

N° d'ordre : 688

50376
1986
81

50376
1986
81

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le titre de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Rafeh BECHARA

L'ION Cu^+ DANS DIFFERENTES MATRICES : ASPECTS PHYSICO-CHIMIQUES ET CATALYTIQUES



Soutenue le 2 Juillet 1986 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

J.P.	BONNELLE
A.	ABOU-KAIS
J.C.	LAVALLEY
D.	OLIVIER
J.	GRIMBLOT
P.	CHAUMETTE

Président et Rapporteur
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur

A mon Père, à ma Mère
toute mon affection

A mes Frère et Soeurs
toute ma reconnaissance

A tous ceux qui me sont chers

Ce travail a été effectué au laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène, U.A. C.N.R.S. n° 402, de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres-Artois.

J'exprime mes vifs remerciements à son Directeur, Monsieur le Professeur J.P. BONNELLE, de m'avoir accueilli dans son laboratoire. Les conseils qu'il m'a prodigués et les discussions enrichissantes que nous avons eues ont été pour moi très précieux et ont permis de mener à bien ce travail.

Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

J'adresse mes plus chaleureux remerciements à Monsieur A. ABOU-KAIS, Professeur à l'Université Libanaise, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail à travers de nombreuses discussions.

De plus, je suis très sensible à l'honneur qu'il me fait en participant au Jury de cette thèse.

Monsieur J.C. LAVALLEY, Directeur de Recherches C.N.R.S. à l'Université de Caen, a bien voulu examiner de façon très approfondie ce travail et participer au Jury de cette thèse. Je tiens à lui présenter à cette occasion mes remerciements les plus respectueux.

Je suis très honoré de la présence, dans ce Jury, de Madame D. OLIVIER, Professeur à l'Université de Paris VI. Je la remercie d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Monsieur J. GRIMBLLOT, Professeur à l'E.N.S.C. de Lille, a aimablement accepté d'examiner ce travail. Je l'en remercie vivement.

Qu'il me soit permis de remercier particulièrement Monsieur P. CHAUMETTE, Ingénieur de Recherches à l'Institut Français du Pétrole, pour la sympathie qu'il m'a témoignée à travers de nombreuses discussions et pour sa participation au Jury.

Mes remerciements vont également à la Direction et aux Personnels de la Division "Cinétique et Catalyse" de l'I.F.P. pour l'accueil qu'ils m'ont réservé, lors de mon stage, dans leur laboratoire.

J'adresse tous mes remerciements à l'équipe "Chromite de Cuivre" pour les discussions que nous avons eues.

Qu'il en soit de même pour le Personnel Technique du laboratoire pour l'aide qu'il m'a apportée.

La réalisation dactylographique de cette thèse a été faite conjointement, de façon harmonieuse, par Mesdames N. BREMARD et C. DESBONNET et le tirage par Madame L. SAINLEGER ; qu'elles trouvent ici l'expression de mes sincères remerciements.

Enfin, il m'est agréable d'associer à ces remerciements tous mes amis du laboratoire ; qu'ils trouvent ici l'expression de ma sympathie et qu'ils soient assurés de toute mon amitié.

T A B L E D E S M A T I E R E S

--0000000--

	page
INTRODUCTION GENERALE	1
BIBLIOGRAPHIE.....	5
<u>P R E M I E R E P A R T I E :</u>	
"ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE D'OXYDES MIXTES : Cu-Cr-O, Cu-Al-O ET Cu-Th-O".	
<u>CHAPITRE I : PREPARATION ET CARACTERISATION DES COMPOSES Cu-Cr-O,</u>	
Cu-Al-O ET Cu-Th-O A L'ETAT OXYDE.....	9
I. INTRODUCTION.....	9
II. STRUCTURE SPINELLE.....	10
II.1. Préparation et structure des composés Cu-Cr-O.....	11
II.2. Préparation et structure du composé Cu-Al-O.....	12
III. COMPOSES Cu-Th-O.....	15
III.1 Structure des solides purs CuO et ThO ₂	15
III.2 Préparation.....	16
III.3 Diffraction X.....	17
III.4 Résonance paramagnétique électronique.....	17
III.4.1. Principe de base de l'analyse par R.P.E.....	17
III.4.2. Résultats R.P.E.....	18
III.5 Résultats S.P.X.....	21
III.5.1. Stoechiométrie de surface de différents rapports atomiques Cu/Th.....	21
III.5.2. Energie de liaison des électrons 2p _{3/2} du cuivre..	22
III.5.3. Relation entre les caractéristiques de la raie 2p _{3/2} du cuivre et la covalence de la liaison Cu-O.....	23

III.6 Spectroscopie de rétrodiffusion ionique (S.R.I.).....	25
III.6.1. Principe	25
III.6.2. Résultats S.R.I.....	26
III.7 Conclusion et modélisation.....	27
 CHAPITRE II : CARACTERISATION DES COMPOSES DE STRUCTURE SPINELLE SOUS DIVERSES ATMOSPHERES REDUCTRICES : H_2 , CO ET H_2/CO	
I. INTRODUCTION.....	31
II. COMPOSES Cu-Cr-O.....	31
II.1. Composition et structure des catalyseurs.....	31
II.2. Aire métallique, aire spécifique et aire oxyde.....	33
II.3. Résultats S.P.X.....	33
II.3.1. Comportement du composé Cu/Cr = 1 sous monoxyde de carbone.....	34
II.3.1.1. Caractérisation des différentes espè- ces cuivre à l'état réduit.....	34
II.3.1.2. Etude de la raie S.P.X. Cls.....	36
II.3.1.3. Etude de la raie S.P.X. Ols.....	36
II.3.1.4. Evolution de la stoechiométrie avec le traitement.....	36
II.4. Comparaison entre les traitements sous hydrogène et sous monoxyde de carbone.....	37
II.5. Comportement du composé Cu/Cr = 1 sous mélange réaction- nel H_2/CO	38
II.5.1. Etude par diffraction X.....	38
II.5.2. Résultats S.P.X.....	38
II.5.2.1. Evolution de la raie $Cu2p_{3/2}$	38
II.5.2.2. Evolution de la stoechiométrie avec la température de traitement sous mé- lange H_2/CO	39
II.6. Conclusion.....	40
III. COMPOSE Cu-Al-O.....	41
III.1 Résultats S.P.X.....	41
III.1.1 Comportement du composé Cu/Al = 0,5 sous hydro- gène.....	41
III.1.1.1 Caractérisation des différentes espè- ces cuivre à l'état réduit.....	41

II.5. Nature des sites catalytiques.....	61
III. SYSTEME Cu-Al-O.....	65
III.1 Introduction.....	65
III.2 Activité.....	65
III.3 Distributions des produits et nature du site catalytique.	66
IV. SYSTEMES Cu-Th-O.....	67
IV.1. Variation de l'activité pour le composé de rapport Cu/Th = 0,083.....	67
IV.2. Comparaison de l'activité des catalyseurs.....	68
IV.3. Sélectivité.....	69
IV.4. Corrélation activité-structure et nature du site cataly- tique.....	69
V. CONCLUSION.....	72
<u>CHAPITRE IV</u> : REACTION CO + H ₂	73
I. INTRODUCTION.....	73
II. CONSIDERATIONS THERMODYNAMIQUES.....	74
III. SYSTEMES Cu-Cr-O.....	76
III.1 Activité et distribution des produits.....	77
III.2 Influence des paramètres opératoires.....	77
IV. DISTRIBUTION DES PRODUITS POUR LES DIFFERENTS CATALYSEURS....	78
V. CORRELATION ACTIVITE-STRUCTURE.....	79
VI. MECANISME REACTIONNEL.....	80
VII. CONCLUSION.....	82
BIBLIOGRAPHIE.....	83
CONCLUSION GENERALE.....	89
BIBLIOGRAPHIE	95

III.1.1.2 Décomposition des raies $\text{Cu}2p_{3/2}$	42
III.1.1.3 Etude des raies S.P.X. $\text{Cu}3s$ et $\text{Al}2s$..	43
III.1.2 Comportement du composé $\text{Cu}/\text{Al} = 0,5$ sous mono- xyde de carbone.....	43
III.1.2.1 Evolution de la raie $\text{Cu}2p_{3/2}$	43
III.1.2.2 Etude des raies S.P.X. $\text{Cl}s$ et $\text{O}s$	44
III.1.2.3 Décomposition des raies $\text{Cl}s$ et $\text{O}s$...	44
III.1.2.4 Evolution de la stoechiométrie avec la température de réduction.....	46
III.2 Comparaison entre le traitement sous hydrogène et sous monoxyde de carbone.....	47
III.3 Comportement du composé $\text{Cu}/\text{Al} = 0,5$ sous mélange réac- tionnel H_2/CO	47
III.3.1 Résultats S.P.X.....	47
III.3.1.1 Evolution de la raie $\text{Cu}2p_{3/2}$	47
III.3.1.2 Evolution de la stoechiométrie avec la température de traitement sous mé- lange H_2/CO	49
III.4 Conclusion.....	49
BIBLIOGRAPHIE.....	51

DEUXIEME PARTIE :

"TESTS CATALYTIQUES"

<u>CHAPITRE III : HYDROGENATION DE DIENES.....</u>	57
I. INTRODUCTION.....	57
II. SYSTEMES $\text{Cu}-\text{Cr}-\text{O}$	58
II.1. Variation de l'activité pour le composé de rapport $\text{Cu}/\text{Cr} = 1$	58
II.2. Comparaison de l'activité des catalyseurs.....	58
II.3. Sélectivité.....	59
II.4. Corrélacion entre l'activité et la structure des cataly- seurs.....	60
II.4.1. Activité d'hydrogénation à l'état initial.....	60
II.4.2. Activité d'hydrogénation à l'état stationnaire.	60
II.4.3. Activité d'isomérisation trans + cis.....	61

ANNEXE I :

SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS.....	1
--------------------------------------	---

ANNEXE II :

APPAREILLAGE	21
--------------------	----

ANNEXE III :

RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE	25
---	----

ANNEXE IV :

SPECTROSCOPIE DE RETRODIFFUSION IONIQUE	31
---	----

ANNEXE V :

HYDROGENATION DE DIENES	35
-------------------------------	----

ANNEXE VI :

HYDROGENATION DU MONOXYDE DE CARBONE	39
--	----

BIBLIOGRAPHIE DES ANNEXES.....	41
--------------------------------	----

INTRODUCTION GENERALE

-=0000000=-

INTRODUCTION GENERALE

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

Les composés Cu-Cr-O appelés communément "chromites de cuivre" sont employés en catalyse hétérogène depuis de nombreuses années dans des réactions d'hydrogénation sélective de composés polyinsaturés (1-8). Ils ont été très étudiés dans le cadre de la conversion du monoxyde de carbone (9-15), la synthèse du méthanol (16,17) et également pour la combustion de monoxyde de carbone et d'hydrocarbures légers (18-22) en catalyse d'oxydation.

Concernant les réactions d'hydrogénation, de nombreux auteurs ont tenté de définir le ou les sites actifs. Pour ADKINS, la forme active serait les espèces Cu^{2+} . OKKERSEE et Coll. (23) utilisant Cu-Mg-SiO₂ dans l'hydrogénation en phase gaz du cyclohexène, indiquent que l'activité est plutôt reliée aux cristallites de cuivre métal. JOHANSSON et LUNDIN (24) montrent qu'il existe plusieurs domaines d'activité dans l'hydrogénation des huiles de soja et de colza reliées à des états de réduction différents du chromite de cuivre et que le catalyseur idéal consiste en petits cristallites de cuivre métal recouvrant partiellement une couche de cuivre oxydé (25). TEICHNER et Coll. (26) soulignent l'effet du support sur le cuivre lors de l'hydrogénation sélective du cyclopentadiène et ces auteurs attribuent l'activité catalytique aux seuls sites métalliques en interaction avec le support (Al₂O₃, SiO₂, MgO...).

Un problème analogue se pose pour les réactions de transformation du mélange gazeux CO-H₂, domaine dans lequel la bibliographie est plus fournie. BORESKOV et Coll. (27,28) ont étudié le chromite de cuivre (Cu/Cr = 0,5) seul ou associé à d'autres cations (Mg, Mn, Co, Fe, Ni) dans une structure spinelle. Certains auteurs (29) attribuent l'activité au cuivre métallique

alors que d'autres le rendent responsable de la désactivation du catalyseur (30). BORESKOV, quant à lui, relie l'activité de conversion à la présence d'ions Cu^{2+} réductibles en ions Cu^+ en milieu réactionnel. Les mêmes conclusions s'appliquent à la synthèse du méthanol sur les spinelles contenant du cuivre (31).

