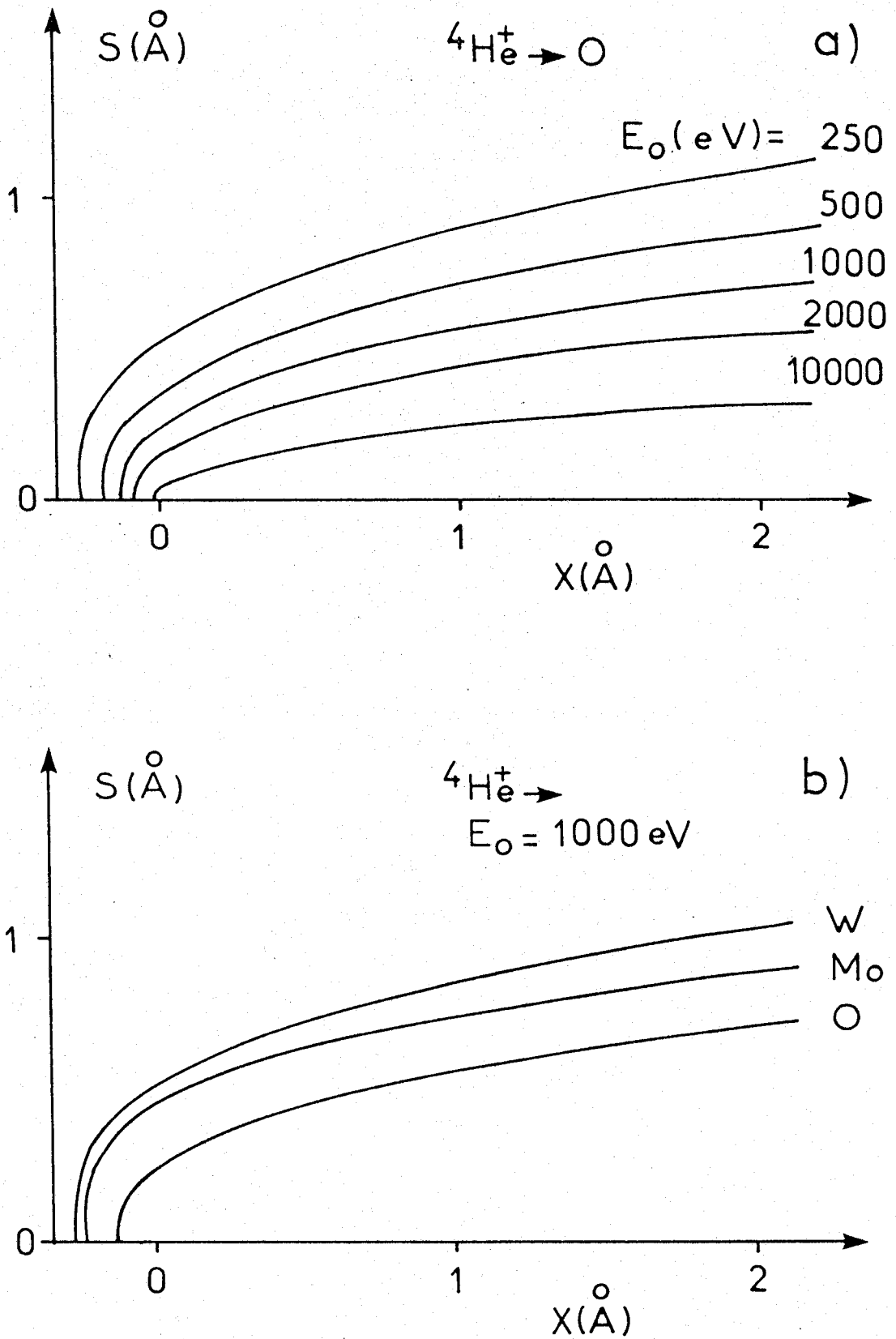


FIGURE 4.12

Cône d'ombre pour des collisions (dans la direction de X) de ${}^4\text{He}^+$ avec a) l'oxygène à différentes énergies, b) les éléments O, Mo, W à 1000 eV (d'après l'annexe 5).

de l'ion incident ${}^4\text{He}^+$ sur le cône d'ombrage créé par un atome d'oxygène et la figure 4.12b illustre l'effet de la masse de l'élément cible sur la largeur du cône d'ombrage pour ${}^4\text{He}^+$ à 1000 eV.

Dans un solide, on peut en réalité définir deux types de cône ; le cône d'ombrage précédemment décrit et le cône de blocage résultant du masquage des ions rétrodiffusés d'un élément intérieur au solide vis à vis de l'analyseur. Ceci est illustré figure 4.13. Il est donc plus difficile de détecter des ions provenant de l'intérieur du solide que de l'extérieur (la surface). De plus, on comprend que plus l'énergie de l'ion est élevée, plus les cônes sont petits (fig. 4.12a) et donc un plus grand nombre d'ions provenant des couches internes du solide sont détectés. Cet effet va dans le même sens que la probabilité de survie accroissant la sensibilité de surface de la rétrodiffusion des ions de faible énergie.

Les phénomènes de masquage (ombrage ou blocage) ne sont pas quantifiables à l'heure actuelle car ils dépendent de la structure du solide, de sa surface et des éléments impliqués. Ainsi, Mc CUNE (41) a pu mettre en évidence sur certains oxydes des effets d'écran qui semblent dépendre de la taille du cation. Néanmoins, il est difficile de séparer la contribution de l'effet géométrique d'écran, de l'effet de la probabilité de neutralisation que l'on regroupe sous le terme effet global d'écran (Shielding effect (41)).

Les effets géométriques d'écran sont cependant étudiés et utilisés dans deux cas particuliers : l'étude cristallographique de la surface et l'étude de la chimisorption de molécule, ceci toujours avec des monocristaux. En effet, en exploitant l'effet géométrique d'écran de la première couche atomique d'un monocristal sur les autres couches du solide, des informations sur la structure de la surface (reconstruction par exemple) et même du matériau (plus précisément en MEIS et HEIS) peuvent être obtenues (38,49-50). Les paramètres sont alors l'angle d'incidence, l'énergie et la répartition spatiale des ions rétrodiffusés.

Dans le cas de molécules adsorbées, celles-ci cachent en partie des éléments du matériau. L'intensité du signal provenant

de l'élément X du matériau est alors :

$$I_X^+ = I_0^+ \sigma_X P_X (N_X - \alpha_A \Sigma_A N_A) \Delta \Omega T_X \quad (4.11)$$

avec Σ_A section de diffusion totale de l'adsorbat A et α_A un facteur d'écran prenant en compte l'effet géométrique et la probabilité de neutralisation. Des études de répartition de molécule chimisorbée à la surface de monocristaux métalliques sont déjà entreprises (37-38, 41, 49-50) et comparées aux résultats obtenus en LEED (Low Energy Electron Diffraction).

4.3. L'IMPLANTATION ET SES CONSEQUENCES

Les ions non rétrodiffusés pénètrent dans le matériau, c'est l'implantation dont les conséquences sont: le décapage de la couche de surface par expulsion des éléments qui la constitue, des modifications physiques (Topographique, cristallographique) et chimiques (concentration, réduction). Ces phénomènes sont fortement dépendant de la nature du matériau cible (métal, semi-conducteur, oxyde, chlorure etc...) aussi n'aborderons-nous que les aspects généraux de ceux-ci.

4.3.1. L'IMPLANTATION

Selon certaines incidences et à grande énergie, particulièrement dans le cas d'échantillons monocristallins, l'ion incident peut pénétrer très profondément dans le solide sans choc important (channelling). La détermination de ces incidences donne des informations sur la structure cristallographique de l'échantillon (49-50).

Dans les autres cas, il y a pénétration de l'ion par chocs successifs avec transfert de son énergie E_0 aux éléments du matériau jusqu'à la perte totale de celle-ci. On définit la profondeur moyenne de pénétration à faible énergie (E_0 de l'ordre de 1 KeV) par :

$$R = 0.7 \frac{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}}{Z_1 Z_2} \cdot \frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} \cdot E_0 \quad (4.12)$$

Celle-ci dépend à la fois de l'ion incident (masse, énergie) et du matériau.

Le trajet des ions est probaliste ce qui donne un profil d'implantation de type gaussien. La formule 4.12 appliquée à l'aluminium bombardé à 1000 eV donne des profondeurs de pénétration de :

- 550 Å pour ${}^4\text{He}^+$
- 40 Å pour Ne^+
- 18 Å pour Ar^+

4.3.2. LE DECAPAGE

L'évènement initial produisant une éjection d'éléments ou groupes d'éléments de la surface (érosion, décapage) peut être soit le choc direct avec l'ion incident, soit la transmission à un élément de la surface d'une énergie suffisante par cascade de collisions initiées soit par l'ion incident soit par un élément cible s'implantant.

En effet, si l'énergie E_2 transmise à l'élément cible est supérieure à une énergie seuil transitoire E_{th} , alors celui-ci est déplacé avec une énergie :

$$E_2' = E_2 - E_b \quad (4.13)$$

avec E_b énergie de liaison de l'élément dans la position particulière qu'il occupe dans le solide ou en surface. Une cascade de collisions est alors initiée. Si cette cascade coupe la surface avec des éléments ou groupe d'éléments dont l'énergie est supérieure à l'énergie de liaison en surface E_{bs} alors ces particules sont expulsées avec une certaine énergie cinétique résiduelle.

L'énergie seuil transitoire peut être calculée selon la formule empirique (51-52) :

$$E_{th} = E_b/\gamma (1 - \gamma) \quad (4.14)$$

avec γ facteur de transfert :

$$\gamma = 4A/(1 + A^2) \quad (4.15)$$

Pour un élément donné, on définit le taux d'érosion Y qui est le nombre moyen d'éléments cibles émis par ion incident. Dans le cas des matériaux à un élément (métaux - semi-conducteurs) amorphe ou cristallin, le processus d'érosion fait l'objet de la théorie des multiples collisions de SIGMUND (53) prédisant le taux d'érosion avec:

$$Y = \lambda F \quad (4.16)$$

ou λ est une constante du matériau avec $\lambda \sim E_b^{-1}$ (E_b énergie de liaison de l'élément dans le matériau) et F est le facteur d'énergie transmise avec pour E proche de 1 KeV :

$$F = \gamma E_0 \quad (4.17)$$

qui est l'énergie maximum transférée du projectile à l'élément cible et pour $E_0 > 10$ KeV :

$$F = S_n(E) \quad (4.18)$$

qui est le pouvoir nucléaire d'arrêt.

Le flux d'ions émis s'écrit alors (54) :

$$I_S^+ = I_0^+ Y_X \beta_X^+ N_X \quad (4.19)$$

avec β_X^+ taux d'ionisation sous la forme positive.

La vitesse d'érosion du matériau est alors :

$$V_X = k \frac{M_X}{\rho_X} \frac{I_0^+}{A} Y_X \quad \text{en } \overset{\circ}{\text{A}}/\text{s} \quad (4.20)$$

- avec :
- M_X : masse de l'élément X
 - ρ_X : masse volumique du matériau X
 - I_0^+ : flux d'ion incident
 - A : aire exposée
 - Y_X : taux d'érosion de l'élément X
 - k : constante

Y_X est actuellement correctement calculé par les formules de SIGMUND (53,55) et β^+ dépend de l'élément (de son énergie d'ionisation, de la matrice (T° d'ionisation) et de la présence de contaminant). Cette valeur est déterminée expérimentalement à partir de Y_X et de la mesure de Y_X^+ ($Y_X^+ = Y_X \beta^+$)

4.3.3. LE DECAPAGE PREFERENTIEL

Dans les matériaux multiéléments les phénomènes sont beaucoup plus complexes. Particulièrement, la matrice a un rôle très important à la fois au niveau du taux d'érosion Y et du degré d'ionisation β^+ . Chaque élément a donc un taux d'érosion particulier, les éléments légers ayant des taux d'érosion supérieurs aux éléments lourds (56). Il y aura donc en général décapage préférentiel de l'élément léger par rapport à l'élément lourd. Cependant, ce phénomène est fonction de la masse et de l'énergie de l'ion incident. Il peut ainsi être réversible en choisissant les paramètres correctement. Ceci est illustré figure 4.14 où sont reportées les évolutions des rapports W/C et Ti/N dans WC et TiN en fonction de la dose d'ions reçue (ou durée d'exposition au faisceau d'ions) pour différents ions à différentes énergies (56).

Dans le cas d'oxydes, le décapage préférentiel de l'oxygène par rapport au métal correspond à une réduction. Celle-ci est très importante dans le cas de MoO_3 , WO_3 , MoO_2 , WS_2 par exemple (57,58).

Après un certain temps d'érosion (quelques couches atomiques) un état stationnaire apparaît tel que le rapport des concentrations dans la couche altérée d'un matériau AB (N_A/N_B) est :

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{C_A}{C_B} \times \frac{Y_A}{Y_B} \quad (4.21)$$

avec C_A , C_B concentration initiale et Y_A , Y_B taux d'érosion de chaque élément.

Cette relation est importante car elle permet de montrer l'avantage de la technique SIMS sur toute technique mesurant la concentration de surface. En effet, une technique mesurant une telle concentration (XPS, AES, ISS) donne une intensité (formule 4.4):

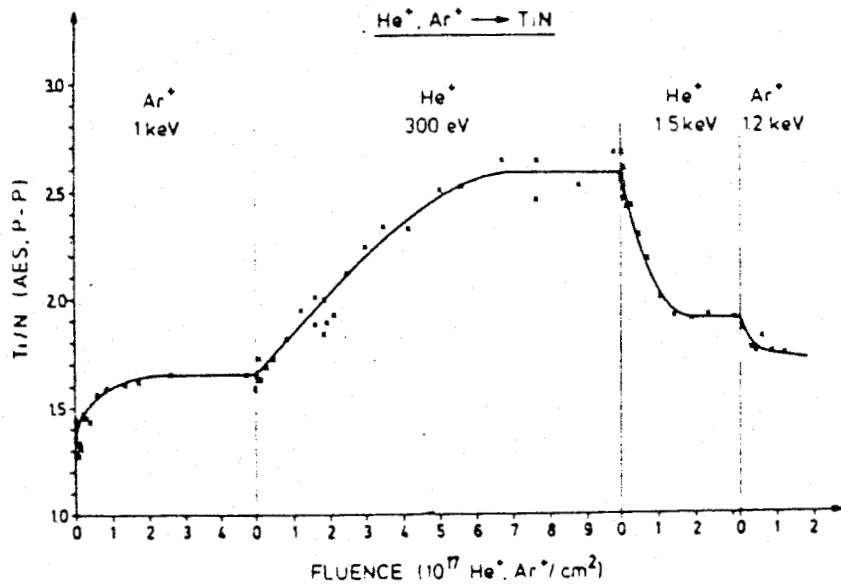
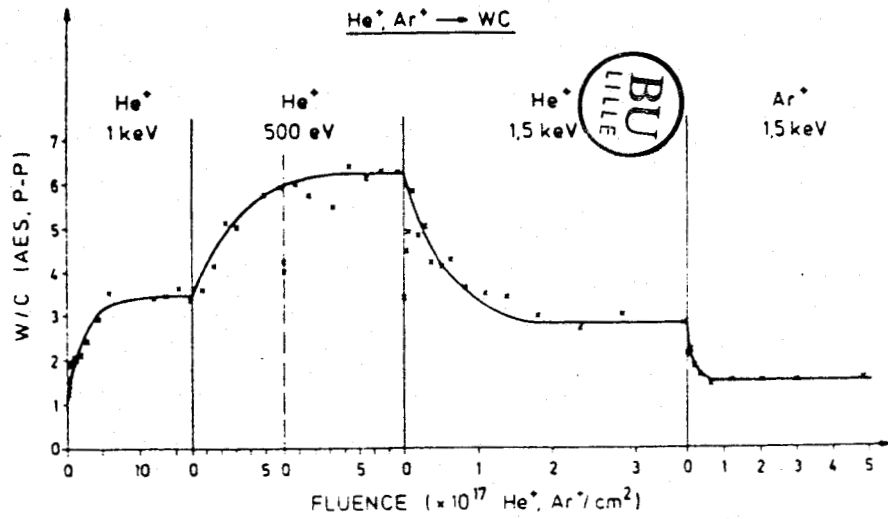


FIGURE 4.14

Variation de la composition de WC et TiN par bombardement séquentiel avec des ions d'énergies et de masses différentes (Source : réf. 56).

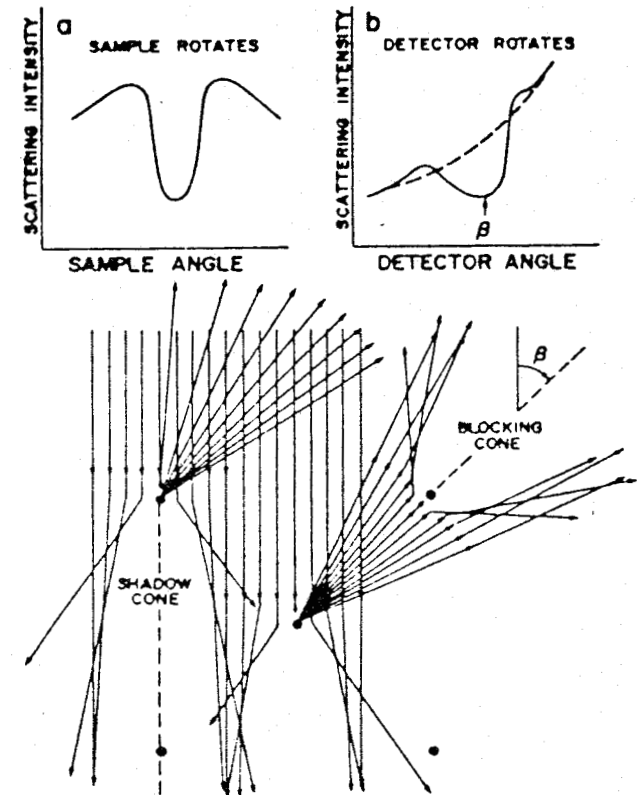


FIGURE 4.13

Schéma illustrant l'effet du cône d'ombrage (shadox cone) et du cône de blocage (blocking cone) sur l'intensité diffusée.

$$I = k N \quad (4.22)$$

soit pour un matériau AB :

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{k_A N_A}{k_B N_B} \quad (4.23)$$

Ce rapport est fonction du processus d'érosion. Par contre, avec la technique SIMS, l'intensité s'écrit (formule 4.19) :

$$I = k Y N \quad (4.24)$$

soit :

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{k_A Y_A N_A}{k_B Y_B N_B} \quad (4.25)$$

et avec 4.21, on obtient :

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{k_A}{k_B} \times \frac{C_A}{C_B} \quad (4.26)$$

c'est-à-dire une relation dépendant de la concentration réelle dans le matériau, ceci à l'état stationnaire du processus d'érosion.

4.3.4. PERTURBATIONS DE LA SURFACE

Le décapage préférentiel induit une modification importante des concentrations en surface. Cette perturbation n'est pas la seule. En effet, si la cascade de collisions initiée par le premier choc ne coupe pas la surface, on a alors implantation de l'ion incident comme nous l'avons vu précédemment et implantation de (des) éléments cibles soit après collision avec l'ion incident (Knock on effect) soit après la collision avec un autre élément du matériau cible déjà en mouvement. L'énergie totale de l'ion est alors essentiellement dissipée thermiquement. La température de l'échantillon est donc également un paramètre important, qui intervient aussi au niveau du processus de neutralisation.

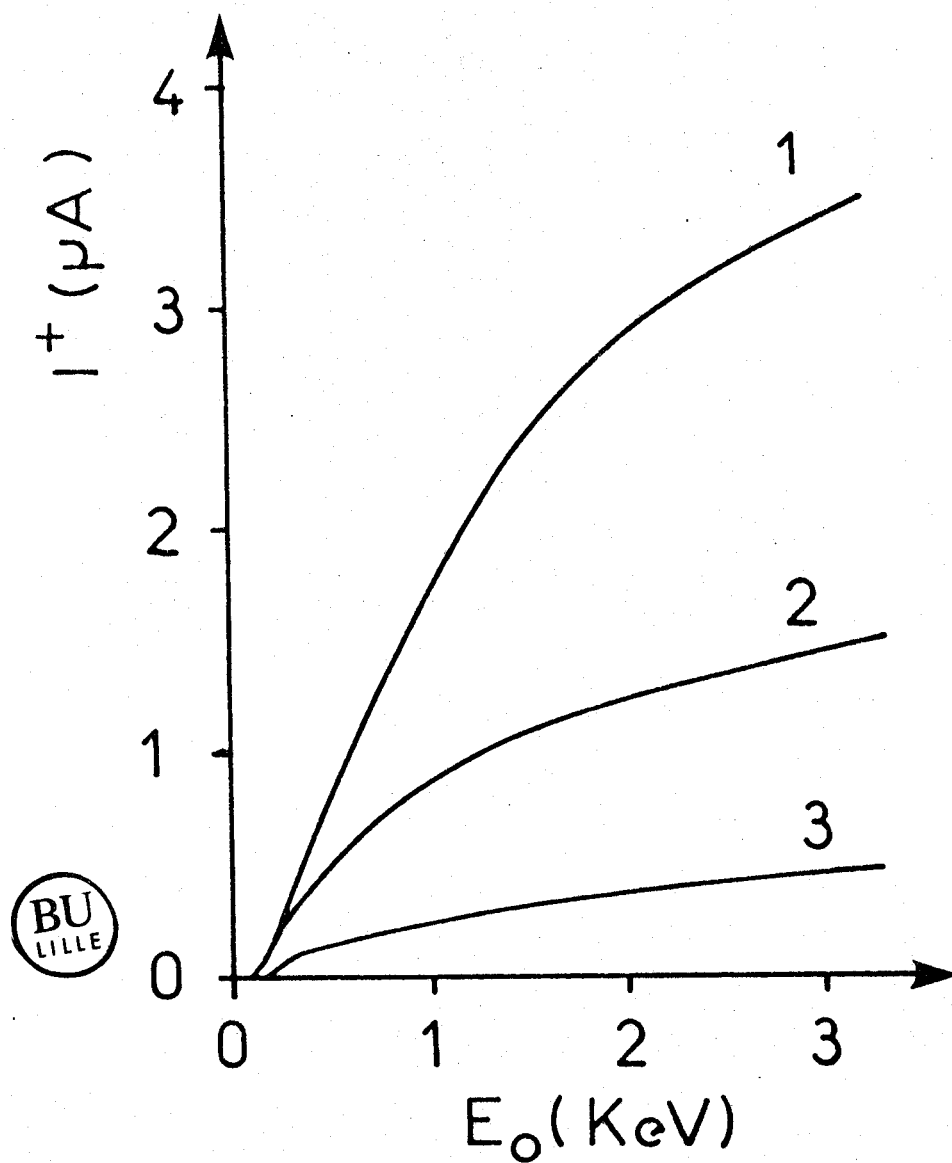


FIGURE 4.15

Variation du courant ionique (Ar^+) en fonction de l'énergie pour des valeurs du courant filament de :

1) 1 mA, 2) 3 mA, 3) 10 mA.

Sous l'influence de tous ces effets (implantation de l'ion incident, implantation de l'élément cible, décapage préférentiel, effets thermiques) les éléments des couches de surfaces peuvent se réarranger dans des structures différentes, migrer sous les effets thermiques, se mélanger (atom mixing, atom diffusion), en donnant naissance à des phénomènes de ségrégations (particulièrement dans les alliages métalliques) de recristallisation et à l'apparition de structures amorphes (51, 59-62). La couche de surface ainsi perturbée est appelée couche altérée (figure 4.9).

De nombreux facteurs influencent ces phénomènes parmi lesquels : le type de matériau (éléments, structures, énergies de liaison des éléments (60) etc...), la nature de l'ion (sa masse, sa taille (63), son énergie), les effets thermiques (59), les flux d'ions etc... Il faut ajouter à ces perturbations, les effets topographiques : cratères, cône non érodé, et dans le cas des poudres la possibilité d'un décapage sélectif des grains (62).

4.4. APPAREILLAGE

Le spectromètre utilisé (Leybold Heraeus LHS 10) est un spectromètre multitechnique disposant à la fois de la SPX et de la SILR. Entre les deux techniques, seules diffèrent la polarité inversée de l'analyseur (détection d'ions) et la source qui est en SILR un canon à ions avec une alimentation gazeuse.

Le canon fournit un flux d'ions monoénergétique, fonction de l'énergie, modulable par l'intensité filament appliquée (de 0.01 à 10 mA) et fonction de la nature de l'ion. Sur la figure 4.15, les courbes du constructeur donnant I_{Ar^+} en fonction de E_0 et du courant filament sont reportées. Nous ne disposons pas des courbes correspondantes pour l'ion ${}^4He^+$ qui a été utilisé. Néanmoins, le flux ionique pourrait être mesuré par une sonde disposant d'une coupe de Faraday.

Le faisceau d'ions a un diamètre moyen de 1 mm ($S \approx 4 \text{ mm}^2$) et peut être balayé en X et Y sur ± 5 mm.

L'angle de diffusion ϕ est fixe (120°). L'angle d'incidence ψ qui peut être modifié est de 60° .

Le facteur de transmission de l'analyseur pour un ion peut être considéré comme équivalent à celui d'un électron soit : $T \sim \alpha E$

L'analyseur est utilisé en mode $\Delta E/E = \text{cste}$ avec un facteur de retard $B = 3$. Les différents paramètres expérimentaux pouvant être choisis et leurs influences sont rappelés dans le tableau 4.1.

L'échantillon peut être mis en oeuvre de la même manière qu'en SPX. Le pastillage a également été utilisé dans certain cas. Il convient cependant de procéder avec le plus grand soin car la technique est beaucoup plus sensible aux contaminations de la surface que la SPX.

L'échantillon une fois dans la chambre d'analyse est également bombardé par un flux d'électrons lents ($25 \mu\text{A}$, 250 eV) ayant pour but de neutraliser les ions secondaires.

4.5. ANALYSE PAR SILR

4.5.1. VALIDITE DE LA MESURE EN SILR

Compte tenu des phénomènes de perturbations de la surface se produisant lors du bombardement d'ions, on doit apprécier la validité de la mesure (et ceci quelque que soit la technique d'analyse) de la concentration réelle en surface en comparant la profondeur analysée z à l'épaisseur de la couche altérée d (56).

Si $z < d$ ou $z = d$, il faut obligatoirement tenir compte des phénomènes d'érosion et de perturbation de la surface. Dans ce cas, seuls les premiers spectres relevés avant altération complète de la couche de surface seront valables. C'est le cas de la SILR. On peut partiellement échapper à cette altération en utilisant des flux d'ions très faibles dans la mesure où la sensibilité reste suffisamment correcte.

Si $z \gg d$, alors on peut considérer la couche altérée comme une perturbation peu importante de la couche analysée.