Notre laboratoire a, pour sa part, entrepris une étude détaillée des systèmes catalytiques Cu-Cr-O, basée sur une connaissance précise du solide dans les états oxyde et réduit (32-34). Notre travail s'inscrit dans la continuité de cette étude et, en particulier, dans les réactions suivantes :

hydrogénation de diènes et réactions $\text{CO} + \text{H}_2$.

Nous avons également étendu cette étude à d'autres systèmes tels que le composé Cu-Al-O ($\text{Cu/Al} = 0,5$) de structure identique aux composés Cu-Cr-O et d'autres de structure différente : Cu-Th-O.

Une étude complète en catalyse nécessite une bonne connaissance de l'état de surface du catalyseur.

La technique S.P.X., Spectroscopie de Photoélectrons Induits par Rayons X, est une méthode d'investigation de la surface d'un solide ; elle permet d'aborder quelques problèmes fondamentaux en catalyse (35-41) :

- La nature des espèces chimiques présentes à la surface des catalyseurs.
- Les concentrations relatives des éléments composant le solide étudié ; en particulier sont-elles identiques en surface et dans le volume ?
- Quels sont les degrés d'oxydation, les environnements chimiques (symétrie et nature du (des) coordina(t)s) des différents éléments ?

Les caractérisations de la structure chimique des catalyseurs représentent une première partie importante de notre travail autour de laquelle s'est articulée l'étude des propriétés catalytiques des différents solides. Pour ce faire, outre la spectroscopie de photoélectrons, d'autres techniques physico-chimiques telles que la diffraction X, la résonance paramagnétique électronique et la spectroscopie de rétrodiffusion ionique ont été mises en oeuvre. Nous avons ainsi étudié des composés à base de cuivre associés à

des cations différents (Cr, Al et Th) à l'état de précurseurs oxydes et après des traitements sous atmosphères réductrices : H_2 , CO et sous mélange réactionnel H_2/CO ; l'objectif était de se placer dans des conditions proches de celles des réactions catalytiques.

La deuxième partie concerne des études en réacteur dynamique de l'hydrogénation de diènes et de la conversion du mélange $CO-H_2$: elle vise à définir, avec le plus de précision possible, la nature du ou des sites actifs et de proposer un mécanisme de réaction.

Ce mémoire comporte donc deux parties :

* Dans la première partie, consacrée à l'étude physico-chimique d'oxydes mixtes, nous avons exposé le mode de préparation et la caractérisation des composés $Cu-Cr-O$, $Cu-Al-O$ et $Cu-Th-O$ à l'état oxyde (**Chapitre I**) ; ensuite nous avons étudié et caractérisé les solides de structure spinelle $Cu-Cr-O$ et $Cu-Al-O$ sous diverses atmosphères réductrices : H_2 , CO et H_2/CO (**Chapitre II**).

* Dans la deuxième partie, relative aux tests catalytiques, les solides ont été étudiés dans l'hydrogénation de diènes (**Chapitre III**) et la réaction $CO + H_2$ (**Chapitre IV**).

Le principe et les caractéristiques essentielles de techniques spectroscopiques, ainsi que la description des montages catalytiques, sont reportés dans une partie "Annexes".

BIBLIOGRAPHIE

- (1) T.L. MOUNTS et H.J. DUTTON
J. Amer. Oil. Chem. Soc. 44, 67 (1967).
- (2) S. KORITALA, E. SELKE et H.J. DUTTON
J. Amer. Oil. Chem. Soc. 50, 310 (1973).
- (3) S. KORITALA, R.O. BUTTERFLIED et J.J. DUTTON
J. Amer. Oil. Chem. Soc. 50, 317 (1973).
- (4) S. KORITALA et C.R. SCHOLFIED
J. Amer. Oil Chem. Soc. 47, 262 (1970).
- (5) S. KORITALA
J. Amer. Oil. Chem. Soc. 47, 463 (1970).
- (6) S. KORITALA et E. SELKE
J. Amer. Oil. Chem. Soc. 48, 222 (1971).
- (7) H. ADKINS et R. CONNOR
J. Amer. Chem. Soc. 53, 1091 (1931).
- (8) R. CONNOR, K. FOLKERS et H. ADKINS
J. Amer. Chem. Soc. 54, 1138 (1932).
- (9) T.M. YUR'EVA, G.K. BORESKOV et V. Sh. GRUVER
Kinet. Catal. 10 (2), 294 (1969).
- (10) T.M. YUR'EVA, G.K. BORESKOV et V. Sh. GRUVER
Kinet. Catal. 10 (4), 862 (1969).
- (11) B. MIYA, F. HOSNINO et I. IWASA
J. Catal. 5, 401 (1966).
- (12) J. ESCARD, I. MANTIN et R. SIBUT-PINOTE
Bull. Soc. Chim. Fr. 3403 (1970).
- (13) V.I. SHARKINA, G.I. SALOMATIN et C.A. BOEVSKAYA
Kinet. Catal. 19 (6), 1598 (1978).

- (14) V.V. GRIGOR'EV, G.A. DANTSING, V.S. SOBOLEVSKII et N.F. VORONTSOVA
Kinet. Catal. 19 (5), 1352 (1978).
- (15) V.E. OSTROVSKII et A.A. DYATLOV
Kinet. Catal. 20 (4), 958 (1979).
- (16) K. KLIER
"Advanced Methanol Synthesis Catalysts" 2nd Semmiannual Technical
Progress Report to ERDA and NSF (RANN), Grant AER-75-03776, December
10 (1976).
- (17) G. APAI, J.R. MONNIER et M.J. HANRAHAN
J. Chem. Soc. Chem. commun p. 212 (1984).
- (18) W. HERTL et R.J. FARRAUTO
J. Catal. 29, 352 (1973).
- (19) W.L. MORGAN et R.J. FARRAUTO
J. Catal. 31, 140 (1973).
- (20) A.D. TERESHCHENKO, G.E. YUZEFOVICH et V.M. VLASENKO
Kinet. Catal. 18 (6), 1481 (1977).
- (21) G.E. YUZEFOVICH et R.P. GURA
React. Kinet. Catal. Lett. 6, 175 (1977).
- (22) Y.F. YU YAO et J.T. KUMMER
J. Catal. 46, 388 (1977).
- (23) C. OKKERSEE, A. DEJONGE, J.W.E. COENEN et A. ROZENDAAL
J. Amer. Oil. Chem. Soc. 44, 152 (1967).
- (24) L.E. JOHANSSON et S.T. LUNDIN
J. Amer. Oil. Chem. Soc. 56 (12), 974 (1979).
- (25) L.E. JOHANSSON et S.T. LUNDIN
J. Amer. Oil. Chem. Soc. 56 (12), 987 (1979).
- (26) M.B. TAGHAVI, G. PAJONK et S.J. TEICHNER
Bull. Soc. Chim. Fr. 1, 285 (1978).

- (27) T.M. YUR'EVA, G.K. BORESKOV, V.V. POPOVSKII, V.A. CHIGRINA et L.S. EGOROVA
Kinet. Catal. 12, 140 (1971).
- (28) G.K. BORESKOV, T.M. YUR'EVA, V.A. CHIGRINA et A.A. DAVYDOV
Kinet. Catal. 19, 915 (1978).
- (29) S.P.S. ANDREW et W. WYRWAS
Chemik. 23, 35 (1970).
- (30) I.B. PERI
J. Phys. Chem. 69, 220 (1965).
- (31) T.M. YURIEVA et T.P. MINYUKOVA
React. Kinet Catal. Lett. 29 (1), 55 (1985).
- (32) A. D'HUYSSER, G. WROBEL et J.P. BONNELLE
Nouv. J. Chim. 6, 437 (1982).
- (33) G. WROBEL, A. D'HUYSSER et J.P. BONNELLE
Nouv. J. Chim. 8, 291 (1984).
- (34) a) C.F. AISSI, M. DAAGE, G. WROBEL, M. GUELTON et J.P. BONNELLE
Appl. Catal. 3, 187 (1982).
b) C.F. AISSI, M. DAAGE, M. GUELTON, J.P. BONNELLE, J.B. NAGY et E.G. DEROUANE
J. Catal. 76, 231 (1982).
- (35) W.N. DELGASS, T.R. HUGHES et C.S. FADLEY
Catalysis Rev. 4, 179 (1971).
- (36) J.S. BRINEN
J. Electr. Spectr. and Relat. Phenom. 5, 377 (1974).
- (37) C.R. BRUNDLE
Surf. Sci. 48, 99 (1975).
- (38) J.C. VEDRINE
J. Microsc. Spectr. Electr. 1, 285 (1976).

- (39) P. CANESSON et C. DEFOSSE
J. Microsc. Spectr. Electr. 1, 429 (1976).

- (40) W.N. DELGASS, G.L. HALLER, R. KELLERMAN et J.H. LUNSFORD
"Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis" Academic Press, New-York,
San-Francisco, London, p. 267 (1979).

- (41) M.W. ROBERTS
"Advances in Catalysis", Academic Press, 29, 55 (1980).

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

"ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE D'OXYDES MIXTES :
Cu-Cr-O, Cu-Al-O ET Cu-Th-O".

- = 00000000 = -

CHAPITRE I

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

PREPARATION ET CARACTERISATION DES COMPOSES

Cu-Cr-O, Cu-Al-O et Cu-Th-O

A L'ETAT OXYDE

PREPARATION ET CARACTERISATION DES COMPOSES

Cu-Cr-O, Cu-Al-O et Cu-Th-O

A L'ETAT OXYDE

--0000000--

I - INTRODUCTION -

Il s'agit dans ce chapitre d'étudier et de caractériser les composés à base de cuivre associé à des cations différents tels que : le chrome, l'aluminium et le thorium dans des structures de type oxyde.

Les solides à base de cuivre associé au chrome ou à l'aluminium sont des oxydes de structure spinelle, dont nous allons rappeler brièvement les caractéristiques. Nous indiquerons leur mode de préparation et leurs propriétés physico-chimiques à l'état oxyde.

Compte-tenu de l'intérêt catalytique que présente la thorine (1-3) et les composés "cuivre supporté sur thorine" (4-6), notamment dans la synthèse du méthanol à partir de $\text{CO} + \text{H}_2$, nous nous sommes également intéressés à l'étude de composés de cuivre associé au thorium dans un environnement cristallographique différent de ceux constatés dans les systèmes précédents. Les solides Cu-Th-O seront préparés de la même manière que les composés Cu-Cr-O et Cu-Al-O, l'objectif étant de préciser l'état chimique et l'environnement du cuivre en présence de la thorine.

Différentes techniques physico-chimiques (Diffraction X, Résonance Paramagnétique Electronique, Spectroscopie de Photoélectrons Induits par Rayons X et Spectroscopie de Rétrodiffusion Ionique) ont été mises en oeuvre afin de définir la structure et la distribution ionique de ces nouveaux solides.

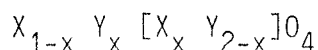
II -STRUCTURE SPINELLE -

Les spinelles doivent leur nom à l'espèce minéralogique naturelle $MgAl_2O_4$ qui cristallise dans le système cubique. Ils constituent une classe importante des composés ayant la même structure cristalline tels que VMn_2O_4 , $NiLi_2F_4$, $MoAg_2O_4$, $CuCr_2O_4$ ou $\gamma-Fe_2O_3$. La plus petite maille du réseau spinelle présentant la symétrie cubique contient huit fois la formule : $[XY_2Z_4]$. Les ions Z peuvent être : S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-} , CN^- , F^- ou O^{2-} . Les exemples cités montrent que les couples (X,Y) peuvent avoir les valences (4,2) ; (2,1) ; (6,1) ; (2,3) ou (0,3). Seul le cas du spinelle naturel, dans lequel $Z = O^{2-}$ (oxyde) et les ions X et Y sont respectivement di et tri-valent, sera étudié.

Les ions O^{2-} forment un réseau cubique faces centrées comportant deux sortes de sites : 64 tétraédriques et 32 octaédriques par maille, limités respectivement par 4 et 6 ions O^{2-} . Seuls 8 sites tétraédriques (appelés A) et 16 sites octaédriques (appelés B) sont occupés. D'après GREENWOOD (7), la structure spinelle peut être représentée (figure I.1) par 8 octants alternés, 4 tétraèdres AO_4 et 4 cubes B_4O_4 . Dans chaque octant, les 4 oxygènes ont la même orientation et forment un réseau cubique faces centrées, "les octants B" contiennent donc 16 O^{2-} et 16 B, "les octants A" 16 O^{2-} et 4 A.