4.5.2. ANALYSE QUALITATIVE

L'identification des éléments présents à la surface d'un

paramètre instrumental choisi	paramètre influant au niveau de l'échantillon	Variables influencées						
		σ	P	G	T	résolution en masse	vitesse d'érosion	
Courant Filament								
Surface balayée		flux d'ions	N	N	N	N	N	0
focalisation du faisceau								
ion (masse)			0	0	0	0	0	0
énergie			0	0	0	0	N	0
Angle de diffusion (fixe $\phi = 120^\circ$)			0	0	0	0	0	N
Angle d'incidence			N	0	0	N	N	0
pression résiduelle de gaz		N	N	N	N	N	0	

-197-

TABLEAU 4.1

Tableau récapitulatif des paramètres instrumentaux
et de leurs influences sur les variables intervenant en SILR.
(0 = oui, N = non)



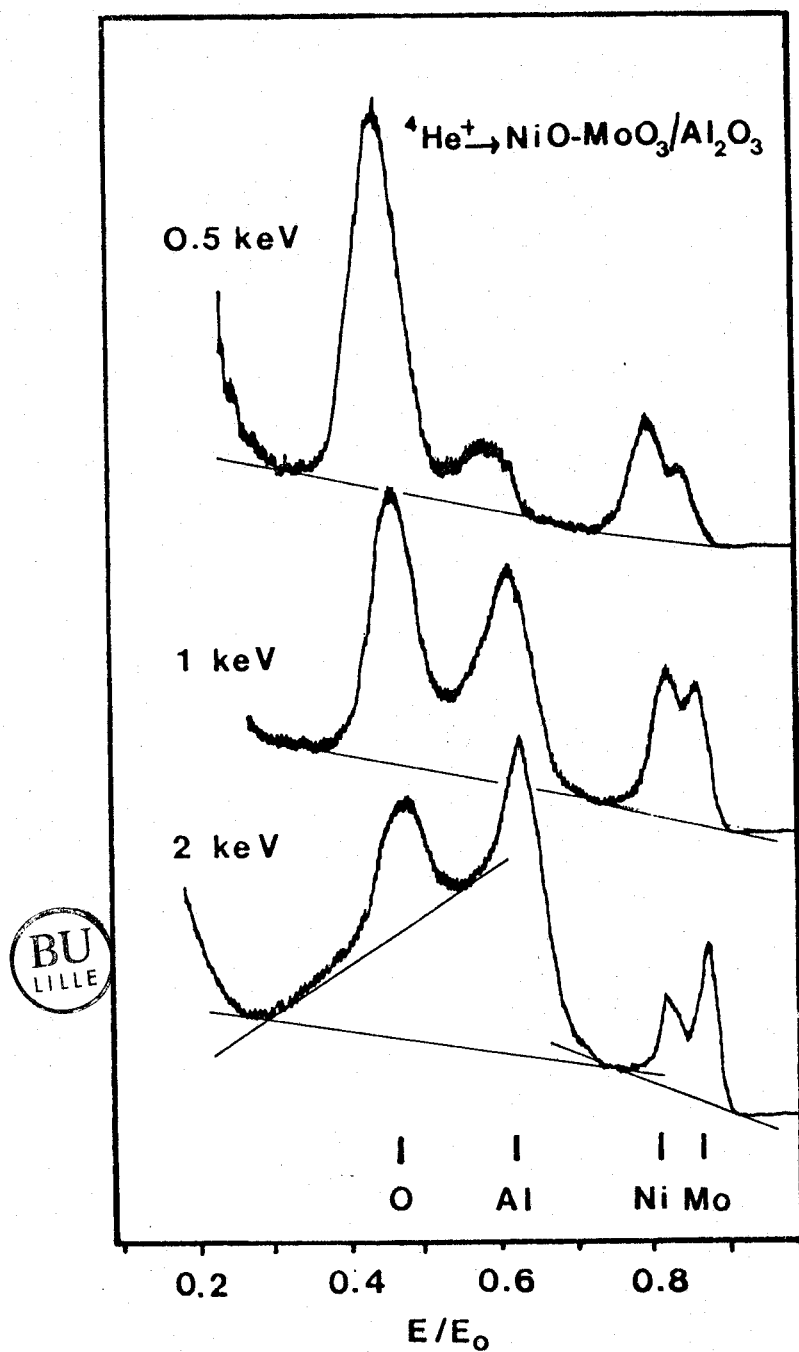


FIGURE 4.16

Spectres d'ions lents ${}^4\text{He}^+$ rétrodiffusés d'un précurseur oxyde $\text{NiO-MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ à différentes énergies.

solide se fait par la mesure du facteur cinématique E/E_0 et comparaison par rapport aux valeurs théoriques reportées table 1 annexe 6. Sur la figure 4.16, sont reportés les spectres d'un échantillon de précurseur oxyde NiMo pris à trois énergies différentes 500, 1000 et 2000 eV (après 5 minutes d'érosion à 2000 eV) en utilisant l'ion incident $^4\text{He}^+$. On peut y observer que les valeurs de E/E_0 mesurées sont légèrement différentes des valeurs théoriques et varient en fonction de l'énergie. Ceci est probablement dû à une contribution inélastique lors de la collision.

Le choix de l'ion et de l'énergie de celui-ci peut être fait en vue de favoriser la détection. Ainsi, un ion léger tel que He^+ permettra la détection de tous les éléments mais avec une mauvaise résolution des éléments lourds. Ceci est nettement observé figure 4.16 pour le couple d'éléments Ni-Mo. Cependant, cet ion $^4\text{He}^+$ est aussi le moins destructif (masse faible) bien que très pénétrant. La limite de détection peut être très variable en fonction de l'élément car elle dépend fortement des effets d'écran (géométrique mais surtout de la neutralisation). Le choix de l'énergie doit donc aussi tenir compte de ces effets. On observe ainsi sur la figure 4.16 la grande différence d'intensité relative provoquée par le changement de l'énergie de l'ion (qui n'est pas ici dû à une modification de la concentration). Un élément présent en surface peut ainsi être en apparence caché (aluminium à 500 eV par exemple figure 4.16). Ceci sera discuté plus particulièrement dans l'annexe 7.

4.5.3. ANALYSE QUANTITATIVE ET SEMI-QUANTITATIVE

La formule 4.4 permet théoriquement de calculer la concentration en surface d'une espèce A. L'obstacle à l'utilisation de cette formule réside dans la méconnaissance des grandeurs P et G et des facteurs instrumentaux I_0^+ et T dans la mesure où les sections de diffusion sont connues pour les conditions utilisées.

4.5.3.1. Rapports d'intensité

Les facteurs instrumentaux pourront être éliminés en utilisant des rapports d'intensité. On pourra donc comparer des échantil-



lons similaires comme en SPX.

Les rapports d'intensité dans le cas de matériau multi-éléments peuvent s'écrire de différentes manières suivant le type de matériau. Si l'on considère un matériau AB ayant une surface idéale on aura à partir de 4.4 :

$$\frac{I_A}{I_B} = K \frac{\sigma_A P_A N_A T_A}{\sigma_B P_B N_B T_B} \quad \text{avec } K = \text{cst} \quad (4.27)$$

ceci en considérant que seule la première couche est "vue" (G_A et $G_B = 1$). A condition de pouvoir déterminer P_A/P_B on peut avoir accès à N_A/N_B de la première couche atomique du matériau. Cette valeur de N_A/N_B doit être indépendante de l'énergie, en première approximation, si l'hypothèse $G_A, G_B = 1$ est valable. En travaillant à $E_0 = \text{cste}$, la variation de I_A/I_B d'une série d'échantillon reflètera la variation de N_A/N_B à condition de faire l'hypothèse que les rapports des probabilités de survie P_A/P_B ne varient pas en fonction des paramètres du solide étudié telle que la teneur en phase supportée par exemple. Ceci est une hypothèse raisonnable dont la validité n'est cependant pas démontrée.

Un second type de matériau à considérer est le cas d'un substrat S recouvert d'un élément A. On aura alors d'après 4.4 et 4.11:

$$\frac{I_A}{I_B} = K \frac{\sigma_A P_A N_A T_A}{\sigma_S P_S (N_S - \alpha_A \Sigma_A N_A) T_B} \quad (4.28)$$

Cette expression est plus complexe que la précédente car elle fait intervenir le coefficient α_A , qui représente l'effet d'écran de A sur S et qui est fonction de l'énergie. A $E_0 = \text{cste}$ sur une série d'échantillons la variation de I_A/I_S représentera la variation de $\frac{N_A}{N_S - \alpha_A \Sigma_A N_A}$ avec $\alpha_A \Sigma_A = \text{cste}$.

4.5.3.2. Mesure des intensités

Les mesures d'intensité sont faites en mesurant les hauteurs de pics définies sur la figure 4.16. La ligne de base réelle est difficile

à déterminer particulièrement à haute énergie car l'épaulement dû aux collisions inélastiques déforme sensiblement les pics. La ligne de base est également influencé par le pic d'ions secondaires dont l'intensité dépend, entre autre, de la contamination et du flux d'électrons neutralisant.

Dans le cas de recouvrement de pics tel que le recouvrement du Ni et du Mo figure 4.16, seule la hauteur est mesurable. Pour l'instant, l'utilisation des hauteurs plutôt que des aires est couramment admise dans la littérature à cause des difficultés énoncées précédemment.

4.5.4. ANALYSE EN EROSION

L'analyse en érosion consiste à reporter l'évolution de l'intensité ou du rapport d'intensité en fonction soit du temps d'exposition au faisceau d'ions incident, soit de la dose reçue (nombre d'ions/cm²). En SILR, le faisceau d'ions sonde est également le faisceau d'ions décapant mais d'autres techniques peuvent être utilisées pour l'analyse de la surface pendant l'érosion.

L'objectif d'une telle analyse est d'obtenir une information sur la distribution de la concentration en profondeur. Il faut donc pouvoir relier les temps d'érosion à une profondeur d'érosion, c'est-à-dire connaître la vitesse globale d'érosion du matériau. Cette grandeur est souvent inconnue. En effet, elle dépend de tous les phénomènes impliqués dans le processus d'érosion. Un ordre de grandeur souvent donné est : $V = 300 \text{ \AA/h}$ pour un flux d'Ar⁺ de $3 \mu \text{ A/cm}^2$. Pour nos échantillons, avec $^4\text{He}^+$ à 500 eV (flux d'ions = $1 \mu \text{ A cm}^{-2}$), un taux d'érosion de 5 à 10 Å/h (2 à 5 couches atomiques/h) est proposé par TAGLAUER et coll. (64). Cette vitesse globale d'érosion est suffisamment lente pour permettre une analyse fine de la répartition dans la couche de surface, ce qui est particulièrement intéressant dans le cas des phases supportées. Il faut cependant prendre en compte dans l'exploitation de ces profils toutes les perturbations précédemment évoquées. D'après TAGLAUER et Coll. (64), le rapport Ni/Mo ne serait pas influencé par un décapage préférentiel alors que les rapports Ni/Al et Mo/Al le seraient nettement provoquant un enrichissement en surface du Mo et Ni par rapport à l'oxygène et à l'aluminium.

Pour un ion donné, à énergie, angles d'incidence et de diffusion constants, on peut moduler la vitesse d'érosion en modifiant le flux d'ions incidents (tableau 4.1). Lorsque l'on change l'énergie, on modifie la vitesse d'érosion mais aussi les processus de dégradation de la surface. Cependant, dans des conditions douces d'érosion, on peut prendre un spectre à d'autres énergies afin d'étudier l'effet de celle-ci.

Le profil brut d'érosion obtenu reflètera la somme de tous les phénomènes résultant du bombardement d'ions. Seule l'analyse comparative de profils d'échantillons très similaires peut donc être réalisée dans une approche qualitative.

4.5.5. PROCEDURE EXPERIMENTALE D'ANALYSE

Trois aspects doivent être pris en compte dans la procédure d'analyse :

- a) la mise en oeuvre de l'échantillon (condition de propreté, traitement de décontamination)
- b) conditions d'analyse de surface
- c) conditions d'analyse en érosion

Une analyse de surface regroupera a) et b), une analyse en érosion a et c ou éventuellement a, b et c si b n'est pas trop perturbateur. En effet, l'analyse en érosion nécessite de travailler à $E_0 = \text{cste}$. Cependant, on peut inclure b, la prise de spectre à différentes énergies, en vue d'obtenir un maximum d'informations.

Pratiquement, l'étape a nécessite un broyage fin de l'échantillon et un long séjour sous vide jusqu'à l'obtention d'un vide meilleur que $5 \cdot 10^{-9}$ mb (environ 1 nuit sous vide pour les échantillons à base d'alumine). Certains auteurs procèdent à une décontamination par exposition de l'échantillon à un flux d' O_2 (10^{-4} torr) à $250^\circ C$ (64).

Les procédures globales utilisées sont les suivantes :

Procédure A (analyse en érosion) :

- Dépôt sur film d'or par vaporisation d'une suspension dans l'isopropanol.

- $^4\text{He}^+$ soit à 500, 1000 ou 2000 eV
- Aire balayée : 16 mm^2
- Courant filament : 1 mA
- temps d'érosion = temps d'exposition

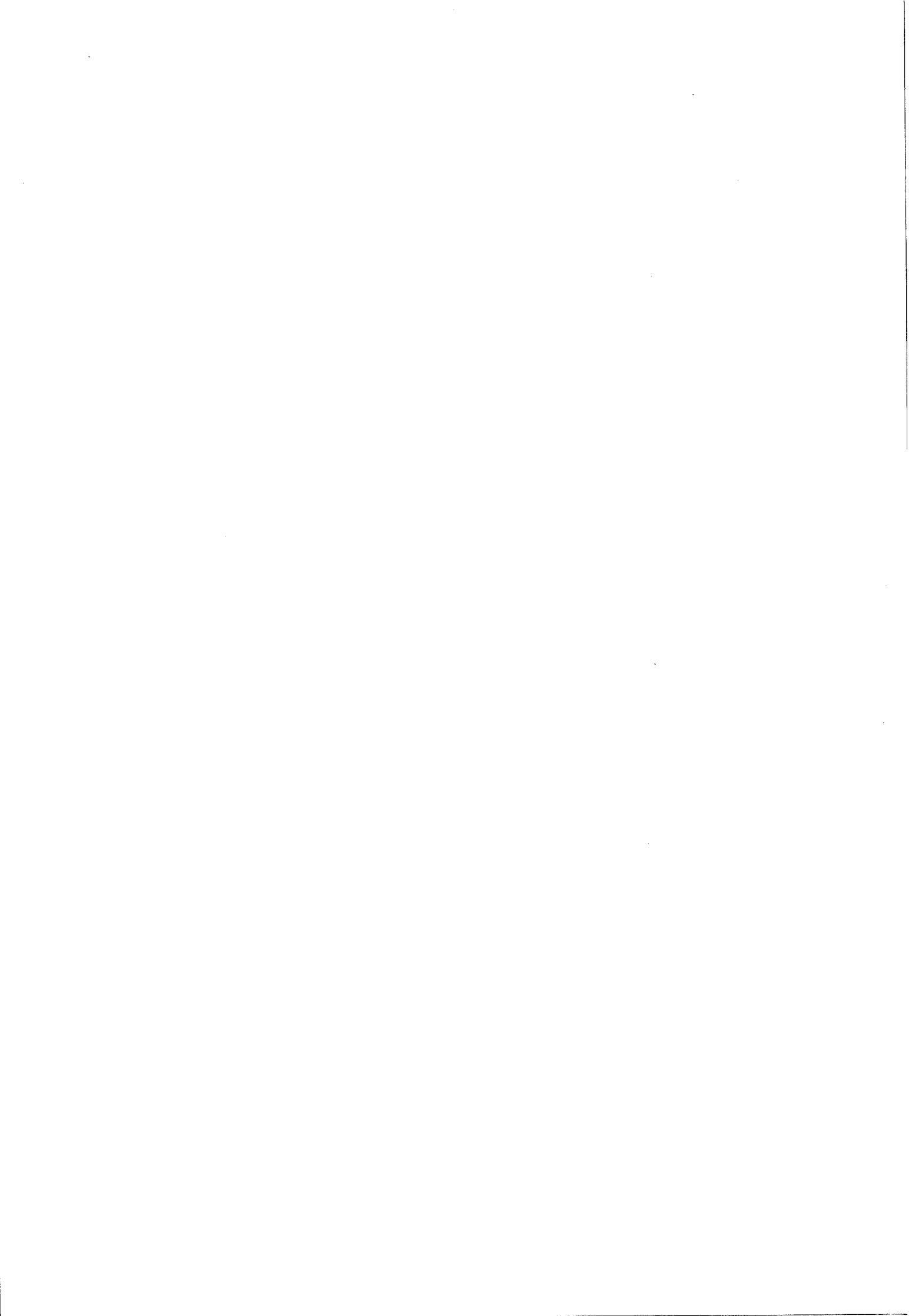
Procédure B (analyse en érosion) :

Même condition que A sauf :

- prise de spectre par répétition de la séquence à 500, 1000, 2000 eV
- temps d'érosion = temps d'exposition à 2000 eV.

Procédure C (analyse de surface) :

- dépôt pressé sur Indium
- $^4\text{He}^+$: 4 spectres à 500 eV puis un spectre à 1000, 500, 2000 eV successivement pour comparaison de l'effet de l'énergie.
- Aire balayée : 16 mm^2
- Courant filament : 1 mA



A N N E X E 5

=====

CALCUL DES CONES D'OMBRAJE
ET DES SECTIONS DE DIFFUSIONS

5.1. ELEMENTS THEORIQUES

La collision élastique entre deux atomes ou ions peut être décrite d'une manière classique lorsque l'énergie mis en jeu est de l'ordre de 10^2 à 10^4 eV. Il faut de plus exclure les collisions à faible angle de diffusion (incidence rasante) pour lesquelles il doit être tenu compte des effets quantiques (65). On peut alors appliquer la théorie classique de la diffusion dans un champ de force central.

La figure 5.1a illustre l'exemple pratique d'une collision entre une particule mobile de masse M_1 et une particule initialement immobile M_2 dans le système du laboratoire (L). Dans un champ purement central de potentiel $V(r)$, le problème de la diffusion peut être réduit au mouvement d'une seule particule de masse réduite

$$\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \quad (5.1)$$

dans le champ de force $-dV/dr$ agissant le long du vecteur de séparation r . Le système est alors celui du centre de masse (CM) (figure 5.1b).

5.1.1. EQUATION DE DIFFUSION

La trajectoire de la particule μ dans le système CM est donnée par la formule (en coordonné polaire r, θ) :

$$\theta - \theta_0 = \int_{r_0}^r \frac{sdr}{f(r) r^2} \quad (5.2)$$

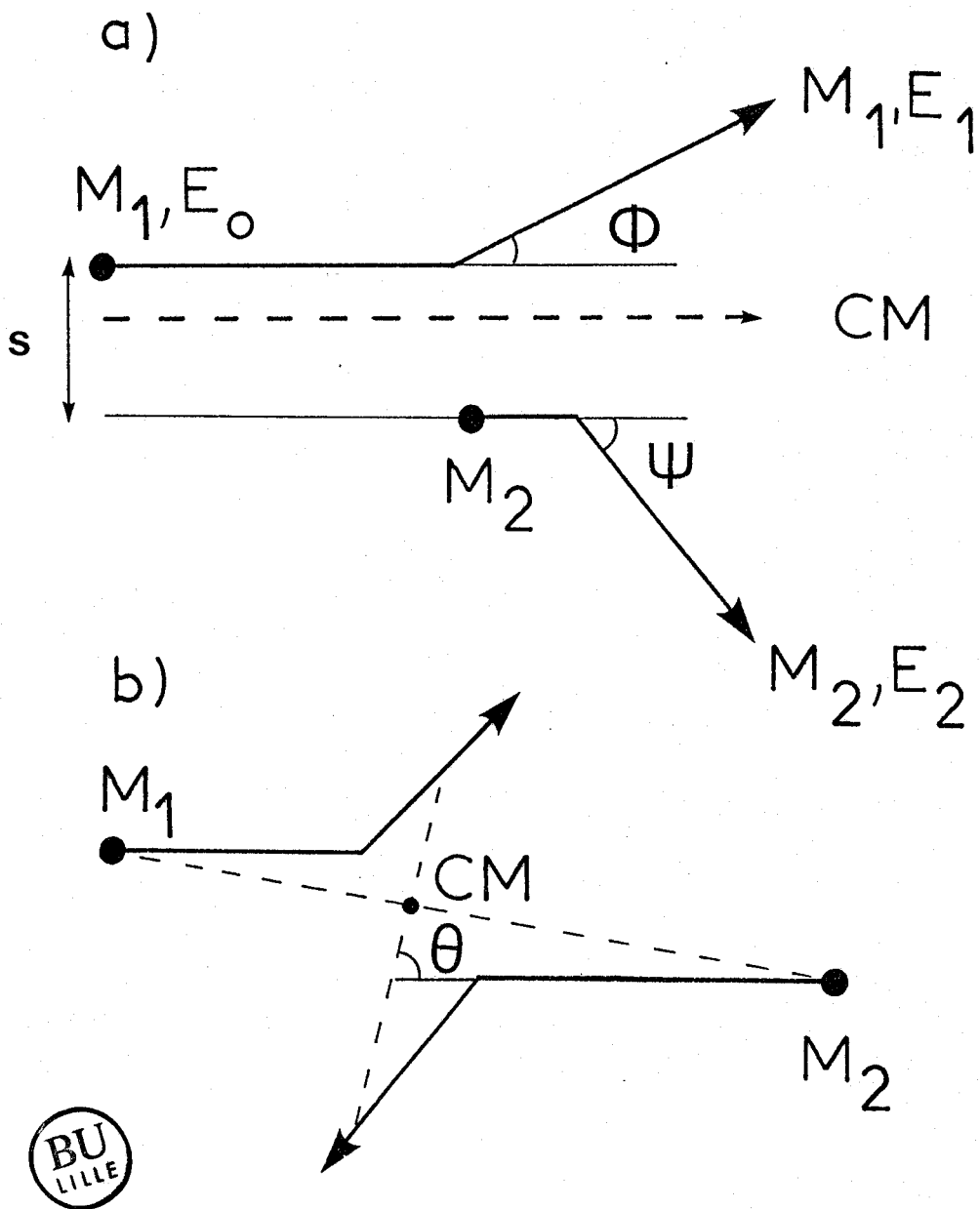


FIGURE 5.1.

Collision du projectile M_1 avec la cible M_2
a) dans le système du laboratoire
b) dans le système du centre de masse.

et : $f(r) = (1 - s^2/r^2 - V(r)/E)^{\frac{1}{2}}$ (5.3)

avec :

- s : paramètre d'impact (voir figure 5.1)

- E : énergie totale du système

$$E = \frac{M_2}{M_1 + M_2} \quad E_0 = \frac{A}{1 + A} \quad E_0 \quad (5.4)$$

$$\text{avec : } A = \frac{M_2}{M_1} \quad (5.5)$$

- E_0 : énergie de la particule incidente

Les bornes d'intégration de l'intégrale 5.2 sont dans notre cas : $\theta_0 = \pi$, $r = \infty$ et $r_0 = R_0$ avec R_0 distance la plus courte d'approche définie par $f(R_0) = 0$ (5.6)

La valeur de θ après collision est alors :

$$\theta = \pi - 2 \int_{R_0}^{\infty} \frac{s dr}{f(r) r^2} \quad (5.7)$$

Les valeurs de θ peuvent être calculées numériquement pour un potentiel $V(r)$ choisi et un paramètre d'impact s fixe :

L'équation 5,7 a une singularité pour $r = R_0$ qui peut être levée par le changement de variable

$$r = \frac{R_0}{1 - u^2} \quad \text{avec } u \in [0, 1] \quad (5.8)$$

5.1.2. ANGLE DE DIFFUSION DANS LE SYSTEME DU LABORATOIRE

En appliquant la loi de conservation du moment cinétique on peut calculer l'angle de diffusion ϕ de la particule incidente M_1 dans le système du laboratoire soit :

$$\begin{aligned} \phi &= \text{Arctang}(\rho) & \text{si } \rho > 0 \\ \phi &= \pi - \text{Arctang}(-\rho) & \text{si } \rho \leq 0 \end{aligned} \quad (5.9)$$

avec :

$$\rho = \frac{A \sin (\pi - \theta)}{1 + A \cos (\pi - \theta)} \quad (5.10)$$

L'angle de diffusion de la particule cible est :

$$\psi = \theta/2 \quad (5.11)$$

5.1.3. ENERGIE DES PARTICULES

En appliquant la loi de conservation de l'énergie, on obtient l'énergie finale de la particule incidente :

$$E_1 = \left[1 - \frac{4A}{(1+A)^2} \sin^2 \left(\frac{\theta_0 - \theta}{2} \right) \right] E_0 \quad (5.12)$$

(formule équivalente à 4.2) et l'énergie finale de la particule cible

$$E_2 = E_0 - E_1 \quad (5.13)$$

Cette particule étant fixe au départ, l'énergie E_2 est appelée énergie de transfert T dont la valeur maximale est :

$$T = \gamma E_0 \quad (5.14)$$

et :

$$\gamma = \frac{4A}{(1+A)^2} \quad (5.15)$$

qui est fonction des masses des particules et de l'énergie de la particule incidente E_0 .

5.1.4. SECTION DE DIFFUSION

La section de diffusion différentielle σ pour une direction donnée est définie par la fraction de particule incidente (intensité I_0) diffusée dans une unité d'angle solide autour de cette direction. Elle peut être exprimée en angle plan par la relation :

$$\frac{I(\Omega)d\Omega}{I_0} = \sigma(\Omega)d\Omega = 2\pi\sigma(\phi)\sin\phi d\phi \quad (5.16)$$

Comme l'angle de diffusion dans $L(\phi)$ ne dépend que du paramètre d'impact et de l'énergie E_0 de la particule incidente, le nombre de particules diffusées selon l'angle ϕ dans l'angle solide $d\Omega$ est juste le nombre de particules ayant un paramètre d'impact entre s et $s + ds$ d'où

$$2\pi\sigma(d\sigma) \sin\phi d\phi = -2\pi s ds \quad (5.17)$$

d'où :

$$\sigma(\phi) = \frac{-s ds}{\sin\phi d\phi} \quad (5.18)$$

5.1.5. POTENTIEL INTERATOMIQUE

De très nombreux potentiels interatomiques $V(r)$ peuvent être utilisés (65). Ils s'écrivent sous la forme :

$$V(r) = (Z_1 Z_2 \frac{e^2}{r}) K(\frac{r}{a}) \quad (5.19)$$

où K est une fonction d'écran dont la plus utilisée est la fonction de THOMAS-FERMI (TF) dont une approximation très employée a été donnée par MOLIERE (66). Celle-ci s'écrit :

$$K(\frac{r}{a}) = 0.35 e^{-0.3 r/a} + 0.55 e^{-1.2 r/a} + 0.10 e^{-6.0 r/a} \quad (5.20)$$

où a est le rayon d'écran souvent défini par la formule de FIRSOV

$$a_F = \frac{0.8853 a_0}{(Z_1^{1/2} + Z_2^{1/2})^{2/3}} \quad (5.21)$$

avec a_0 rayon de BOHR. La valeur de a_F est cependant utilisée avec un coefficient pondérateur $0,7 < \alpha < 1$ dont la valeur actuellement admise comme la meilleure est 0.8 (68-69) d'où :

$$a = 0.8 a_F \quad (5.22)$$

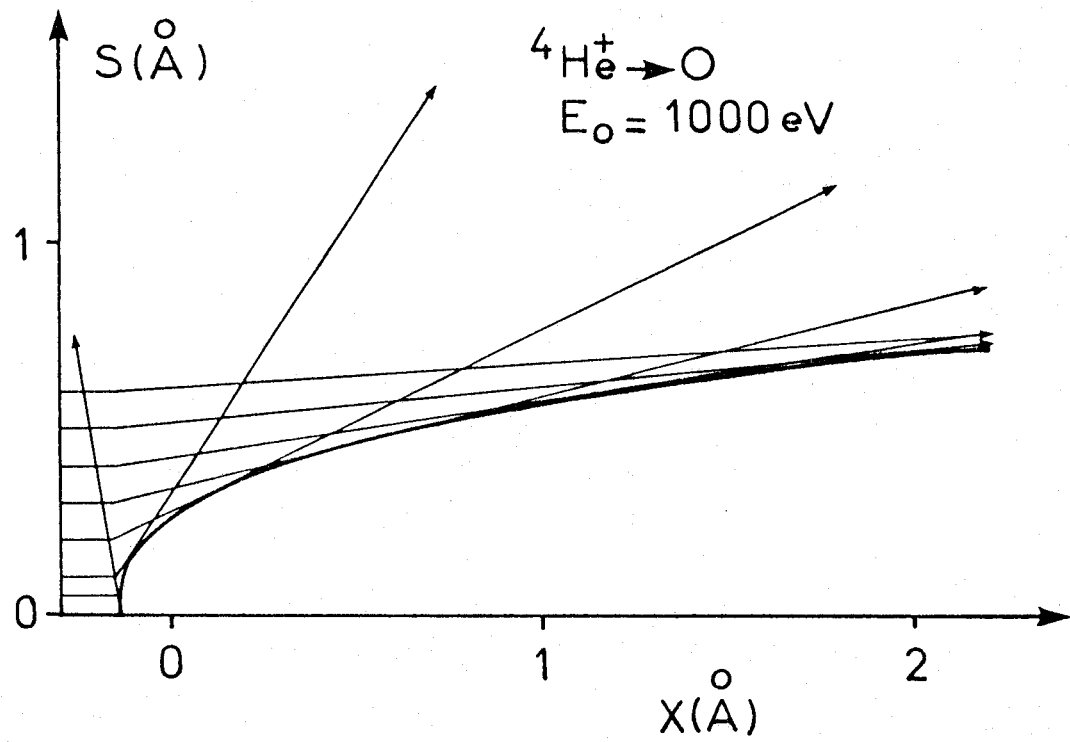


FIGURE 5.2.