Le problème fondamental concernant la structure des spinelles est la répartition des cations métalliques dans les sites tétraédriques (A) et octaédriques (B). En effet, dans le cas du spinelle normal $MgAl_2O_4$, les ions divalents occupent les sites A, les ions trivalents les sites B. Lorsque les ions divalents occupent la moitié des sites B, la structure est dite inverse.

Souvent, la structure n'est ni inverse, ni normale. La formule suivante résume toutes les dispositions possibles :



où l'on a mis entre crochets les ions occupant les sites octaédriques précédés des ions occupant les sites tétraédriques. Le paramètre x est ce qu'on appelle le taux d'inversion.

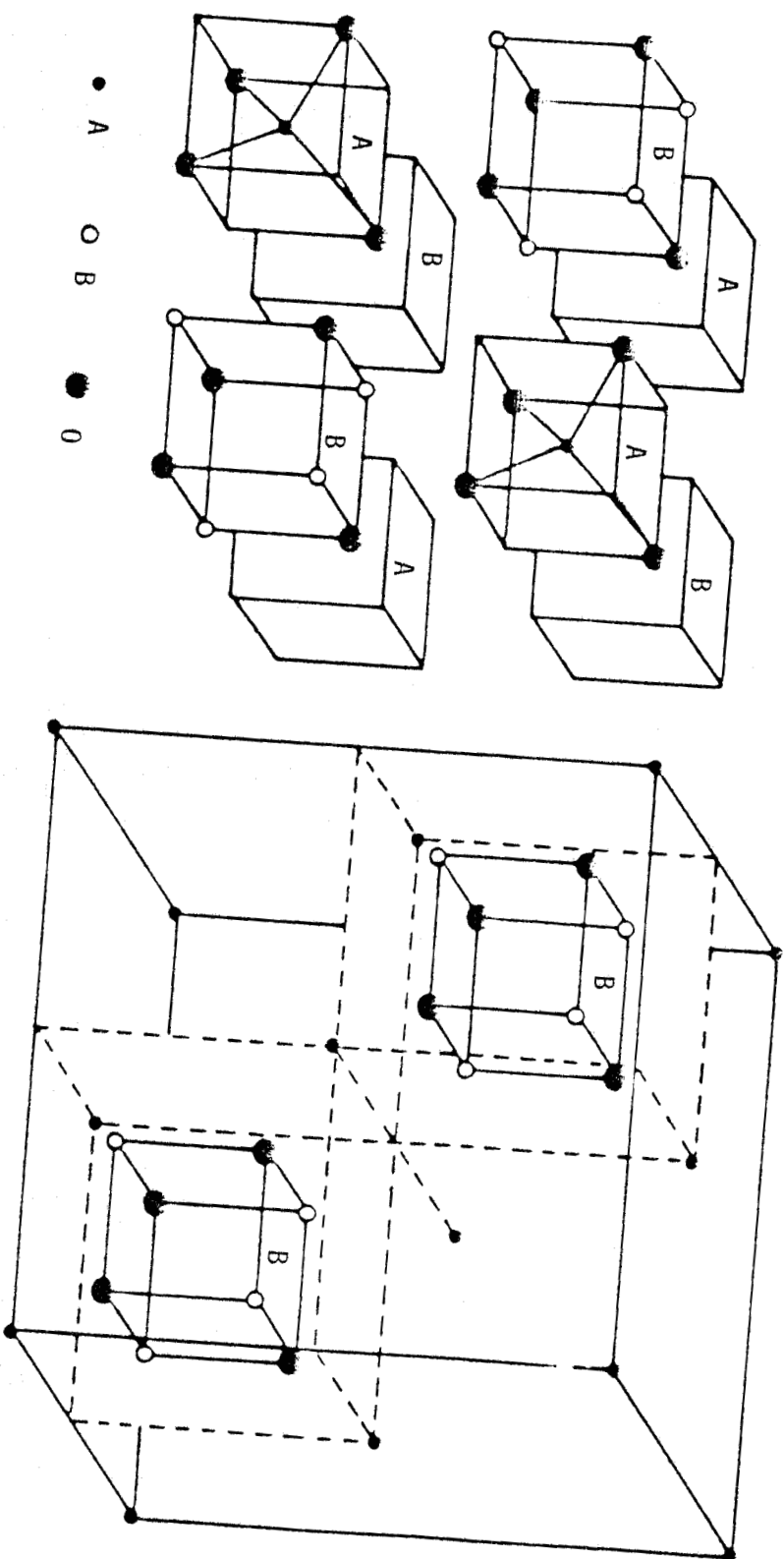


Figure I.1 : Structure spinelle.

Si $x = 0$, le spinelle est direct ou normal : formule $X[Y_2]O_4$.

Si $x = 1$, le spinelle est inverse : formule $Y[XY]O_4$.

Si $0 < x < 1$, le spinelle est mixte.

Il faut cependant souligner que le degré d'inversion dépend d'un certain nombre de facteurs que nous citons ci-dessous sans les détailler (7) :

- Les rayons ioniques.
- L'énergie électrostatique des réseaux (énergie de Madlung).
- La stabilisation des ions par le champ cristallin.
- Les effets de polarisation des liaisons.
- Le traitement thermique.

NAVROTSKY et KLEPPA (8,9) ont représenté les énergies préférentielles de coordination concernant quelques cations métalliques les plus courants (figure 1.2).

Pour les cations qui interviendront dans cette étude, il apparaît que, dans de nombreux solides, les ions Cr^{3+} ont une affinité à se placer en site octaédrique alors que les ions Cu^{2+} et Al^{3+} ont la même tendance à se placer en site tétraédrique ou octaédrique.

II.1. PREPARATION ET STRUCTURE DES COMPOSES Cu-Cr-O

Les solides ont été préparés au laboratoire par C. GUELTON. Ils sont obtenus par coprécipitation des hydroxydes de cuivre et de chrome par l'ammoniaque dans les conditions mises au point par G. WROBEL (10).

La coprécipitation est effectuée à partir d'un mélange de solutions de nitrates de cuivre et de chrome 0,1M et 0,2M dans des proportions désirées à 60°C, sous agitation constante par addition d'ammoniaque 2,89M de façon à maintenir la valeur du pH de fin de précipitation aux alentours de 6,2. On obtient un précipité vert sombre, à aspect de gel ; le précipité est rincé à l'eau distillée et filtré sur bûchner, puis séché dans une étuve à 75-80°C pendant une douzaine d'heures. Il est ensuite broyé, tamisé et décomposé pendant 4 heures à 370°C sous flux d'azote sec. On peut observer un dégagement d'eau et de vapeurs nitreuses lors de la montée en température. Au bout de quatre heures de traitement sous azote, on obtient le solide sous forme d'une poudre noire très fine.

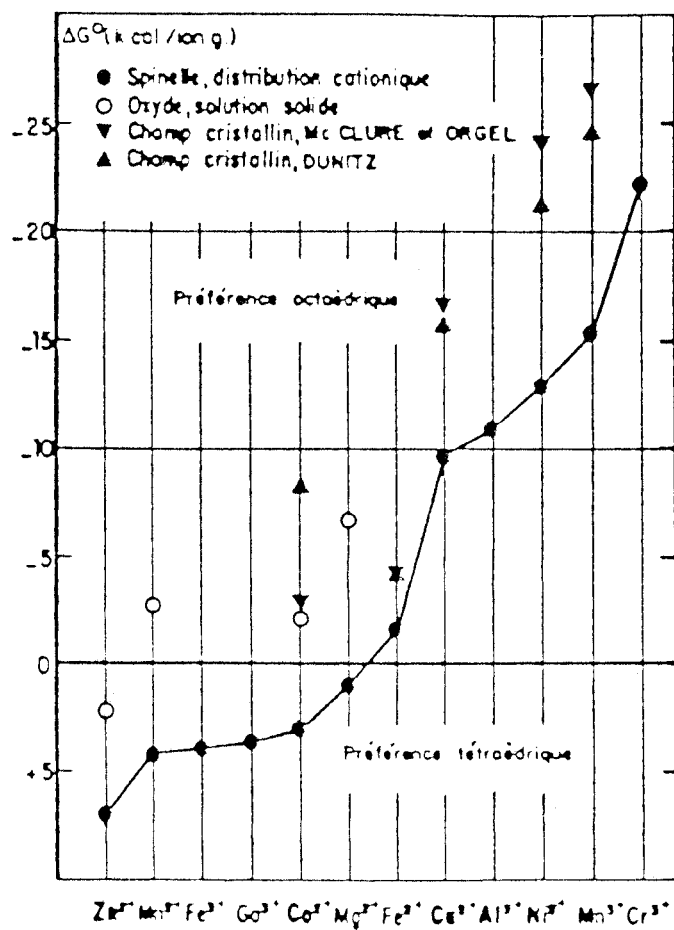


Figure 1.2 : Energie de stabilisation des cations (référence enthalpie négative : position octaédrique).



Dans ce travail, trois catalyseurs à base de cuivre et de chrome ainsi préparés ont été plus particulièrement étudiés. Il s'agit des solides de rapports $\text{Cu/Cr} = 0,5$, 1 et 1,4. Les solides de rapports $\text{Cu/Cr} = 1$ et 1,4 présentent une structure spinelle cubique particulière (11). Le composé de rapport $\text{Cu/Cr} = 0,5$ présente une structure spinelle quadratique proche à celle du chromite de cuivre pur CuCr_2O_4 (12).

Des dosages chimiques ont été effectués par dissolution des solides en milieu acide et dosage des éléments par absorption atomique. Les dosages directs des filtrats par absorption atomique ont montré que les coprécipités ont une composition pratiquement égale à celle du mélange de solution de départ avec une proportion en cuivre dans les filtrats inférieure à 2 ppm.

Un autre échantillon de chromite de cuivre de rapport $\text{Cu/Cr} = 0,5^*$ a été préparé de la même façon que ci-dessus, mais la température de décomposition du coprécipité a été portée à 500°C (au lieu de 370°C). Sa structure observée en diffraction de rayon X est celle du spinelle quadratique stoechiométrique CuCr_2O_4 .

En utilisant l'ensemble des données gravimétriques, des résultats spectroscopiques S.P.X., R.M.N. large bande, infra-rouge, de diffraction X et réflectance diffuse, G. WROBEL et A. D'HUYSSER (13) ont proposé pour ces solides des distributions ioniques présentées dans le Tableau I.1..

On constate :

- La présence d'ions Cr^{3+} en site tétraédrique et d'ions Cu^{2+} en environnement octaédrique.
- La localisation d'ions Cr^{6+} en site octaédrique.
- L'existence de lacunes cationiques en position octaédrique.

II.2. PREPARATION ET STRUCTURE DU COMPOSE Cu-Al-O

L'aluminate cuivrique CuAl_2O_4 est préparé par coprécipitation de nitrates de cuivre et d'aluminium 0,1M en milieu ammoniacal, suivie d'une décomposition thermique sous flux d'air pendant dix heures.

Cu/Cr	formules brutes	Distributions ioniques
0,5	$\text{Cu}_{0,96} \text{Cr}_{1,92} \text{O}_4$	$\text{Cu}_{0,81}^{2+} \text{Cr}_{0,19}^{3+} [\text{Cu}_{0,15}^{2+} \text{Cr}_{1,63}^{3+} \text{Cr}_{0,10}^{6+} \square_{0,12}] \text{O}_4^{2-}$
1	$\text{Cu}_{1,32} \text{Cr}_{1,32} \text{O}_4$	$\text{Cu}_{0,74}^{2+} \text{Cr}_{0,26}^{3+} [\text{Cu}_{0,58}^{2+} \text{Cr}_{0,59}^{3+} \text{Cr}_{0,47}^{6+} \square_{0,36}] \text{O}_4^{2-}$
1,4	$\text{Cu}_{1,52} \text{Cr}_{1,08} \text{O}_4$	$\text{Cu}_{0,74}^{2+} \text{Cr}_{0,26}^{3+} [\text{Cu}_{0,78}^{2+} \text{Cr}_{0,25}^{3+} \text{Cr}_{0,57}^{6+} \square_{0,40}] \text{O}_4^{2-}$
0,5*	$\text{Cu} \text{Cr}_2 \text{O}_4$	$\text{Cu}_{0,90}^{2+} \text{Cr}_{0,10}^{3+} [\text{Cu}_{0,10}^{2+} \text{Cr}_{1,90}^{3+}] \text{O}_4^{2-}$

Tableau 1.1 : Distribution ionique des composés Cu-Cr-O à l'état initial.