Trajectoire et cône d'ombrage dans une collision binaire élastique

5.2. CALCUL NUMERIQUE

Un programme de calcul a été écrit en langage FORTRAN sur un microordinateur SORD M 100. La liste du programme est donnée ci-après.

Le calcul numérique se fait à partir du paramètre d'impact. A partir d'une valeur de s_i on calcule la valeur de R_{0i} par résolution de l'équation $f(R_{0i}) = 0$ (sous-programme RAC, méthode de NEWTON) puis on calcule l'intégrale :

$$I_i = \int_0^1 \frac{du}{f(u)}$$

(quadrature de GAUSS à 16 points) ce qui permet d'obtenir ϕ_i (sous-programme TETA) selon les formules 5.7, 5.9 et 5.10 .

Les couples de valeurs (s_i, ϕ_i) permettent de tracer les trajectoires des particules et de déterminer les cônes d'ombrage. Un exemple est reporté figure 5.2 dans le cas d'une collision ${}^4\text{He}^+ \longrightarrow$ Oxygène à 1000 ev.

A partir d'une série de couple de valeurs (s_i, ϕ_i) dont les ϕ_i encadrent la valeur de $\phi = 120^\circ$ (angle de diffusion imposé par l'appareillage), on peut calculer les dérivés $(ds/d\phi)$ (sous-programme DERIV) et donc les sections de diffusion $\sigma(\phi_i)$. On calcule ensuite $\sigma(120^\circ)$ par interpolation.

Le programme permet de calculer les sections de diffusion en fonction de l'élément cible, de l'élément incident, de l'énergie E_0 , de l'angle de diffusion (annexe 6).

Le calcul réalisé pour un angle de diffusion de 137° permet de retrouver les mêmes valeurs que celles publiées par JEZIOROWSKI et al (64) pour les éléments O, Al, Mo, Ni.

5.3. LISTE DU PROGRAMME

DIMENSION W1(92),R(200),W(16),S(200),SP(200),TH(200),SG(200)
DATA W/.494700467,.01357622,.4722875,.031127,.4328156,
10.047579255,.3777022,.062314485,.30893812,.07479799,
10.229008388,.084578259,.14080177,.09130170,.04750625,
10.094725305/

DATA PHO,PRO,KZ2,O2,DE,NE,NT,AO,E,PI,RD,A,B,NU/O.,O.,O,
10.,O.,1,1,0.52917,14.3987,3.141592,57.2758,0.5,1.,1/
DATA W1/1.008,4.003,6.94,9.012,10.81,12.01,14.007,16.,19.
1,20.18,22.98,24.31,26.98,28.08,30.97,32.06,35.45,39.94,
139.1,40.08,44.95,47.9,50.94,52.,54.938,55.85,58.93,58.7,
163.55,65.37,69.72,72.59,74.92,78.96,79.9,83.8,85.47,87.6,
188.9,91.22,92.9,95.94,98.9,101.1,102.9,106.4,107.9,112.4,
1114.82,118.69,121.75,127.6,126.9,131.3,132.9,137.4,138.9,
1140.12,140.9,144.24,145.,150.35,152.,157.24,158.9,162.5,
1164.9,167.3,168.9,173.,175.,178.5,180.95,183.85,186.2,
1190.2,192.2,195.1,197.,200.6,204.37,207.2,209.,210.,
1210.,222.,223.,226.,227.,232.04,231.,238.03/

DATA NT1/1/

WRITE(3,2000)

2000 FORMAT(1X,'Z de l''ion (0 si fonction ion)(I2)=?')

READ(1,1003)KZ1

1003 FORMAT(I2)

1000 FORMAT(F10.4)

C WRITE(3,2001)

2001 FORMAT(1X,'M de l''ion (0. si fonction ion)=?')

C READ(1,1000)O1

WRITE(3,2002)

2002 FORMAT(1X,'Z de l''atome (0 si fonction atome)(I2)=?')

READ(1,1001)KZ2

C WRITE(3,2003)

2003 FORMAT(1X,'M de l''atome (0. si fonction atome)=?')

C READ(1,1000)O2

WRITE(3,2004)

2004 FORMAT(1X,'Eo de l''ion (F10.4)=?')

READ(1,1000)EO

WRITE(3,2014)

2014 FORMAT(1X,'Eas en energie (0. si une energie)(F10.4)=?')

READ(1,1000)DE

WRITE(3,2015)

2015 FORMAT(1X,'nb de point nrj (0 si une energie)(I4)=?')

READ(1,1001)NE

IF(NE.EQ.0)NE=1

2005 FORMAT(1X,'Eas de S (F10.4)=?')

WRITE(3,2006)

2006 FORMAT(1X,'valeur initiale de S (F10.4)=?')

READ(1,1000)SO

WRITE(3,2005)

READ(1,1000)SK

WRITE(3,2007)

2007 FORMAT(1X,'nb de points (inf. a 200)(I4)=?')

READ(1,1001)NI

1001 FORMAT(I4)

WRITE(3,2016)

2016 FORMAT(1X,'angle de diffusion (0. si fonction angle)(F10.4)=?')

READ(1,1000)PHO

```
WRITE(3,2017)
READ(1,1000)PRO
2017 FORMAT(1X,'precision (0. si fonction angle)(F10.4)=?')
WRITE(3,2011)
2011 FORMAT(1X,'coeff de af (0.8 en general)(F10.4)=?')
READ(1,1000)AB
WRITE(3,2008)
2008 FORMAT(1X,'sortie sur imprimante 1=non,2=oui (I1)=?')
READ(1,1002)K
1002 FORMAT(I1)
IF(K.EQ.1)GOTO 300
CALL OPEN(5,'PRT ',0)
2010 FORMAT(1X,'ion',15X,': KZ1=',I4,11X,'M1=',G13.5)
WRITE(5,2030)EO,DE,NE
2030 FORMAT(1X,'energie',11X,': EO=',G13.5,3X,'DE=',G13.5,3X,
1'NE=',I4)
WRITE(5,2031)PHO,PRO
2031 FORMAT(1X,'angle',13X,': PH=',G13.5,3X,'PR=',G13.5)
WRITE(5,2032)SO,SK,NI
2032 FORMAT(1X,'Parametre d'impact: SO=',G13.5,3X,'SK=',
1G13.5,3X,'NI=',I4)
WRITE(5,2033)AB
2033 FORMAT(1X,'coef. ecran',7X,': AB=',G13.5)
300 CONTINUE
2020 FORMAT(1X/////10X,'***JE CALCULE***',/////))
E1=EO
PH1=PHO+PRO
PH2=PHO-PRO
IF (KZ1.EQ.0)NU=92
DO 900 L7=1,NU
IF(NU.EQ.1)GOTO 950
KZ1=L7
950 O1=W1(KZ1)
WRITE(3,2010)KZ1,O1
WRITE(5,2010)KZ1,O1
IF(O1.EQ.0)GOTO 900
IF(KZ2.EQ.0)NT=92
IF(KZ2.EQ.0)NT1=KZ1+1
DO 700 L8=NT1,NT
IF(NT.EQ.1)GOTO 800
KZ2=L8
800 O2=W1(KZ2)
A1=(SQRT(1.*KZ1)+SQRT(1.*KZ2))*(.2/.3.)
A5=0.8853*A0*AB/A1
B5=KZ1*KZ2*E
WRITE(3,2023)KZ2,O2,A5
WRITE(5,2023)KZ2,O2,A5
IF(O2.EQ.0.)GOTO 700
2023 FORMAT(1X,'atome',13X,': KZ2=',I4,11X,'M2=',G13.5,3X/
11X,'longueur d'ecran',2X,': AL=',G13.5)
DO 600 L9=1,NE
EO=E1+(L9-1)*DE
SK1=SK
S01=S0
EC=O2*EO/(O1+O2)
WRITE(3,2024)EO
WRITE(5,2024)EO
WRITE(3,2020)
2024 FORMAT(1X,'energie',11X,': EO=',G13.5)
IF(PHO.EQ.0.)GOTO 110
S2=S01+NI*SK1
DO 120 IA=1,50
```



```
S3=(S2-S01)/2.
S3=S3+S01
CALL TETA(X0,S3,A5,B5,EC,E0,PI,B,T3,W,01,02,A)
T3=T3*RD
IF((T3.LT.PH1).AND.(T3.GT.PH2))GOTO 130
IF(T3.GE.PH1)S01=S3
IF(T3.LE.PH2)S2=S3
120 CONTINUE
WRITE(3,2150)
2150 FORMAT(1X,'***** Je suis dans les chou!!!!*****')
WRITE(5,2150)
GOTO 600
130 SK1=0.001
IX=(NI/2)+1
S01=S3-(IX-1)*SK1
WRITE(3,2151)IA
2151 FORMAT(1X,'nb d''iteration=',I2)
110 CONTINUE
DO 100 I=1,NI
SI=S01+(I-1)*SK1
S(I)=SI
CALL TETA(X0,SI,A5,B5,EC,E0,PI,B,T4,W,01,02,A)
R(I)=SQRT(X0*X0-SI*SI)
TH(I)=T4
100 CONTINUE
CALL DERIV(S,TH,SP,NI,IER)
DO 400 I=1,NI
T=TH(I)
T2=T*RD
SG(I)=-S(I)/SP(I)/SIN(T)
IF(SG(I))17,18,17
17 SL=ALOG10(ABS(SG(I)))
18 IF(PH0)400,20,400
20 WRITE(3,1010)I,S(I),R(I),T2,SG(I),SL
IF(K.EQ.1)GOTO 400
1010 FORMAT(1X,I3,' S=',G13.5,' S0=',G13.5,' PH=',G13.5,
1' SG=',G13.5,' LSG=',G13.5)
WRITE(5,2012)I,S(I),R(I),T2,SG(I),SL
2012 FORMAT(1X,I3,' S=',G13.5,' S0=',G13.5,' PH=',G13.5,
1' SG=',G13.5,' LSG=',G13.5)
400 CONTINUE
IF(PH0.EQ.0.)GOTO 600
SL=ALOG10(ABS(SG(IX)))
T3=TH(IX)*RD
WRITE(3,2022)SG(IX),SL,S(IX),R(IX),T3
WRITE(5,2022)SG(IX),SL,S(IX),R(IX),T3
2022 FORMAT(1X,'SG=',G13.5,3X,'LSG=',G13.5,'S=',G13.5,
13X,'R0=',G13.5,3X,'PH=',G13.5)
600 CONTINUE
WRITE(5,2045)
2045 FORMAT(1X)
700 CONTINUE
WRITE(5,2045)
900 CONTINUE
8 ENDFILE 5
STOP
END
SUBROUTINE FCT(U,X0,SI,A5,B5,EC,FU)
U1=U*U
CALL POT(X0,A5,B5,1,P0)
X=X0/(1.-U1)
```

```

CALL POT(X,A5,B5,1,P)
F=SQRT(SI*SI*(2-U1)+X0*X0*(P0-P)/EC/U1)
FU=1./F
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE POT(X,A,B,K,P)
C=X/A
D1=EXP(-.3*C)
D2=EXP(-1.2*C)
D3=EXP(-6.*C)
PH=(.35*D1+.55*D2+.10*D3)
P=B*PH/X
IF (K.EQ.1)GOTO 10
PHF=(-1*(.105*D1+.66*D2+.6*D3))/A
P=B*(PHF-PH/X)/X
10 RETURN
END

```

```

SUBROUTINE RAC(X,XST,EPS,IEND,IER,SI,A5,B5,EC)
IER=0
X=XST
TOL=X
CALL POT(TOL,A5,B5,1,P)
F=1-SI*SI/TOL/TOL-P/EC
CALL POT(TOL,A5,B5,2,PP)
DERF=2*SI*SI/TOL/TOL/TOL-PP/EC
TOLF=100.*EPS
DO 6 I=1,IEND
IF (F) 1,7,1
IF (DERF) 2,8,2
DX=F/DERF
X=X-DX
TOL=X
CALL POT(TOL,A5,B5,1,P)
F=1-SI*SI/TOL/TOL-P/EC
CALL POT(TOL,A5,B5,2,PP)
DERF=2*SI*SI/TOL/TOL/TOL-PP/EC
TOL=EPS
A=ABS(X)
IF (A-1.) 4,4,3
3 TOL=TOL*A
4 IF (ABS(DX)-TOL) 5,5,6
5 IF (ABS(F)-TOLF) 7,7,6
6 CONTINUE
IER=1
7 RETURN
8 IER=2
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE DERIV(X,Y,Z,NDIM,IER)
DIMENSION X(1),Y(1),Z(1)
IER=-1
IF (NDIM-3) 8,1,1
1 A=X(1)
B=Y(1)
I=2
DY2=X(2)-A
IF (DY2) 2,9,2
2 DY2=(Y(2)-B)/DY2
DO 6 I=3,NDIM
A=X(I)-A
IF (A) 3,9,3
3 A=(Y(I)-B)/A

```

```
B=X(I)-X(I-1)
IF(B)4,9,4
4 DY1=DY2
DY2=(Y(I)-Y(I-1))/B
DY3=A
A=X(I-1)
B=Y(I-1)
IF(I-3)5,5,6
5 Z(I)=DY1+DY3-DY2
6 Z(I-1)=DY1+DY2-DY3
IER=0
I=NDIM
7 Z(I)=DY2+DY3-DY1
8 RETURN
9 IER=I
I=I-1
IF(I-2)8,8,7
END
SUBROUTINE TETA(X0,SI,A5,B5,EC,E0,PI,B,T4,W,O1,O2,A)
DIMENSION W(1)
XST=SI+50./E0
EPS=0.01
IEND=100
CALL RAC(X0,XST,EPS,IEND,IER,SI,A5,B5,EC)
Y=0.
DO 500 L=1,8
J=2*L
K2=J-1
C=W(K2)*B
CALL FCT(A+C,X0,SI,A5,B5,EC,FU1)
CALL FCT(A-C,X0,SI,A5,B5,EC,FU2)
500 Y=Y+W(J)*(FU1+FU2)
T4=(PI-4*SI*B*Y)
V=O2*SIN(T4)/(O1+O2*COS(T4))
IF(V.LE.0.)T4=(PI-ATAN(-V))
IF(V.GT.0.)T4=ATAN(V)
RETURN
END
```

A N N E X E 6
=====

TABLES DE SECTIONS DE DIFFUSION
ET FACTEURS CINEMATIQUES

Ion : ${}^4\text{He}^+$

Potentiel : Thomas - Fermi - Molière

Rayon d'écran : $a = 0.8 a_{\text{Firsov}}$

Angle de diffusion : 120°

Section de diffusion en $10^{-3} \text{ \AA}^2/\text{Sr}$

TABLE 1

Section de diffusion et facteur
cinématique (E/E₀) des éléments.