N.B : les ions entre crochets sont en sites octaédriques.

* solide décomposé à 500° C au lieu de 370° C.



De même que pour les solides Cu-Cr-O, trois paramètres ont été particulièrement étudiés :

- la température de précipitation
- le pH de fin de précipitation
- la température de décomposition

D'après les courbes de précipitation effectuées pour les hydroxydes de cuivre (figure I.3.) et d'aluminium (figure I.4) purs à différentes températures, seule la température de 20°C donne lieu à une précipitation simultanée des deux hydroxydes, le pH de fin de précipitation étant alors compris entre 5,5 et 6,0. La décomposition thermique a été effectuée à 900°C, température au-dessous de laquelle le solide est hétérogène et l'aluminate cuivrique formé mal cristallisé.

Pour caractériser la structure du solide, deux techniques ont été mises en oeuvre :

1° - La diffraction X, qui nous a permis de vérifier l'obtention d'une structure spinelle cubique (Tableau I.2.).

2° - La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X grâce à laquelle on a pu déterminer la distribution des espèces cuivriques dans les sites tétraédriques et octaédriques et vérifier la stoechiométrie du solide ($\text{Cu/Al} = 0,5$) et l'homogénéité entre "la surface et le volume".

a) Distribution des espèces Cu^{2+} :

La raie S.P.X., $\text{Cu}2p_{3/2}$ de l'aluminate cuivrique reproduite sur la figure II.11 (spectre a) comporte une raie principale (PP) et une raie satellite (SAT) juxtaposée au pic principal, représentative des seules espèces Cu^{2+} (14-16). Son origine dans les spectres S.P.X. des métaux de transition fait toujours l'objet d'un certain nombre de discussions et controverses (17-19). Dans le cas de cuivre, il semble y avoir accord entre un certain nombre d'auteurs sur l'attribution du pic satellite à des transferts de charge $L \rightarrow M$ ou $M \rightarrow L$ ($M = \text{métal}$, $L = \text{ligande}$) (14,20-22).

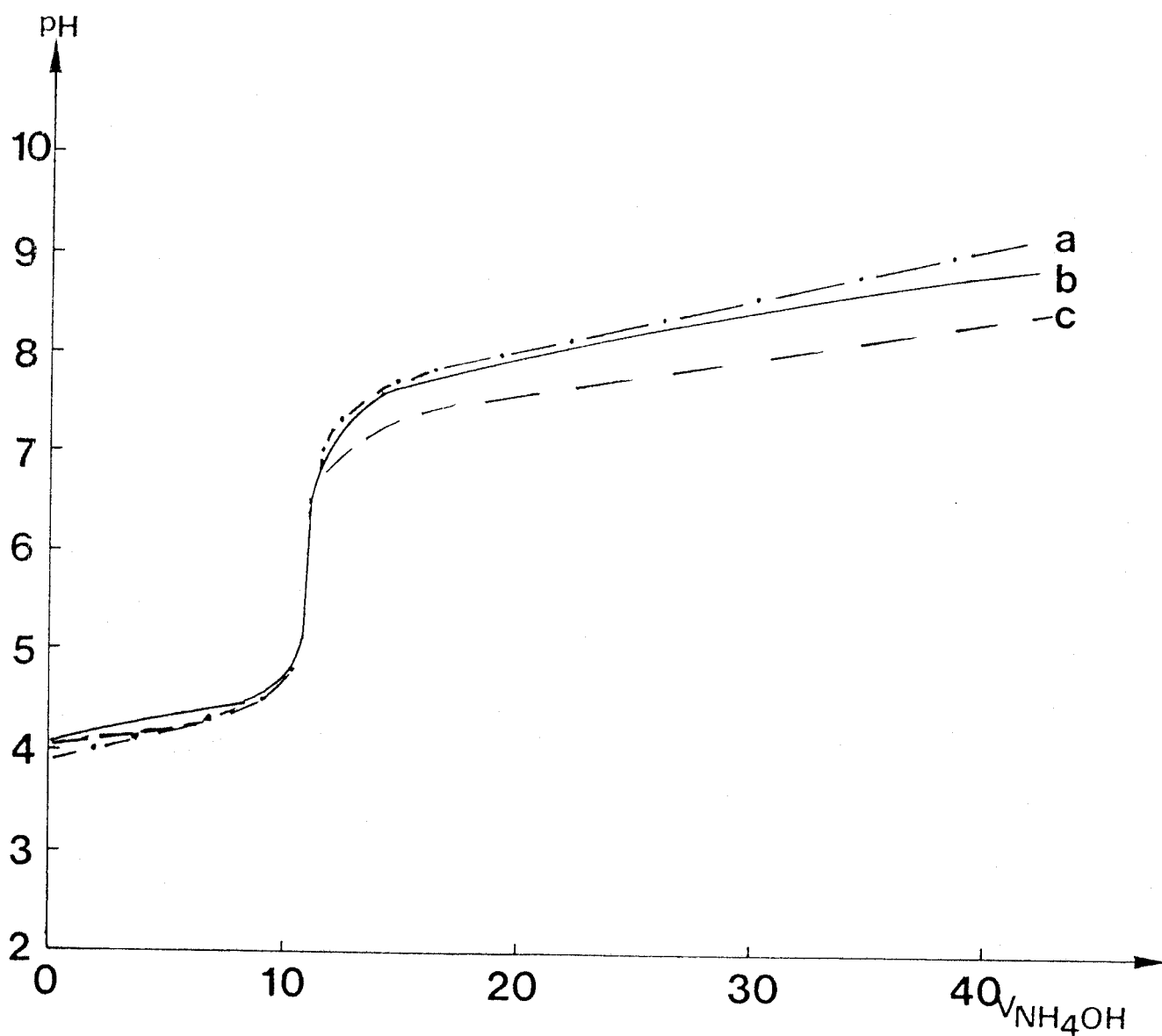


Figure 1.3 : Courbes de précipitation de l'hydroxyde de cuivre.

a : 20° C ; b : 44° C ; c : 65° C.

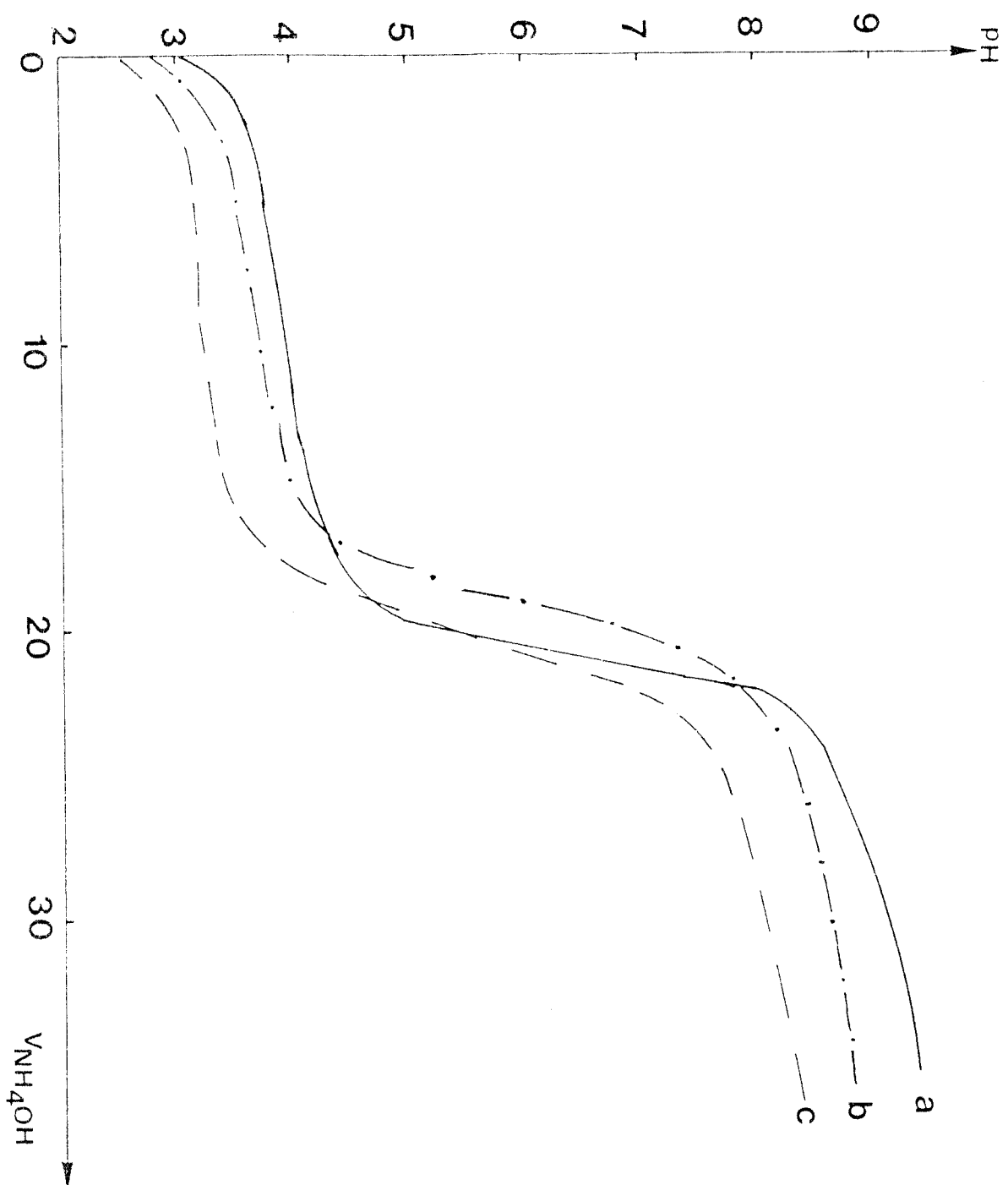


Figure 1.4 : Courbes de précipitation de l'hydroxyde d'aluminium.

a : 20° C ; b : 42° C ; c : 60° C.

Echantillon		CuAl ₂ O ₄ (ASTM)	
d (A°)	I	d (A°)	I
2,84	m	2,84	40
2,42	tF	2,42	90
2,01	m	2,01	70
1,64	m	1,641	80
1,55	tF	1,550	90
1,424	tF	1,424	100
1,276	m	1,276	50
1,231	m	1,23	70
1,168	m	1,164	70
1,080	m	1,079	80
1,051	F	1,051	90
1,005	m	1,010	70
0,930	m	0,932	70
0,845	m	0,847	70
0,823	tF	0,825	100

m : moyen ; F : Fort ; tF : très Fort.

Tableau 1.2 : Cu-Al-O : Résultats de diffraction X.



Cette raie présente un rapport d'intensité pic satellite sur pic principal : $I_{SAT}/I_{PP} = 0,74$; cette valeur est comprise entre celle du chromite $Cu[Cr_2]O_4$ de structure spinelle où tout le cuivre est en sites tétraédriques ($I_{SAT}/I_{PP} = 0,85 \pm 0,05$) et celle du ferrite $Fe[CuFe]O_4$, de même structure, où le cuivre se trouve en sites octaédriques ($I_{SAT}/I_{PP} = 0,55 \pm 0,05$). Ce rapport I_{SAT}/I_{PP} est le même pour l'oxyde cuivrique CuO , comportant lui aussi le cuivre en sites octaédriques (14). On conclue donc que le cuivre de cet aluminat est présent dans les deux types d'environnements et les proportions calculées sont : 67% en sites tétraédriques (Cu_A^{2+}) et 33% en sites octaédriques (Cu_B^{2+}). Ces valeurs correspondent aux répartitions généralement admises dans l'aluminat cuivrique (60% Cu_A^{2+} et 40% Cu_B^{2+}) (23).

REMARQUE : Le calcul précédent est fait en admettant que le chrome, le fer ou l'aluminium ne modifient pas le rapport I_{SAT}/I_{PP} pour un environnement donné, tétraédrique ou octaédrique.

b) Stoechiométrie du solide :

L'intensité de la raie (SAT + PP) permet d'obtenir des informations sur le nombre d'éléments émetteurs pour un niveau donné. L'analyse quantitative directe d'un composé reste toutefois délicate car elle nécessite la connaissance des données expérimentales et instrumentales en général mal définies ou difficilement accessibles. Par contre, une analyse semi-quantitative, en utilisant des rapports d'intensités de pics, est toujours possible et permet de calculer le rapport des concentrations des différents éléments (Annexe I).