Element	N° atomique	Section de diffusion				Facteur Cinématique
		500 eV	1000 eV	1500 eV	2000 eV	
H	1	-	-	-	-	-
He	2	-	-	-	-	-
Li	3	0,699	0,252	0,132	0,0820	0,132
Be	4	1,311	0,493	0,264	0,166	0,235
B	5	1,908	0,743	0,408	0,260	0,309
C	6	2,457	0,987	0,551	0,356	0,352
N	7	3,063	1,263	0,716	0,468	0,413
O	8	3,652	1,539	0,885	0,583	0,463
F	9	4,274	1,835	1,066	0,709	0,526
Ne	10	4,783	2,091	1,228	0,823	0,547
Na	11	5,348	2,367	1,407	0,949	0,590
Mg	12	5,842	2,620	1,569	1,065	0,607
Al	13	6,367	2,887	1,741	1,191	0,639
Si	14	6,826	3,128	1,902	1,307	0,650
P	15	7,337	3,384	2,073	1,431	0,677
S	16	7,762	3,615	2,151	1,474	0,686
Cl	17	8,248	3,865	2,316	1,596	0,712
Ar	18	8,756	4,049	2,558	1,789	0,739
K	19	9,103	4,314	2,696	1,895	0,735
Ca	20	9,511	4,527	2,842	2,006	0,740
Sc	21	9,975	4,773	3,005	2,126	0,765
Ti	22	10,38	4,990	3,157	2,240	0,777
V	23	10,80	5,207	3,304	2,352	0,789
Cr	24	11,18	5,405	3,442	2,457	0,793
Mn	25	11,55	5,618	3,584	2,565	0,803
Fe	26	11,92	5,804	3,720	2,668	0,806
Co	27	12,28	6,009	3,858	2,775	0,815
Ni	28	12,62	6,191	3,983	2,872	0,815
Cu	29	12,99	6,391	4,123	2,979	0,827
Zn	30	13,36	6,577	4,255	3,077	0,832
Ga	31	13,72	6,779	4,388	3,181	0,842
Ge	32	14,08	6,965	4,517	3,278	0,847
As	33	14,38	7,143	4,646	3,375	0,852
Se	34	14,72	7,324	4,776	3,475	0,859
Br	35	15,07	7,496	4,894	3,567	0,860
Kr	36	15,34	7,682	5,016	3,663	0,866
Rb	37	15,69	7,843	5,132	3,755	0,869
Sr	38	15,99	8,019	5,256	3,842	0,871
Y	39	16,27	8,174	5,364	3,937	0,873



TABLE 1 suite

Zr	40	16,60	8,353	5,485	4,022	0,877
Nb	41	16,86	8,503	5,594	4,109	0,879
Mo	42	17,19	8,671	5,706	4,194	0,882
Tc	43	17,47	8,827	5,818	4,290	0,885
Ru	44	17,74	8,982	5,920	4,373	0,888
Rh	45	18,01	9,146	6,031	4,452	0,889
Pd	46	18,29	9,286	6,147	4,537	0,893
Aq	47	18,57	9,457	6,259	4,623	0,894
Cd	48	18,80	9,621	6,367	4,703	0,898
In	49	19,09	9,765	6,473	4,785	0,900
Sn	50	19,37	9,911	6,570	4,871	0,904
Sb	51	19,65	10,06	6,679	4,955	0,906
Te	52	19,86	10,21	6,785	5,031	0,910
I	53	20,11	10,34	6,879	5,103	0,910
Xe	54	20,32	10,51	6,990	5,188	0,912
Cs	55	20,60	10,62	7,080	5,264	0,914
Ba	56	20,88	10,79	7,183	5,337	0,916
La	57	21,06	10,92	7,285	5,415	0,917
Ce	58	21,29	11,05	7,372	5,483	0,918
Pr	59	21,52	11,18	7,476	5,567	0,918
Nd	60	21,73	11,32	7,564	5,642	0,920
Pm	61	21,95	11,45	7,661	5,716	0,920
Sm	62	22,19	11,59	7,751	5,786	0,923
Eu	63	22,43	11,72	7,856	5,858	0,924
Gd	64	22,59	11,85	7,947	5,932	0,926
Tb	65	22,83	11,96	8,028	6,000	0,927
Dy	66	23,02	12,11	8,121	6,074	0,929
Ho	67	23,25	12,23	8,227	6,142	0,930
Er	68	23,44	12,37	8,318	6,210	0,931
Th	69	23,68	12,48	8,399	6,284	0,931
Yb	70	23,92	12,63	8,487	6,354	0,933
Lu	71	24,04	12,72	8,580	6,419	0,934
Hf	72	24,23	12,83	8,669	6,494	0,935
Ta	73	24,52	12,95	8,750	6,552	0,936
W	74	24,54	13,09	8,836	6,621	0,937
Re	75	24,72	13,19	8,918	6,690	0,937
Os	76	24,93	13,31	9,018	6,757	0,939
Ir	77	25,12	13,43	9,089	6,823	0,939
Pt	78	25,53	13,55	9,171	6,883	0,940
Au	79	25,59	13,66	9,246	6,956	0,941
Hg	80	25,73	13,78	9,319	7,013	0,942
Tl	81	25,84	13,89	9,410	7,084	0,943
Pb	82	25,99	13,99	9,510	7,142	0,944
Bi	83	26,19	14,14	9,591	7,209	0,944
Po	84	26,32	14,22	9,649	7,278	0,944
At	85	26,53	14,34	9,735	7,329	0,947
Rn	86	26,72	14,45	9,804	7,395	0,947
Fr	87	26,86	14,57	9,912	7,458	0,948
Ra	88	27,04	14,64	9,975	7,528	0,948
Ac	89	27,15	14,73	10,05	7,579	0,948
Th	90	27,30	14,89	10,14	7,648	0,949
Pa	91	27,41	14,97	10,18	7,699	0,949
U	92	27,63	15,10	10,29	7,764	0,951



TABLE 2

Section de diffusion des éléments contenus dans les catalyseurs d'hydrotraitement en fonction de l'énergie de l'ion incident.

Eo	O	Al	Ni	Co	Mo	W	S
200	10,07	16,49	30,34	29,56	38,99	50,96	19,70
300	6,518	10,94	20,78	20,31	27,52	38,14	13,17
400	4,676	8,106	15,77	15,36	21,16	29,77	9,81
500	3,652	6,369	12,62	12,28	17,19	24,60	7,762
600	2,937	5,213	10,50	10,23	14,39	20,96	6,392
700	2,432	4,380	8,987	8,74	12,40	18,25	5,404
800	2,056	3,756	7,820	7,605	10,84	16,11	4,657
900	1,768	3,273	6,920	6,715	9,644	14,47	4,075
1000	1,539	2,886	6,191	6,009	8,671	13,08	3,615
1100	1,357	2,568	5,586	5,430	7,877	11,92	3,232
1200	1,206	2,309	5,092	4,946	7,200	10,99	2,925
1300	1,081	2,088	4,667	4,523	6,629	10,19	2,649
1400	0,975	1,904	4,301	4,173	6,132	9,443	2,349
1500	0,885	1,742	3,984	3,862	5,712	8,837	2,153
1600	0,807	1,602	3,706	3,587	5,332	8,283	1,880
1700	0,740	1,480	3,459	3,349	5,001	7,799	1,829
1800	0,681	1,372	3,242	3,137	4,704	7,364	1,698
1900	0,629	1,276	3,048	2,944	4,436	6,977	1,579
2000	0,584	1,191	2,874	2,774	4,196	6,621	1,474
2100	0,543	1,114	2,713	2,619	3,981	6,302	1,380



A N N E X E 7

=====

ETUDE DES EFFETS D'ECRAN EN SPECTROSCOPIE
D'IONS LENTS RETRODIFFUSES

L'effet global d'écran (shielding effect) regroupe l'effet difficilement séparable selon Mc CUNE (41) de la probabilité de survie et de l'effet géométrique d'écran. Il semble cependant que la sensibilité de la SILR à la seule couche atomique de surface permet de négliger en première approximation l'effet géométrique. En effet, celui-ci s'exerce forcément sur un ion de la seconde couche atomique du matériau, or même si cet ion fait l'objet d'une collision avec un ion incident, il semble que celui-ci a toutes les chances d'être neutralisé (63).

En conséquence, l'effet très important de l'énergie sur les rapports d'intensité devrait être attribué à la variation de la probabilité de survie de l'ion. En considérant que celle-ci est principalement de type Auger, ceci doit être vérifié expérimentalement. En effet, l'intensité d'un élément A s'écrit alors (d'après les formules 4.4, 4.9 et 4.10) :

$$I_A = I_0 \sigma_A N_A \Delta\Omega T_A k_A e^{-Vc_A/V} \quad (7.1)$$

d'où en traçant :

$$\ln \frac{I_A}{I_0 \sigma_A T_A} = f(1/V) \text{ ou } f(1/\sqrt{E_0}) \quad (7.2)$$

avec :

$$V = \sqrt{\frac{2E_0}{m}} \quad (7.3)$$

on doit obtenir une droite dont la pente sera la constante Vc_A . Cette

droite ne peut être obtenue que pour des valeurs correctes des sections de diffusion. Ceci semble être le cas des σ calculés à l'aide du potentiel de TFM.

Des applications ont essentiellement été réalisées dans la littérature sur des métaux (41). Très récemment, une application sur MoS₂ monocristallin (47) a donné une droite de pente $V_c = 7 \cdot 10^5 \text{ m.s}^{-1}$ pour Mo et une droite de pente $V_c = 1.5 \cdot 10^5 \text{ m.s}^{-1}$ déformée à haute énergie (1000-2000 eV) pour S. La déformation est attribuée à une contribution de neutralisation collisionnelle (47).

Nous avons tenté d'appliquer ceci à nos échantillons. Cependant l'application de la formule (7.2) nécessite de connaître $I_0(E)$ et $T_A(E)$, que nous ne connaissons pas, et $\sigma_A(E)$, que nous connaissons (annexe 6, table 2). Nous avons donc utilisé des rapports d'intensité, ce qui pour un matériau AB donne :

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{\sigma_A N_A T_A k_A e^{-V_{cA}/V}}{\sigma_B N_B T_B k_B e^{-V_{cB}/V}} \quad (7.4)$$

avec

$$\frac{T_A}{T_B} = \frac{\alpha E_A}{\alpha E_B} = \frac{E_A/E_0}{E_B/E_0} = \text{cst} \quad (7.5)$$

car E_A/E_0 et E_B/E_0 (facteurs cinématiques) sont constants.

Expérimentalement, on peut donc mesurer $I_A/I_B = f(E_0)$ et tracer ensuite :

$$\ln \frac{\sigma_B I_A}{\sigma_A I_B} = \ln \frac{N_A k_A T_A}{N_B k_B T_B} - (V_{cA} - V_{cB})/V \quad (7.6)$$

qui doit être une droite de pente :

$$-(V_{cA} - V_{cB}) = \Delta V_{cAB} \quad (7.7)$$

Pour mieux visualiser ce résultat, on peut représenter l'effet de P sur les spectres en prenant un spectre expérimental de

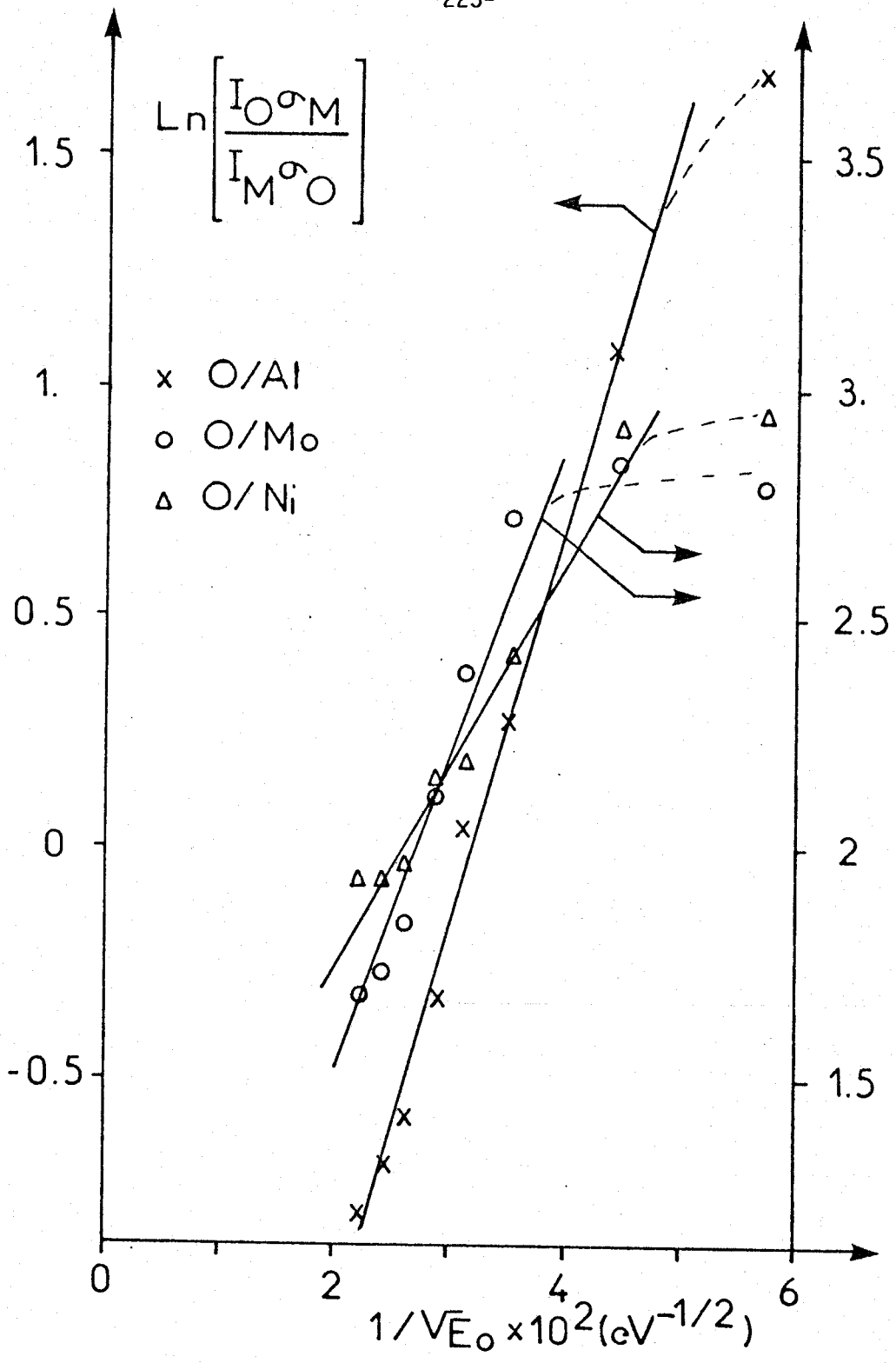


FIGURE 7.1

Variation de la probabilité de survie en fonction de l'énergie de l'ion réfléchi ($^4\text{He}^+$)

Echantillon 7.2% NiO - 14% MoO₃.

référence (nous avons pris ceux à 500 eV) qui permet de calculer :

$$\frac{N_A k_A T_A}{N_B k_B T_B} = K_{AB} \quad (7.8)$$

que l'on utilise ensuite pour calculer $(I_A/I_B)_{E_0}$ et ainsi retracer un spectre calculé.

L'effet de l'énergie a été étudié sur un échantillon NiMo (2.54 Ni - 2.77 Mo ou 7.2% NiO - 14% MoO₃) ayant été fortement érodé. Les droites obtenues sont reportées figure 7.1. (D'autres droites ont également été obtenues sur diverses alumines (70)).

On peut donc en déduire que la probabilité de survie est essentiellement de type Auger avec des différences de constantes ΔV_c égales à :

$$\begin{aligned} \Delta V_{c_{OAl}} &= + 6.10^5 \text{ m/s} \\ \Delta V_{c_{OMo}} &= + 5.2 \cdot 10^5 \text{ m/s} \\ \Delta V_{c_{ONi}} &= + 3.5 \cdot 10^5 \text{ m/s} \end{aligned}$$

pour l'échantillon étudié.

On peut alors recalculer les spectres en fonction de l'énergie en prenant celui à 500 eV comme référence. Les spectres expérimentaux des échantillons NiMo, Al₂O₃, NiO et MoO₃, sont reportés sur la figure 7.2a, tandis que les spectres calculés correspondant ont été reportés figure 7.2b. Dans le cas de Al₂O₃, NiO et MoO₃, on a arbitrairement choisi les valeurs de ΔV_c précédemment trouvées pour l'échantillon NiMo, ceci afin de vérifier qualitativement si l'on pouvait retrouver les comportements différents de la réponse de ces matériaux à des flux d'ions d'énergie différentes. Ceci est bien le cas et montre donc l'important effet de la probabilité de survie.

Dans le terme $\frac{N_A k_A T_A}{N_B k_B T_B} = K_{AB}$ on retrouve le rapport des cons-

stantes inconnues k_A/k_B qui ne permettent pas de déterminer N_A/N_B . Ce rapport k_A/k_B a une influence importante. En effet, les valeurs de K_{AB} calculées à partir des droites de la figure 7.1 sont :

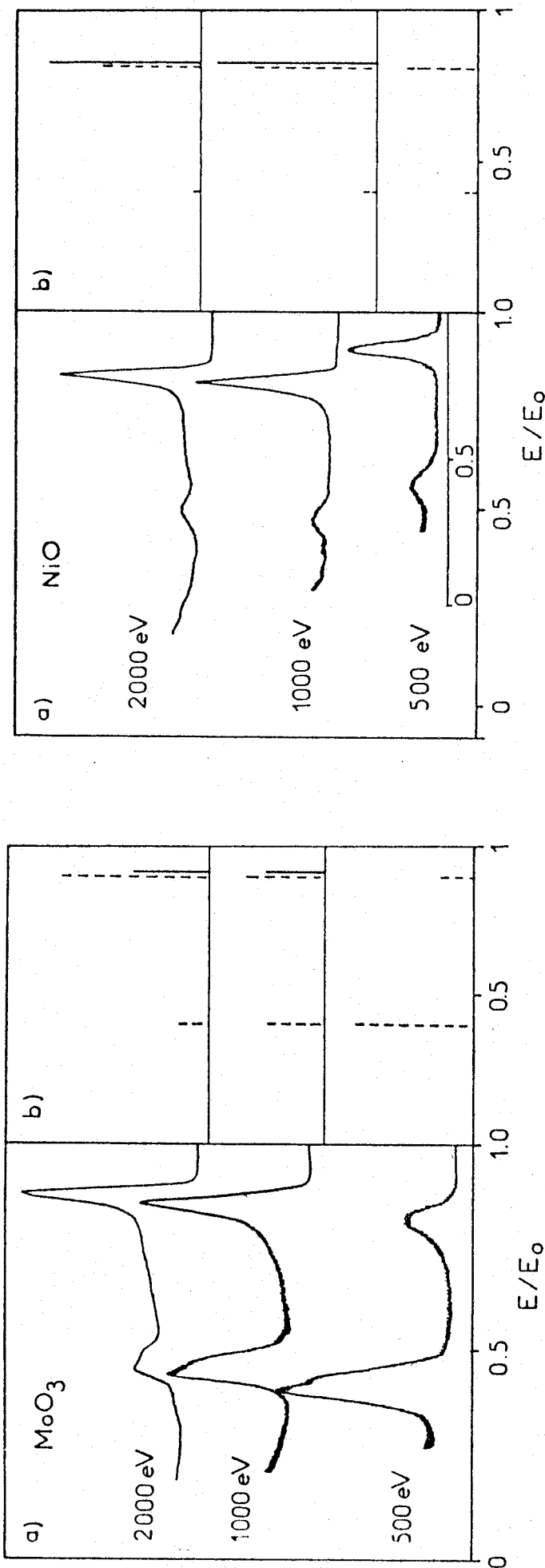


FIGURE 7.2

a) Spectre d'ions rétrodiffusés ($^4\text{He}^+$) pris à différentes énergies de l'échantillon 7.2% NiO - 14% MoO₃ et des composés de référence Al₂O₃, NiO, MoO₃

b) Diagramme bâton représentant : en pointillé, les intensités mesurées et en trait plein, les intensités calculées à partir du spectre à 500 eV en utilisant les valeurs des constantes de probabilité de survie calculées d'après la figure 7.1.



$$K_{Al} - 0 = 16,1$$

$$K_{Mo} - 0 = 1.51$$

$$K_{Ni} - 0 = 0.524$$

et l'application à NiO et MoO₃ donne :

$$K_{Ni} - 0 = 13.13$$

$$K_{Mo} - 0 = 1.77$$

La détermination du rapport k_A/k_B ne peut donc se faire qu'à partir d'un échantillon de stœchiométrie de surface N_A/N_B connue. Si l'on suppose que la stœchiométrie de surface de NiO est 1, on aura par exemple $k_{Ni}/k_O = 7.5$.

A N N E X E 8
=====

EFFET D'ECRAN ET PROFIL DE CONCENTRATION
EN SPECTROSCOPIE D'IONS LENTS RETRODIFFUSES

Un modèle d'érosion utilisant la nature statistique de ce processus a été développé par BENNINGHOVEN (71) et étendu par HOFFMAN (72,73). Il suppose qu'un solide est formé de couches (figure 8.1) et que l'érosion n'intervient que sur la partie des couches exposées au faisceau d'ions incident (modèle SLS = Sequential Layer Sputtering).

Si $\theta_i(t)$ est la fraction de la couche i encore présente au temps t , la partie libre de cette couche sera (figure 8.1a) :

$$\theta'_i(t) = \theta_i(t) - \theta_{i-1}(t) \quad (8.1)$$

Celle-ci sera enlevée avec un taux d'érosion S que l'on supposera, comme dans le modèle original, constant quelque soit la couche et l'élément. La variation de la partie libre de la couche i sera donc :

$$\frac{d\theta'_i}{dt} = (\theta'_{i-1} - \theta'_i) S \quad (8.2)$$

En appliquant ce modèle au système décrit figure 8.1b où A peut être le contaminant C , le support et B l'élément supporté, on obtient :

$$\begin{aligned} \theta_A &= \theta^{\circ}_A e^{-St} \\ \theta_B &= (\theta^{\circ}_A St - \theta^{\circ}_A + \theta^{\circ}_B) e^{-St} \\ \theta_C &= 1 - \theta_A - \theta_B \end{aligned} \quad (8.3)$$

Il est facile de vérifier que la variation de θ_B donne une courbe avec un maximum. Cependant, pour passer aux intensités SILR, il faut introduire les probabilités de neutralisation et facteurs d'écran. On obtient alors :

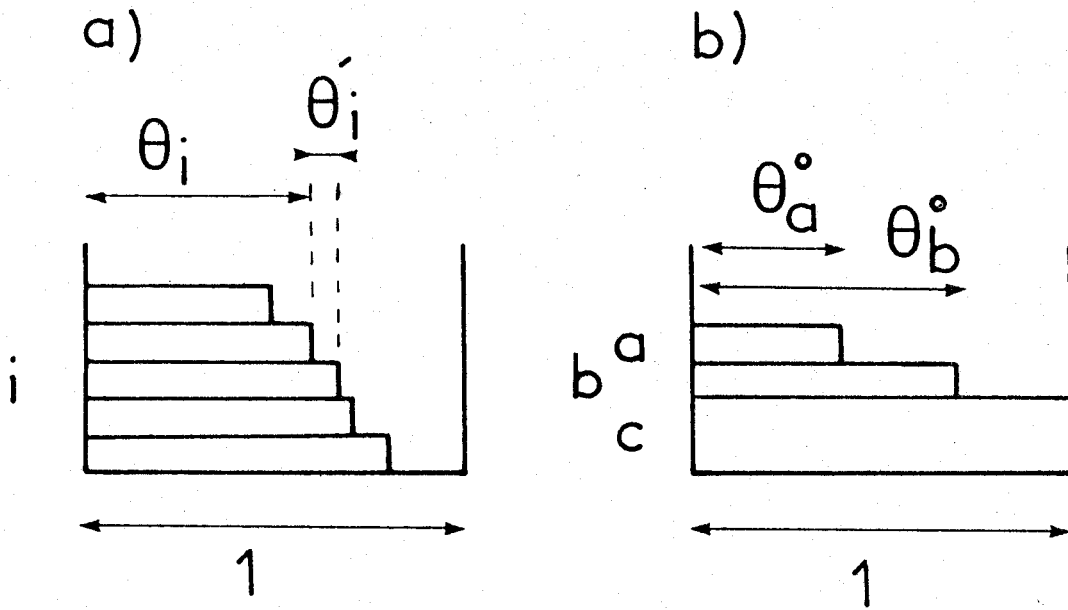


FIGURE 8.1

a) schéma d'érosion d'un matériau b) application à un matériau c recouvert d'un élément b et d'un contaminant a

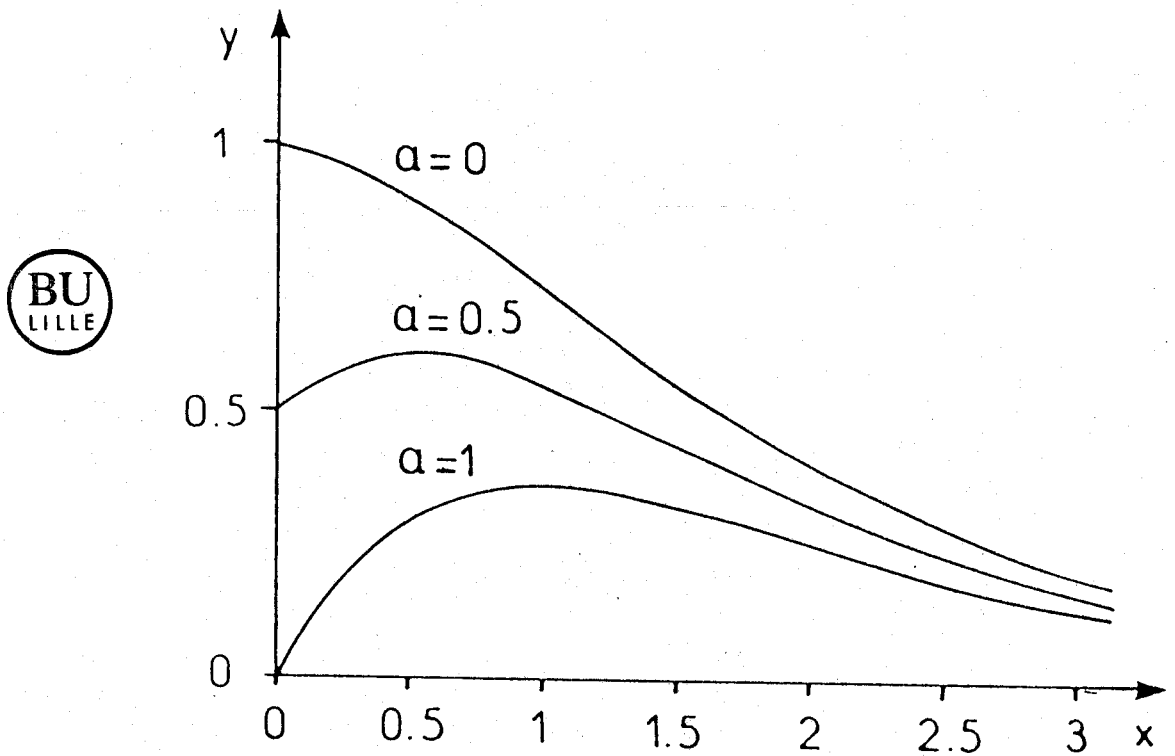


FIGURE 8.2

Variation de la fonction $y = (1 + x - \alpha) e^{-x}$ pour différentes valeurs de α .