Pour un échantillon d'épaisseur infinie, le rapport des intensités de deux pics photoélectroniques peut s'écrire : (24,25)

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{n_A \sigma_A \lambda_A T_A}{n_B \sigma_B \lambda_B T_B}$$

I_i est l'intensité d'un pic photoélectronique de l'élément i mesurée par l'intermédiaire de sa surface .

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

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

D'après les mesures d'intensités des raies $\text{Cu}2p_{3/2}$, $\text{Cu}3s$ et $\text{Al}2s$, on a pu calculer les valeurs des rapports de stoechiométrie entre le cuivre et l'aluminium à l'aide des deux niveaux électroniques du cuivre :

$$\frac{n(\text{Cu}2p_{3/2})}{n(\text{Al}2s)} \approx 0,47 \quad \text{et} \quad \frac{n(\text{Cu}3s)}{n(\text{Al}2s)} \approx 0,42$$

Comme le libre parcours moyen (λ) est fonction de l'énergie cinétique (26), on analyse par conséquent les couches superficielles pour le niveau $\text{Cu}2p_{3/2}$ ($\lambda \sim 7,5 \text{ \AA}$) et des couches plus profondes pour le niveau $\text{Cu}3s$ ($\lambda \sim 14,4 \text{ \AA}$) ; on peut donc conclure qu'il existe une bonne homogénéité entre la surface et le volume, puisque les deux valeurs trouvées sont très proches de la stoechiométrie : $\frac{n_{\text{Cu}}}{n_{\text{Al}}} = 0,5$.

III - COMPOSES Cu-Th-O

III.1. STRUCTURE DES SOLIDES PURS CuO ET ThO_2

Les composés connus, susceptibles d'être présents dans les produits finaux, sont : CuO et ThO_2 . Les caractéristiques structurales de chacun d'eux sont résumées dans le Tableau I.3..

Dans CuO , l'ion Cu^{2+} est en site octaédrique déformé puisqu'entouré de quatre ions O^{2-} , proches voisins dans un plan et de deux autres plus éloignés (Figure I.5.(a)).

Dans ThO_2 , les cations Th^{4+} forment un réseau cubique à faces centrées, les ions O^{2-} occupent tous les interstices tétraédriques (Figure I.5.(b)).

Composé	Système cristallin	Groupe d'espace	Paramètres
CuO	monoclinique	C 2/c	$a = 4,684 \text{ \AA}$ $b = 3,425 \text{ \AA}$ $c = 5,129 \text{ \AA}$ $\beta = 99^\circ 28'$
ThO_2	cubique	F M3M	$a = 5,600 \text{ \AA}$

Tableau I.3.

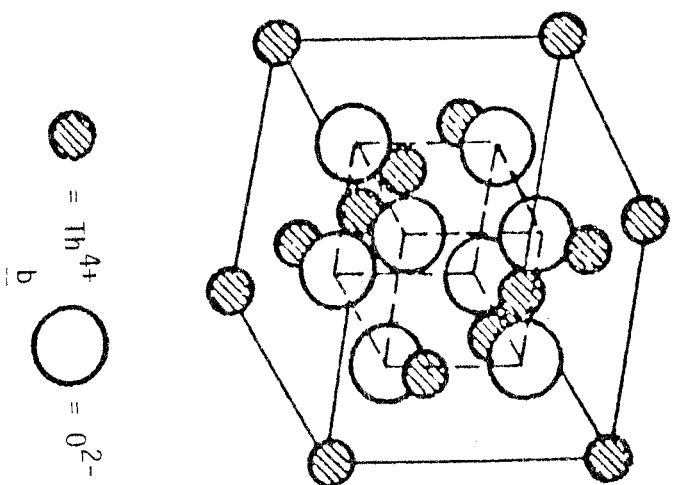
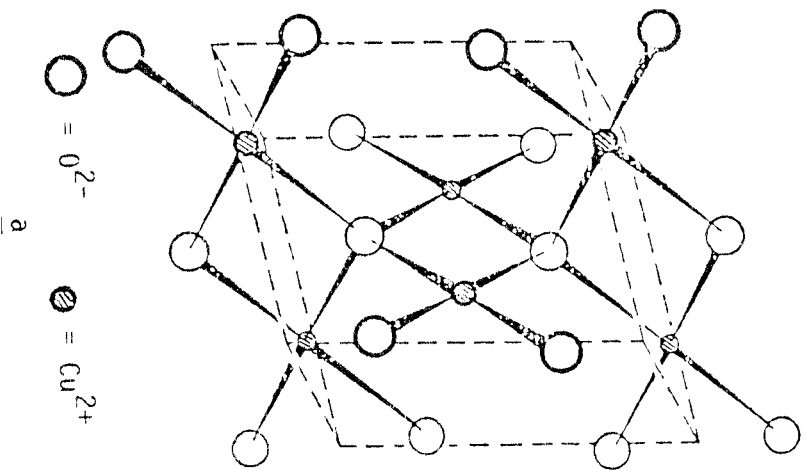


Figure 1.5 : Structures cristallines : a) de l'oxyde cuivrique ; b) de la thorine.

III.2. PREPARATION

Par analogie avec les systèmes précédents, la technique de précipitation des nitrates par l'ammoniaque a été adaptée. L'objectif était de réaliser une coprécipitation des éléments à associer (Cu et Th).

L'étude de la précipitation des hydroxydes simples de cuivre (Figure I.3.) et de thorium (Figure I.6.) à partir des solutions de nitrates purs par ajout progressif d'une solution d'ammoniaque, puis celle obtenue à partir d'un mélange (Figure I.7.), montre que l'on ne peut obtenir une précipitation simultanée de ces deux éléments ; on obtient une précipitation séquencée et donc une variation de la composition du solide au cours de la précipitation. Ce résultat est en accord avec les valeurs des produits de solubilité respectifs des deux hydroxydes à 25°C :



On peut cependant noter qu'il existe une zone de recouvrement entre le début de la précipitation de l'hydroxyde de cuivre et la fin de la précipitation de l'hydroxyde de thorium. Ceci se traduit par un saut de pH moins brusque dans le cas du mélange (Figure I.7.) et l'on peut espérer, qu'à côté des hydroxydes purs, il y ait formation d'un composé mixte cuivre-thorium, du moins en faible proportion.

Des essais ont été faits avec des solutions plus concentrées et à différentes températures de précipitation ; ces facteurs ne permettent pas d'améliorer de façon sensible la coprécipitation.

Une série de solides de rapports atomiques Cu/Th variables a été préparée dans les conditions suivantes :

- . Concentrations initiales des nitrates 0,1M.
- . Précipitation par NH_4OH à température ambiante.
- . pH de fin de précipitation : 5,5-6,0.

Les solides ainsi obtenus ont été décomposés à 800°C sous flux d'air pendant 5 heures.

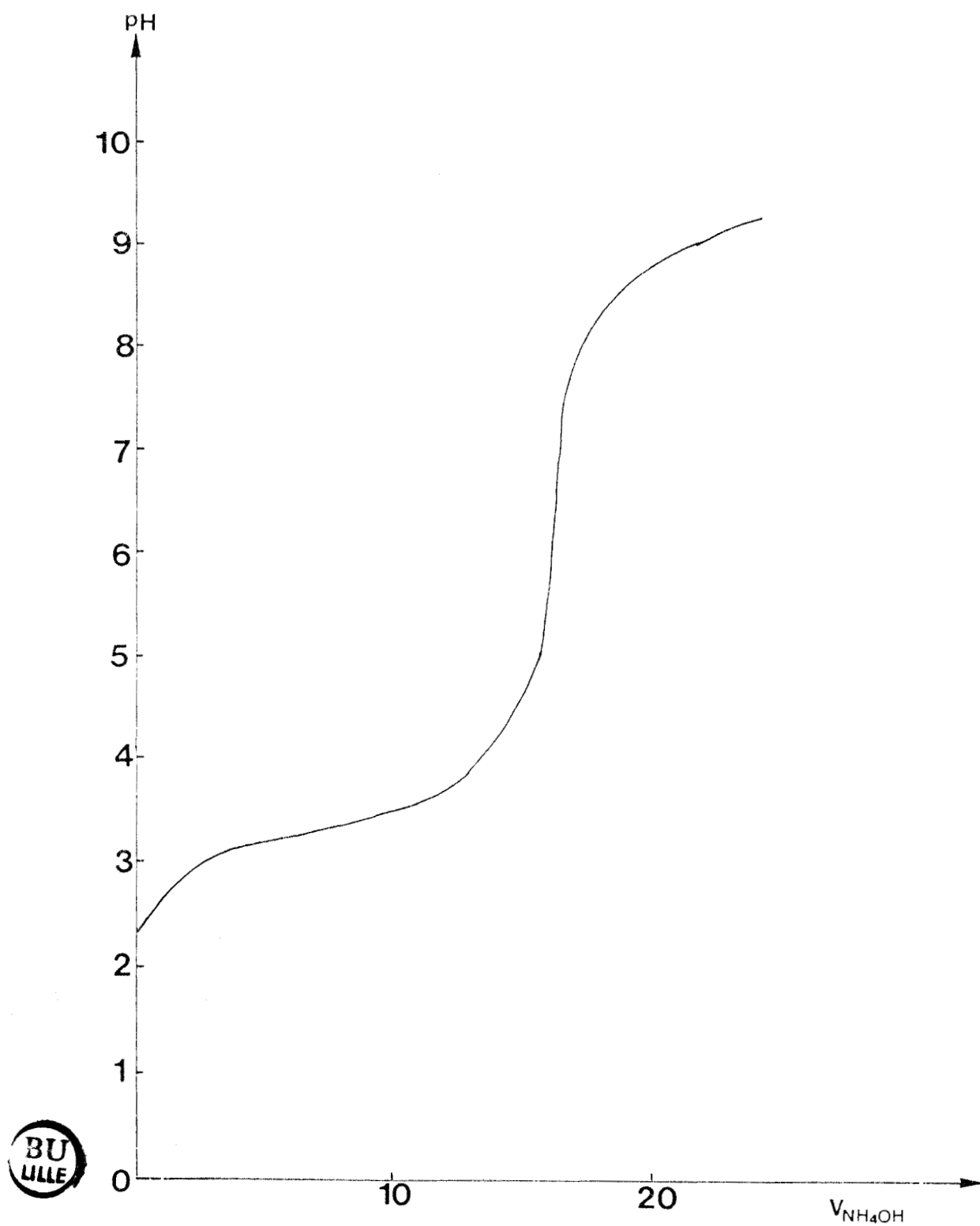


Figure I.6 : Courbe de précipitation de l'hydroxyde de thorium.

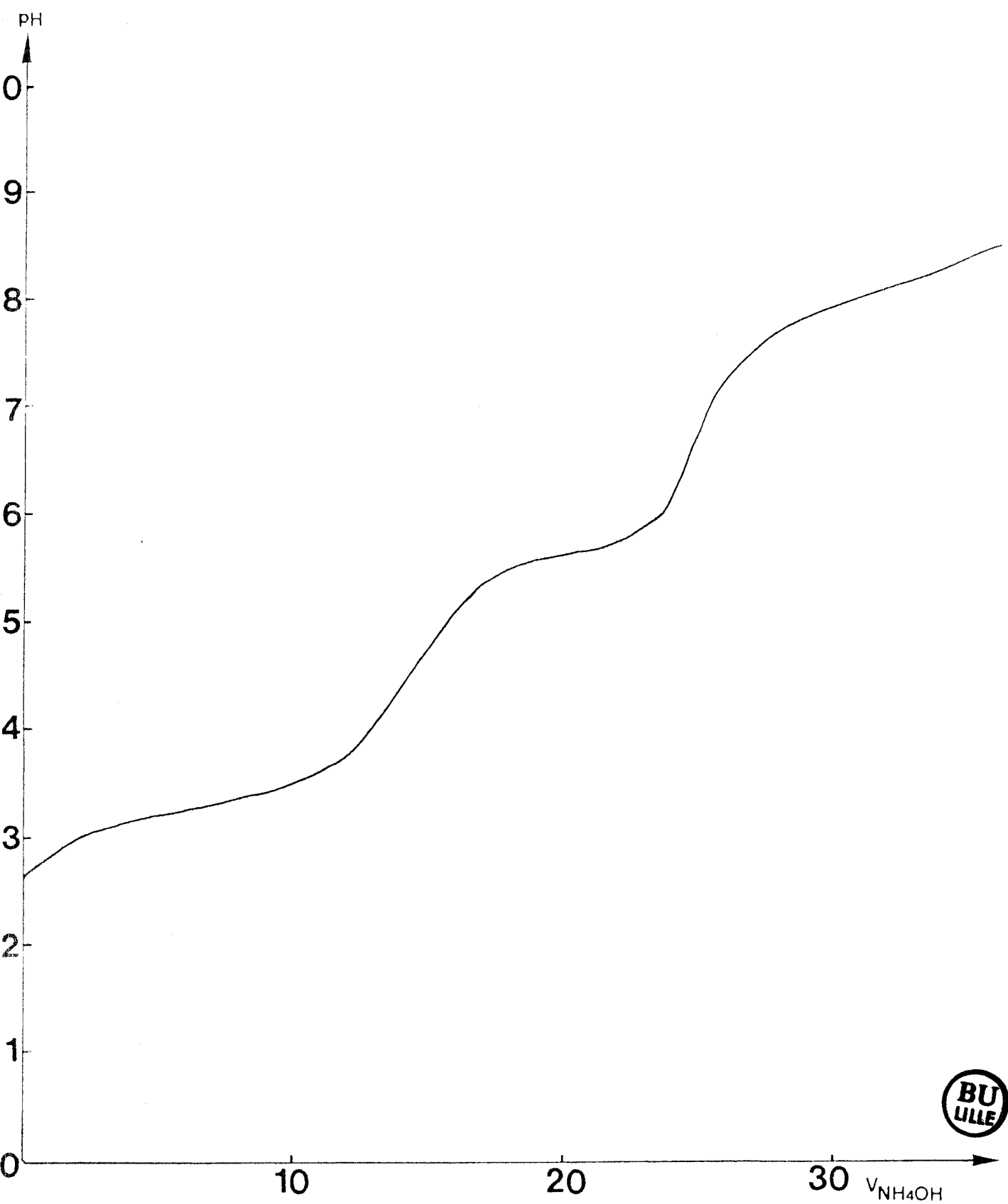


Figure 1.7 : Courbe de précipitation des hydroxydes mixtes de cuivre et de thorium.

III.3 DIFFRACTION X

Les diagrammes obtenus par diffraction X pour des rapports atomiques Cu/Th faibles (Cu/Th = 0,04 ; 0,066 ; 0,083 et 0,092) sont caractéristiques de la seule thorine ThO_2 . Pour des rapports Cu/Th $\geq 0,27$, on observe nettement la présence de deux phases oxydes : CuO et ThO_2 . L'intensité des raies de CuO est faible pour Cu/Th = 0,27 et elle devient forte pour des rapports Cu/Th plus importants. Il faut cependant noter que la diffraction X est caractéristique de la structure cristalline interne. Ainsi, le fait de ne pas voir l'influence du cuivre pour les rapports Cu/Th faibles, peut-être dû soit à la trop faible teneur en CuO, soit à une incorporation superficielle de cuivre en position substitutionnelle du thorium dans le réseau de la thorine : Cu_x .

III.4. RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

III.4.1. Principe de base de l'analyse par R.P.E.

La Résonance Paramagnétique Electronique permet l'étude des composés paramagnétiques, c'est-à-dire possédant un ou plusieurs électrons libres.

Plus précisément, la R.P.E. s'intéresse aux transitions induites entre deux sous-niveaux Zeeman voisins, sous l'effet d'un champ de radio-fréquence fourni par un klystron (Annexe III) et régies par la relation fondamentale :

$$\Delta E = h\nu = g \beta H$$

h = constante de Planck

ν = fréquence de la radiation

g = facteur spectroscopique (appelé aussi facteur de Landé)

β = magnéton de Bohr

H = champ magnétique

La qualité des mesures en R.P.E. dépend principalement du choix de deux paramètres : la puissance microonde et l'amplitude de modulation du signal.

III.4.2. Résultats R.P.E.

Les études de la Résonance Paramagnétique Electronique que nous avons effectuées sur nos échantillons Cu/Th révèlent l'existence d'un signal R.P.E. attribuable aux espèces Cu^{2+} . Rappelons que les ions Cu^{2+} appartenant à CuO ne sont pas détectés, le temps de relaxation étant trop court.

Tous les spectres ont été enregistrés à température ambiante, l'allure générale est représentée sur la Figure I.8.. Elle montre clairement une forme de raie anisotrope à partir de laquelle on peut définir trois facteurs g. Comme ce facteur est fonction de l'environnement de spin (voir Annexe III), on peut en déduire que la majorité des espèces Cu^{2+} se trouve dans un site de symétrie basse, type orthorhombique.

Dans le Tableau I.4, nous avons représenté les valeurs des facteurs g et celles des constantes de couplage A ainsi que les résultats obtenus par CHOISNET et Coll. (27) sur un échantillon $\text{Na}_2\text{Mg}_{4,98}\text{Cu}_{0,02}\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ où le cuivre se trouve en symétrie orthorhombique.

g_{11}	g_{22}	g_{33}	$A_{11} \times 10^4 / \text{cm}^{-1}$	$A_{22} \times 10^4 / \text{cm}^{-1}$	$A_{33} \times 10^4 / \text{cm}^{-1}$	Ref.
1,9791	2,0648	2,2417	17,0	26,0	80,0	Ce travail (27)
2,091	2,135	2,517	23,0	41,0	45,9	

Tableau I.4 : Paramètres des signaux R.P.E.

L'écart moins important entre g_{11} et g_{33} suggère un caractère plus covalent du cuivre dans le cas des composés Cu-Th-O.

Les faibles valeurs A_{11} et A_{22} respectivement égales à 17 et 26 vont dans le même sens, alors qu'un caractère plus ionique correspond à la plus grande valeur (A_{33}). L'hypothèse de l'existence d'une lacune d'oxygène suivant cet axe pourrait expliquer la valeur beaucoup plus grande de la constante de couplage dans cette direction.

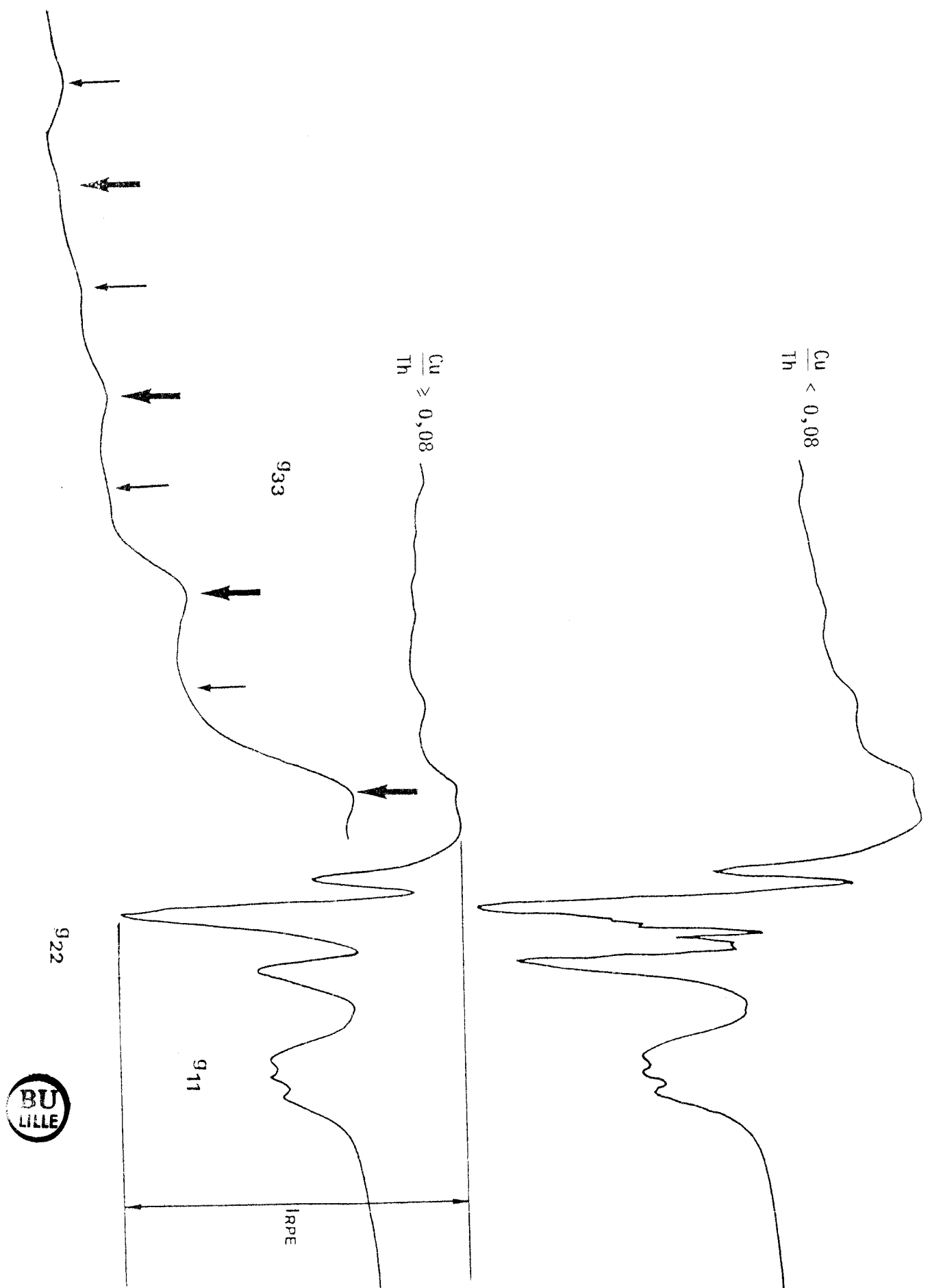


Figure 1.8 : Spectres R.P.E. des composés Cu-Th-O.

Il convient enfin de remarquer :

- qu'au niveau des facteur g on retrouve en plus des valeurs g_{22} et $g_{33} > 2$, normalement prévues pour Cu^{2+} par la théorie du champ cristallin, une troisième valeur $g_{11} < 2$. Une théorie plus approfondie, utilisant les combinaisons linéaires des orbitales d du cuivre avec les orbitales des ligandes oxygène (C.L.O.A.-O.M.) permet de rendre compte de telles valeurs anormales dans la théorie du champ cristallin. Une valeur de g inférieure à 2 est donc ici à relier au caractère plus covalent de la liaison Cu-O. A titre d'exemple, on peut se référer aux calculs (C.L.O.A.-O.M.) effectués pour les composés de Mo^{5+} (28).

REMARQUE : Dans le cas de l'espèce Mo^{5+} , la structure électronique externe est $4d^1$ et les valeurs prévues pour g dans la théorie du champ cristallin sont inférieures à deux. La situation est inversée dans le cas des ions $\text{Cu}^{2+}(3d^9)$.

- que la structure des spectres est rigoureusement identique pour des rapports $0,083 \leq \text{Cu/Th} \leq 1,53$, alors qu'elle est légèrement différente et un peu mieux résolue pour des rapports inférieurs (Figure I.8.). Ces spectres étant très complexes (superposition possible de plusieurs signaux et couplages hyperfins mal résolus), nous n'avons pas poussé plus loin leur exploitation et nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux mesures des intensités correspondant aux différents rapports Cu/Th (I_{RPE} Figure I.8.).

Deux cas sont à envisager :

1° - Pour les composés de rapports Cu/Th = 0,04 ; 0,066 ; 0,083 et 0,092. En considérant que l'espèce détectée par R.P.E. est due à l'espèce Cu_x , nous devrions avoir un rapport $I_{\text{RPE}}/a = \text{cte}$ ($a = \text{Cu/Th}$) ; ceci est très bien vérifié pour les trois premiers échantillons et un peu moins bien pour Cu/Th = 0,092 (Tableau I.5.).

2° - Pour les composés de rapport Cu/Th plus importants : le problème est plus complexe par suite de la présence d'une espèce cuivre autre que l'espèce Cu_x . La diffraction X montre en effet la présence de l'oxyde cuivrique CuO. Comme le spectre dû aux ions Cu^{2+} sous forme de CuO n'est pas détecté par R.P.E., l'intensité du signal R.P.E. pour ces séries d'échantillons devrait toujours correspondre à l'espèce Cu_x .