$$\begin{aligned}
 I_A &= I_0 \sigma_A P_A \theta_A \Delta \Omega T_A \\
 I_B &= I_0 \sigma_B P_B (\theta_B - \alpha_B \theta_A) \Delta \Omega T_B
 \end{aligned}
 \tag{8.4}$$

avec α_B coefficient d'écran fonction de l'énergie. En fonction de t on aura donc pour I_B :

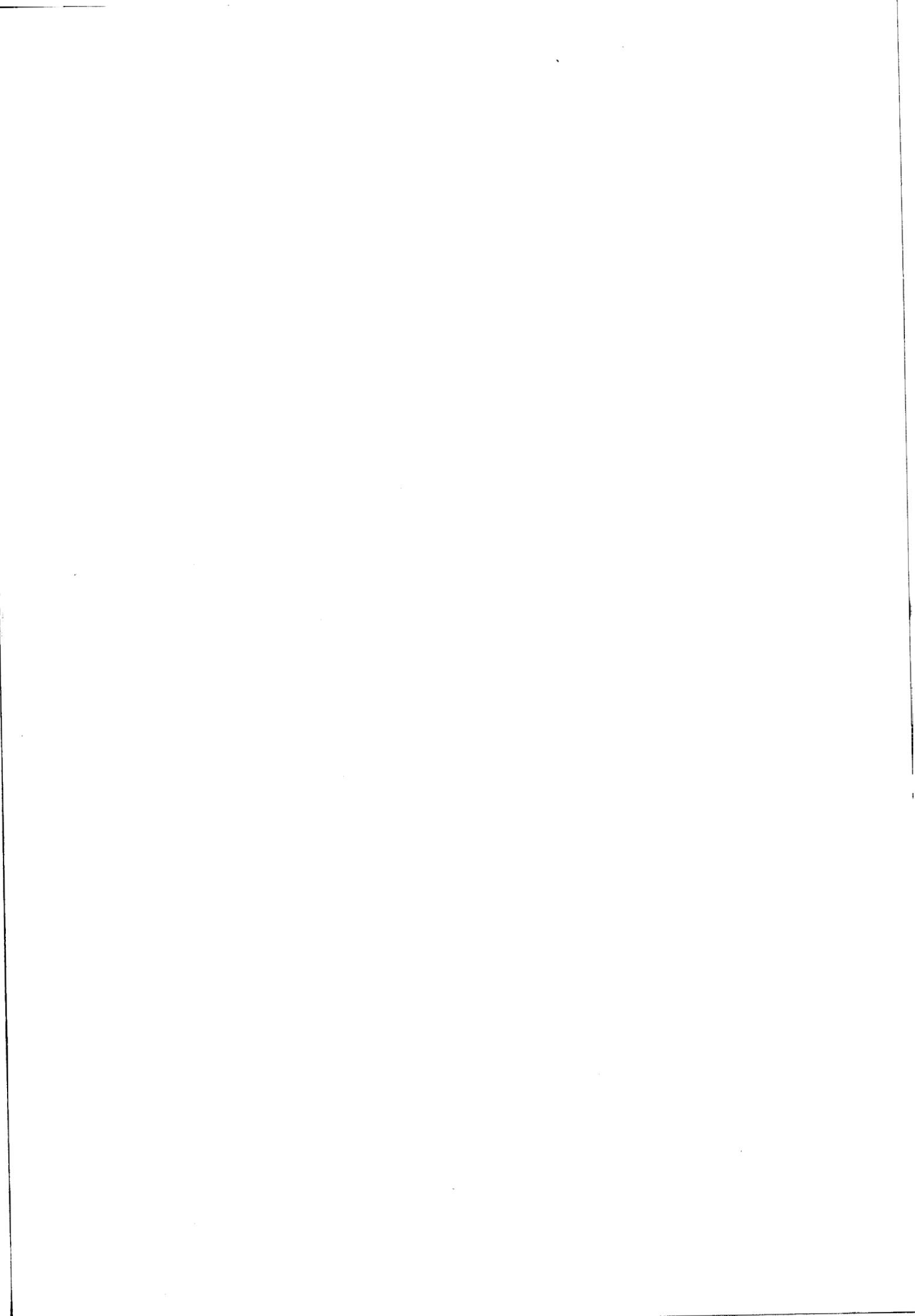
$$I_B = I_0 \sigma_B P_B \theta_A^\circ \left(\frac{\theta_B^\circ}{\theta_A^\circ} + St - 1 - \alpha_B \right) e^{-St} \Delta \Omega T_B \tag{8.5}$$

La variation de I_B peut être modélisée par la fonction :

$$y = (1 + St - \alpha_B) e^{-St} \tag{8.6}$$

en prenant $\theta_B^\circ / \theta_A^\circ = 2$, on a reporté la variation de y en fonction de St pour différentes valeurs de α_B (0, 0.5, 1), sur la figure 8.2.

On observe figure 8.3 que la valeur de α influe sur la forme du profil. On peut donc comprendre l'influence de l'énergie de l'ion incident (E_0) sur la forme d'un profil tel que ceux observés figure 2.5 du chapitre 2. Il reste cependant à expliquer la différence entre le Mo (pour lequel α semble varier de 1 à 0 quand E_0 augmente) et le Ni (pour lequel α semble constant et proche de 1). Ceci doit être lié à la nature du coefficient α pour lequel la littérature ne donne pas d'information précise et dans lequel doivent probablement intervenir les probabilités de neutralisation.



BIBLIOGRAPHIE DES ANNEXES

- (1) S. KASZTELAN, Y. JACQUIN rapport I.F.P. n° (1981)
- (2) S. KASZTELAN DEA LILLE (1982)
- (3) J. GRIMBLOT thèse d'état LILLE n° 367 (1977)
- (4) A. D'HUYSSER thèse d'état LILLE n° 534 (1982)
- (5) J. MENDIALDUA thèse d'état LILLE n° 599 (1983)
- (6) I. LINDAU, W.E. SPICER J. Electr. Spectr 3, 409 (1974)
- (7) F. WUILLEMIER, M.O. KRAUSE in "Electron spectra"
D.A. SHIRLEY Eds North Holland Amsterdam (1972)
- (8) J.H. SCOFIELD J. Electr. Spectr. 8, 129 (1976)
- (9) R.F. REILMAN, A. MSEZANE, S.T. MANSON J. Electr. Spectr. 8, 389 (1976)
- (10) M. EBEL Surf. Int. Anal. 2, 173 (1980)
- (11) M. KLASSON, A. BERNDTSSON, J. HELDMAN, R. NILSSON, R. NYHOLM, C.
NORDLING J. Electr. Spectr. 3, 427 (1974)
- (12) R.B. SHALVOY, P.J. REUCROFT, J. Electr. Spectr. 12, 351 (1977)
- (13) P. ANGEVINE, J.C. VARTULI, W.N. DELGASS Proc. Int. Congr. Catal. 6 th,
2, 1976 (1977)
- (14) C. DEFOSSE, P. CANESSON, P.G. ROUXHET, B. DELMON J. Catal. 51, 269
(1978)
- (15) F.P.J.M. KERKHOF, J.A. MOULIJN J. Phys. Chem. 83, 142 (1979)
- (16) P. DUFRESNE thèse de docteur-ingénieur LILLE n° 260 (1981)
- (17) P. DUFRESNE, E. PAYEN, J. GRIMBLOT, J.P. BONNELLE J. Phys. Chem. 85,
2344 (1981)
- (18) P. GRANVALLET rapport IFP n° 31 024 (1983)
- (19) M.S. Mc INTYRE, M.G. COOK Anal. Chem. 47, 2208 (1975)
- (20) J.P. BONNELLE, J. GRIMBLOT, A. D'HUYSSER J. Electr. Spectr. 7, 151
(1975)
- (21) M. OKU, K. HIROKAWA J. Electr. Spectr 8, 475 (1976)
- (22) R.C. CHIN, D.M. HERCULES J. Phys. Chem. 86, 3079 (1982)
- (23) E. PAYEN thèse d'état LILLE n° 599 (1983)
- (24) P. DHAMELINCOURT thèse d'état LILLE n° (1979)
- (25) E. PAYEN, M.C. DHAMELINCOURT, P. DHAMELINCOURT, J. GRIMBLOT, J.P.
BONNELLE Appl. Spectr. 36, 30 (1982)
- (26) H. KNOZINGER, H. JEZIOROWSKI J. Phys. Chem. 82, 2002 (1978)



- (27) H. JEZIOROWSKI, H. KNOZINGER J. Phys. Chem. 83, 1166 (1979)
- (28) H. KNOZINGER, H. JEZIOROWSKI, E. TAGLAEUR Proc. 7th inter. Cong. Catal. TOKYO, 604 (1980)
- (29) D.P. SMITH J. Appl. Phys. 38, 340 (1967)
- (30) D.P. SMITH Surf. Sci. 25, 171 (1971)
- (31) E.P.T. SUURMEIJER, A.L. BOERS Surf. Sci. 43, 309 (1973)
- (32) J.M. POATE, T.M. BUCK in "Experimental methods in catalytic research" vol. III.
R.B. ANDERSON, P.T. DAWSON Eds. Academic Press (1976)
- (33) H. NIEHUS, E. BAUER Surf. Sci. 47, 222 (1976)
- (34) E. TAGLAUER, W. HEILAND Appl. Phys. 9, 261 (1976)
- (35) W.L. BAUN, Appl. Surf. Sci. 1, 81 (1977)
- (36) E.N. HAEUSSLER Surf. Int. Anal. 2, (4), 134 (1980)
- (37) W.L. BAUN, Appl. Surf. Sci. 13, 198 (1982)
- (38) W. HEILAND Appl. Surf. Sci. 13, 282 (1982)
- (39) W.L. BAUN Phys. Rev. A 17, 849 (1978)
- (40) R.C. Mc CUNE, J.E. CHELGREN, M.A.Z. WHEELER Surf. Sci. 84, L 515 (1979)
- (41) R.C. Mc CUNE, J. Vac. Sci. Tech. 18 (3), 700 (1981)
- (42) H.D. HAGSTRUM Phys. Rev. 96, 335 (1954)
- (43) H.D. HAGSTRUM in "Electron and Ion Spectroscopy of solids" L. FIERMANS, J. VENNIK, W. de KEYSER Eds. NATO ASI Séries B vol. 32 plenum press (1978)
- (44) R.L. ERICKSON, D.P. SMITH Phys. Rev. Lett. 34, 297 (1975)
- (45) T.W. RUSH, R.L. ERICKSON, J. Vac. Sci. Tech. 13, 374 (1976)
- (46) L.K. VERHEY, B. POELSEMA, A.L. BOERS Nucl. Instr. methods 132, 565 (1976)
- (47) S.M. DAVIS, J.C. CARVER, A. WOLD Surf. Sci. 124, L12 (1983)
- (48) O.S. OEN Surf. Sci. 131, L407 (1983)
- (49) R.S. WILLIAMS J. Vac. Sci. tech. 20 (3), 770 (1982)
- (50) R.M. TROMP J. Vac. Sci. Tech. A1, 1047 (1983)
- (51) G.K. WEHNER, J. Vac. Sci. Tech. A1, 487 (1983)
- (52) H.L. BAY, J. BOHDANSKI Appl. Phys. 19, 421 (1980)
- (53) P. SIGMUND Phys Rev. 184, 383 (1969)
- (54) H.W. WERNER Surf. Sci. 47, 301 (1975)
- (55) M.P. SEAH, thin solid Films 81, 279 (1981)
- (56) E. TAGLAEUR Appl. Surf. Sci. 13, 80 (1982)
- (57) K.S. KIM, W.E. BAITINGER, N. WINOGRAD Surf. Sci. 55, 285 (1976)
- (58) H. HOLM, S. STORP, Appl. Phys. 12, 101 (1977)

- (59) R. KELLY, Surf. Sci. 90, 280 (1979)
- (60) R. KELLY, Surf. Sci. 100, 85 (1980)
- (61) J.W. COBURN thin solid film 64, 371 (1979)
- (62) H.M. NAGUIB, R. KELLY, radiat. Eff. 25, 1 (1975)
- (63) B.J. GARISSON, Surf. Sci. 114, 23 (1982)
- (64) H. JEZIOROWSKI, H. KNOZINGER, E. TAGLAVER, C. VOGDT, J. Catal. 80, 286 (1983)
- (65) I.M. THORRENS "Interatomic potentials" Academic Press (1972)
- (66) G. MOLIERE, Z. Naturforsh 2a, 133 (1947)
- (67) O.B. FIRSOV, Sov. Phys. JETP 36, 1076 (1959)
- (68) W. HEILAND, E. TAGLAUER, M.T. ROBINSON, Nucl. Intr. Meth. 132, 655 (1976)
- (69) K. WILSON, L. HAGGMARK, L. BIERSACK, Phys. Rev. Sect. B 15, 2458 (1980)
- (70) M. HOUARI Communication personnelle LILLE (1984)
- (71) A. BENNINGHOVEN, Z. Phys. 230, 403 (1971)
- (72) S. HOFFMAN Appl. Phys. 9, 59 (1976)
- (73) S. HOFFMAN Appl. Phys. 13, 205 (1977)