$a = \text{Cu/Th}$	I_{RPE}	I_{RPE}/a	$I_{\text{RPE}}/\text{Cu}_x \times 10^{-4}$
0,04	55	1375	12
0,066	80	1212	11
0,083	107	1337	12
0,092	91	989	9
0,27	72	267	13
0,65	47	73	10
1,1	36	33	9
1,53	18	12	5

Tableau 1.5 : Evolution de l'intensité du signal RPE pour
les composés Cu-Th-O de rapports Cu/Th variables.



Il faut cependant remarquer (Tableau I.5) que l'intensité du signal R.P.E. diminue de façon nette pour ces rapports. Nous avons donc calculé pour l'échantillon suivant de rapport $\text{Cu/Th} = 0,27$, le rapport Cu_x/Cu_t d'après les valeurs d'intensité de la raie R.P.E. en supposant le volume de l'oxyde cuivrique négligeable devant celui de la thorine ; le résultat montre que 20% de cuivre existent sous la forme bien particulière Cu_x dans l'ensemble de l'échantillon. On peut également déduire un rapport $(\text{Cu}_x/\text{Th})_{\text{Lim}}$ qui correspond globalement à la limite de saturation de l'espèce Cu_x dans la thorine.

Pour les échantillons plus riches en cuivre, le volume v analysé par R.P.E. peut s'écrire de la manière suivante :

$$v = V_{\text{CuO}} (\text{Cu} - \text{Cu}_x) + V_{\text{ThO}_2} \text{Th} \quad (1)$$

avec $v \approx 0,03 \text{ cm}^3$

Cu_x = nombre d'atomes.gr. de cuivre incorporés dans le réseau de la thorine.

Th = nombre d'atomes.gr. de thorium dans l'échantillon

V_{CuO} = volume molaire de $\text{CuO} = 80/6,4 = 12,5 \text{ cm}^3$

V_{ThO_2} = volume molaire de $\text{ThO}_2 = 264/9,86 = 26,8 \text{ cm}^3$

Les solides ont des aires spécifiques très faibles ($< 1 \text{ m}^2/\text{g}$), donc la formule (1) peut être utilisée directement avec les V molaires et non les V molaires apparents de poudres.

$$v = \text{Th} [V_{\text{CuO}} (\text{Cu/Th} - (\text{Cu}_x/\text{Th})_{\text{Lim}}) + V_{\text{ThO}_2}]$$

et comme $\text{Cu}_x = \left(\frac{\text{Cu}_x}{\text{Th}}\right)_{\text{Lim}} \times \text{Th}$, on peut en tirer Cu_x si l'on connaît $(\text{Cu}_x/\text{Th})_{\text{Lim}}$.

Les résultats présentés dans le Tableau I.5. sont cohérents sauf pour l'échantillon $\text{Cu/Th} = 1,53$. Ces valeurs sont calculées en considérant que le rapport $(\text{Cu}_x/\text{Th})_{\text{Lim}}$ est constant quel que soit le rapport atomique Cu/Th . Compte-tenu de la faible valeur obtenue pour l'échantillon $\text{Cu/Th} = 1,53$, il semblerait que cette hypothèse n'est plus vérifiée pour les composés à teneur élevée en cuivre. Ceci peut être dû à l'hétérogénéité

de la coprécipitation au cours de laquelle une modification de la composition de l'échantillon peut avoir lieu.

III.5. RESULTATS S.P.X.

III.5.1. Stoechiométrie de surface de différents rapports atomiques Cu/Th

La S.P.X. est une technique d'analyse semi-quantitative permettant de mettre en évidence des différences entre les concentrations superficielles et massiques des éléments. En effet, et d'après l'expression : $I = F.n.\sigma.\lambda.T.$ (Annexe I), nous avons pu comparer pour la série d'échantillons Cu/Th de rapports variables, la composition globale avec leur stoechiométrie de surface :

$$\frac{I_{Cu2p_{3/2}}}{I_{Th4f_{5/2,7/2}}} = \frac{n_{Cu} \sigma_{Cu} \lambda_{Cu} T_{Cu}}{n_{Th} \sigma_{Th} \lambda_{Th} T_{Th}} \quad (2)$$

La relation (2) s'écrit :

$$\frac{I_{Cu}}{I_{Th}} = K \frac{n_{Cu}}{n_{Th}} \quad \text{et} \quad \left(\frac{Cu}{Th}\right)_{SPX} = K \left(\frac{Cu}{Th}\right)_{stoe.}$$

Ce rapport $\left(\frac{Cu}{Th}\right)_{stoe.}$ représente une stoechiométrie superficielle, aussi nous l'appellerons $\left(\frac{Cu}{Th}\right)_{surf.}$.

$$\left(\frac{Cu}{Th}\right)_{SPX} = K \left(\frac{Cu}{Th}\right)_{surf.} \quad \text{donc} \quad \left(\frac{Cu}{Th}\right)_{surf.} = \frac{1}{K} \left(\frac{Cu}{Th}\right)_{SPX}$$

$$\text{d'où} \quad \left(\frac{Cu}{Cu + Th}\right)_{surf.} = \frac{\left(\frac{Cu}{Th}\right)_{SPX}}{K + \left(\frac{Cu}{Th}\right)_{SPX}}$$

Le rapport $\left(\frac{Cu}{Cu + Th}\right)_{surf.}$ calculé à partir des données d'intensités S.P.X. sera comparé au rapport massique $\left(\frac{Cu}{Cu + Th}\right)_{stoe.}$ Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure I.9. Cette courbe peut être décomposée en trois parties :

- La première partie correspond aux composés de rapports Cu/Th compris entre 0 et 0,1. Les points expérimentaux se placent sur une même droite dont la pente est supérieure à celle de la droite théorique. Les échantillons comportent donc un excès de cuivre à la surface par rapport à la composition globale.

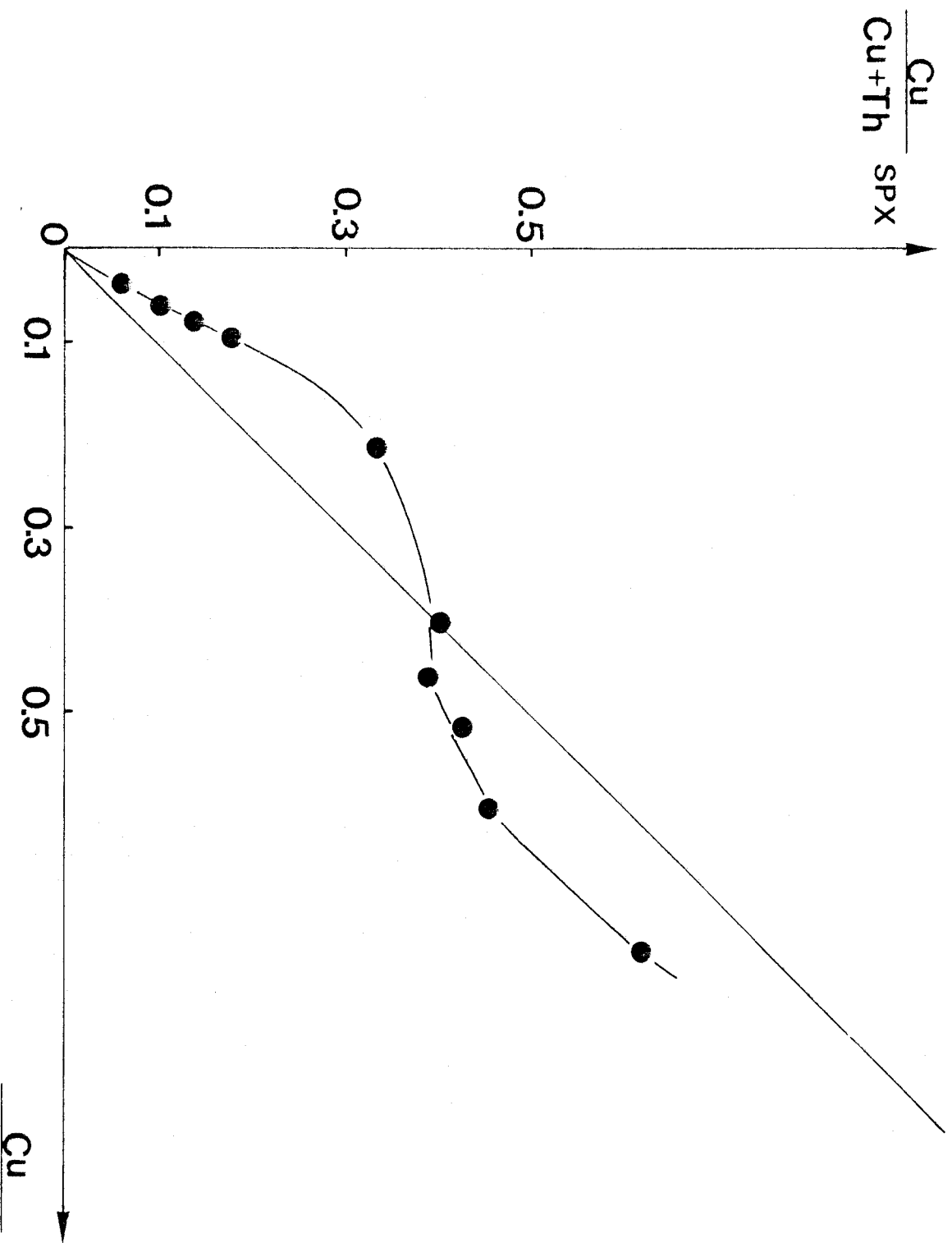


Figure 1.9 : Rapport $\left(\frac{\text{Cu}}{\text{Cu+Th}}\right)_{\text{surf}}$ calculé à partir des réponses photoélectroniques des niveaux $\text{Cu}2p_{3/2}$ et $\text{Th}4f_{5/2,7/2}$ en fonction du rapport atomique $\left(\frac{\text{Cu}}{\text{Cu+Th}}\right)_{\text{Stoe.}}$.

- La deuxième partie correspond aux composés de rapports $0,27 \leq \text{Cu/Th} \leq 1$. On observe un plateau qui peut être dû à une croissance de cristallites d'oxyde de cuivre sur une partie faible de la surface de la thorine à partir de germes de cristallisation.

- Dans la troisième partie, et pour les échantillons riches en cuivre, le rapport $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Th})$ de surface croît à nouveau, mais il reste toujours inférieur au rapport $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Th})$ stoechiométrique ; ceci est probablement dû à un recouvrement de plus en plus conséquent mais en même temps hétérogène de la surface de la thorine par l'oxyde de cuivre.

III.5.2. Energie de liaison des électrons $2p_{3/2}$ du cuivre

Les raies $\text{Cu}2p_{3/2}$ pour la série des composés Cu/Th sont représentées sur la Figure I.10. Elles comportent toutes une raie principale (PP) et une raie satellite (SAT) juxtaposée au pic principal, représentative des seules espèces Cu^{2+} (14,16).

Les caractéristiques spectrales pour ces différents solides Cu/Th sont reportées dans le Tableau I.6..

Nous constatons que les solides de rapports $\text{Cu/Th} = 0,04, 0,066, 0,083$ et $0,092$ se comportent d'une façon identique ; l'énergie de liaison des électrons $2p_{3/2}$ du cuivre est constante : soit $933,3 \pm 0,1$ eV, la largeur à mi-hauteur égale à $2,7 \pm 0,1$ eV et le rapport d'intensité du pic satellite/intensité du pic principal : $I_{\text{SAT}}/I_{\text{PP}} = 0,14 \pm 0,02$; alors que les autres composés se comportent différemment : elles se situent à $933,9 \pm 0,1$ eV comme énergie de liaison, les raies sont larges ($3,9 \pm 0,1$ eV) et le rapport $I_{\text{SAT}}/I_{\text{PP}}$ est beaucoup plus important, de l'ordre de 0,45. Ce comportement différent entre les deux états des solides s'explique par un changement d'environnement au niveau de l'espèce cuivre, ce qui est détaillé à la page suivante.

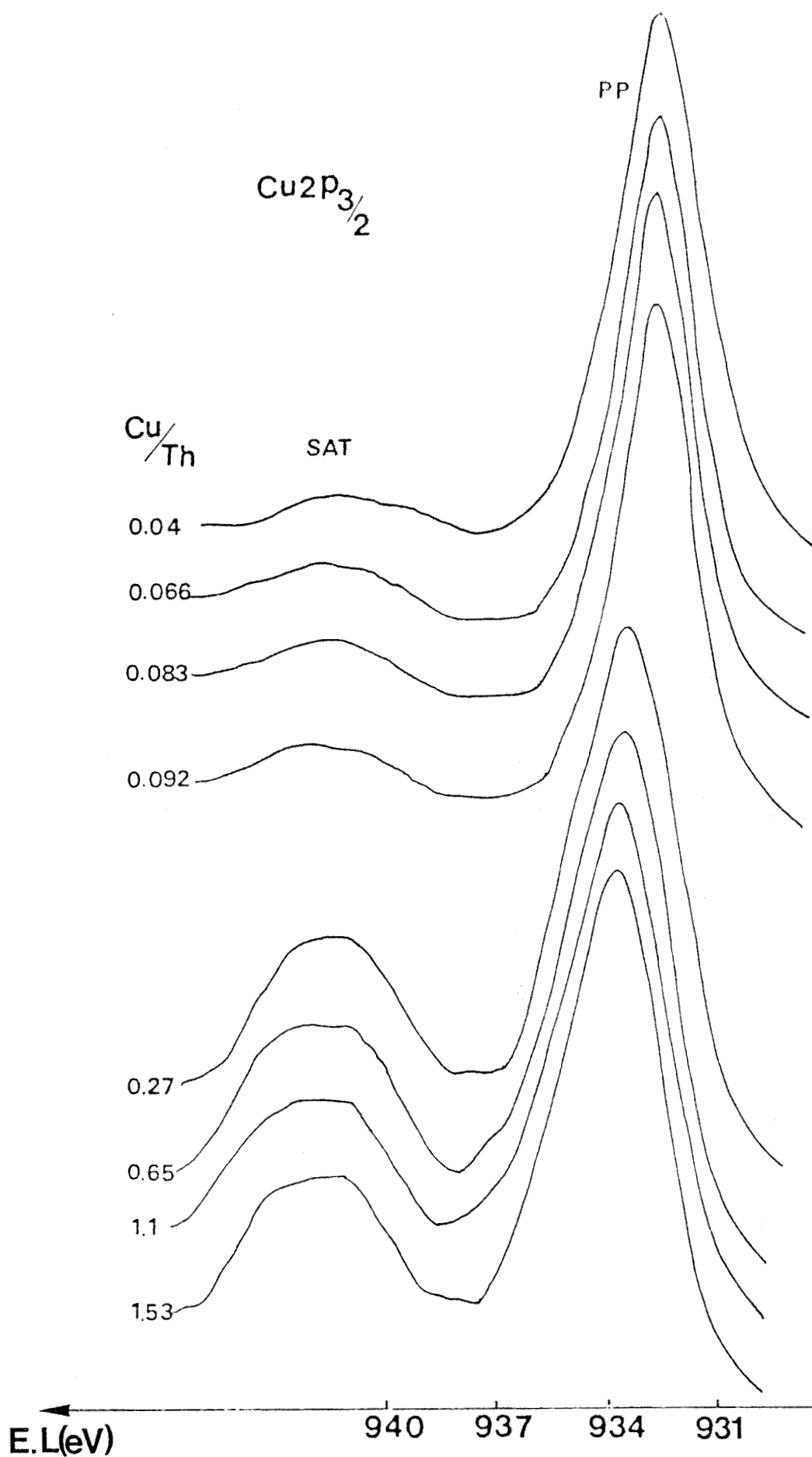


Figure I.10 : Spectres de photoélectrons $\text{Cu}_2\text{p}_{3/2}$ des composés Cu-Th-O.

Cu/Th	Energie de liaison ($\pm 0,1$ eV)	Largeur à mi-hauteur ($\pm 0,1$ eV)	a
			I_{SAT}/I_{PP} ($\pm 0,02$)
0,04	933,3	2,8	0,13
0,066	933,2	2,7	0,13
0,083	933,3	2,7	0,14
0,092	933,3	2,7	0,15
0,27	934,0	4,0	0,44
0,65	933,9	3,85	0,46
1,1	933,8	3,9	0,46
1,53	933,8	3,8	0,47

Tableau I.6 : Caractéristique de la raie principale $2p_{3/2}$ du cuivre divalent dans les composés Cu-Th-O de rapports Cu/Th variables.

(a) rapport d'Intensité du pic satellite/Intensité du pic principal.



III.5.3. Relation entre les caractéristiques de la raie $2p_{3/2}$ du cuivre et la covalence de la liaison Cu-O

Les caractéristiques des raies $2p_{3/2}$ du cuivre divalent dans différents environnements sont données dans le Tableau I.7.. On constate :

- Dans les composés Cu-Cr-O et Cu-Al-O de symétrie cubique, les ions cuivriques se trouvent en sites tétraédriques (Cu_A^{2+}) et en sites octaédriques (Cu_B^{2+}) avec des énergies de liaison moyennes des électrons $2p_{3/2}$ (raie principale), respectivement de 935,65 eV à 933,9 ($\pm 0,2$ eV).
- Dans les composés Cu-Th-O, l'énergie de liaison varie suivant le rapport atomique Cu/Th. Les raies principales $\text{Cu}2p_{3/2}$ se situent à 933,3 eV pour les solides de rapport Cu/Th < 0,1 et la largeur à mi-hauteur est égale à 2,7 eV. Pour les composés de rapports Cu/Th plus importants, les raies deviennent larges ($\sim 3,9$ eV) et elles se situent à 933,9 eV.

La diminution de l'énergie de liaison quand on passe du cuivre dans des sites tétraédriques à des sites octaédriques correspond à une augmentation du nombre de coordination et de la covalence de la liaison $\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}$, soit à une diminution de la charge effective localisée sur l'ion Cu^{2+} (29). Il semblerait donc que, dans le cas des composés de rapport Cu/Th < 0,1, le caractère covalent est encore plus important, ce qui signifie : la charge effective est plus faible et le nombre de coordination plus grand. Ces conclusions sont en bon accord avec le caractère très basique de l'oxygène dans Th-O (4,30) et la localisation des ions Cu^{2+} , qui seraient en position substitutionnelle des ions Th^{4+} , dans le réseau de la thorine.

D'autres informations peuvent être apportées en examinant le rapport $I_{\text{SAT}}/I_{\text{PP}}$. En effet, la modification du caractère covalent d'une liaison, en influant sur les transferts métal \rightarrow ligandes, entraîne un changement du rapport $I_{\text{SAT}}/I_{\text{PP}}$. Inversement, des modifications de ce rapport signifieront une évolution du caractère covalent des liaisons. A

Composé	Environnement du cuivre	Energie de liaison (eV)	Largeur à mi- hauteur ($\pm 0,1$ eV)	I_{SAT}/I_{pp}
Cu-Cr-0	Cu_A^{2+}	$935,65 \pm 0,2$	3,0	$0,85 \pm 0,05$
Cu-Al-0	Cu_B^{2+}	$933,9 \pm 0,2$	3,0	$0,55 \pm 0,05$
Cu-Th-0 (Cu/Th < 0,1)	Cu_X^{2+}	$933,3 \pm 0,1$	2,7	$0,14 \pm 0,02$
Cu-Th-0 (Cu/Th $\geq 0,27$)	$Cu_B^{2+} + Cu_X^{2+}$	$933,9 \pm 0,1$	3,9	$0,46 \pm 0,02$

Tableau I.7 : Caractéristiques des raies principales $2p_{3/2}$ du Cuivre divalent dans différents environnements.

titre d'exemple, A. D'HUYSSER (31) a montré que, dans le cas des spinelles cubiques, les ions Cu^{2+} en sites tétraédriques et en sites octaédriques possèdent des rapports $I_{\text{SAT}}/I_{\text{PP}}$ respectivement égaux à 0,85 et 0,55($\pm 0,05$). De plus, pour le même cation Cu^{2+} dans un environnement tétraédrique, le rapport $I_{\text{SAT}}/I_{\text{PP}}$ dépend de la symétrie du composé : il est égal à 0,85 dans les spinelles de symétrie cubique et 1,20 dans ceux de symétrie quadratique (13). Cette différence s'explique par une diminution de la symétrie qui donne lieu à une levée de dégénérescence supplémentaire de certaines orbitales d et induit donc de nouvelles transitions ligandes \rightarrow métal.

Dans les systèmes Cu-Th-O, le rapport $I_{\text{SAT}}/I_{\text{PP}}$ est égal à $0,14 \pm 0,02$ pour les solides de rapport Cu/Th $< 0,1$. Cette valeur est plus faible que celle correspondant à l'espèce Cu^{2+} dans des environnements tétraédriques et octaédriques. D'autre part, la covalence de la liaison $\text{Cu}_x^{2+}-\text{O}^{2-}$ observée dans ces composés est plus grande que les valeurs correspondantes ($\text{Cu}_A^{2+}-\text{O}^{2-}$ et $\text{Cu}_B^{2+}-\text{O}^{2-}$) dans les composés Cu-Cr-O et Cu-Al-O. Ces deux constatations nous montrent que dans les composés tels que Cu/Th $< 0,1$, le cuivre n'existe que sous une seule forme, de coordination supérieure à 6 et donc probablement 8. Ceci est en accord avec les valeurs des facteurs g et des constantes de couplage A obtenues en R.P.E..

Pour les composés de rapport Cu/Th $\geq 0,27$, le rapport $I_{\text{SAT}}/I_{\text{PP}}$ est égal à $0,46 \pm 0,02$, la diffraction X montre la présence d'oxyde cuivrique. Cependant, l'espèce Cu_x^{2+} coexiste car :

- Le rapport $I_{\text{SAT}}/I_{\text{PP}}$ égal à 0,46 est intermédiaire entre les valeurs 0,55 pour l'ion Cu_B^{2+} (cas de l'oxyde cuivrique pur) et 0,14 pour l'ion Cu_x^{2+} (cas des composés Cu/Th $< 0,1$).

- Les raies sont très larges ($\sim 3,9$ eV) si on les compare à celles de l'espèce Cu_B^{2+} dans l'oxyde cuivrique ($\sim 3,0$ eV) et l'espèce Cu_x^{2+} ($\sim 2,7$ eV) dans les composés Cu-Th-O de rapports atomiques Cu/Th $< 0,1$.

On a ainsi déterminé la proportion des espèces Cu_x^{2+} ; en effet, la concentration de l'espèce cuivre divalente dans un site chimique est proportionnelle à l'aire de ses composants dans les pics principal et satellite :

$$[\text{Cu}_x^{2+}] \sim I_x^{\text{PP}} + I_x^{\text{SAT}} = (1 + r_x) I_x^{\text{PP}}$$

avec
$$r_x = I_x^{\text{SAT}} / I_x^{\text{PP}} = 0,14$$

$$[Cu_B^{2+}] \sim I_B^{PP} + I_B^{SAT} = (1 + r_B) I_B^{PP}$$

avec $r_B = I_B^{SAT}/I_B^{PP} = 0,55$

Le calcul des concentrations (Cu_X^{2+} et Cu_B^{2+}) s'effectue donc à partir de la relation :

$$\frac{I_{(x+B)}^{SAT}}{I_{(x+B)}^{PP}} = \frac{I_X^{SAT} + I_B^{SAT}}{I_X^{PP} + I_B^{PP}}$$

d'où on déduit: $Cu_X^{2+} = 18\%$ et $Cu_B^{2+} = 82\% (\pm 5)$

Ceci est en parfait accord avec les résultats obtenus par R.P.E. dans le cas du composé de rapport $Cu/Th = 0,27$; on a montré, en effet, qu'environ 20% du cuivre se trouvent sous la forme Cu_X^{2+} dans l'ensemble du composé.

III.6. SPECTROSCOPIE DE RETRODIFFUSION IONIQUE (S.R.I.)

III.6.1. Principe

La Spectroscopie de Rétrodiffusion Ionique (Ion Scattering Spectroscopy, ISS) est connue pour permettre l'analyse de la composition élémentaire de la seule première monocouche de surface d'un composé solide (32,33). De plus, l'impact du faisceau ionique produit simultanément une érosion progressive permettant d'établir le profil des concentrations au travers des quelques premières couches atomiques. Les caractéristiques des différents éléments importants de cette spectroscopie ont été développées dans la thèse de S. KASZTELAN (34). L'appareillage, ainsi que quelques aspects de cette technique, sont donnés en Annexe IV. Dans ce paragraphe nous rappelons son principe. Il consiste à bombarder le matériau par un faisceau d'ions, ce qui entraîne un certain nombre de phénomènes (Figure I.11) :

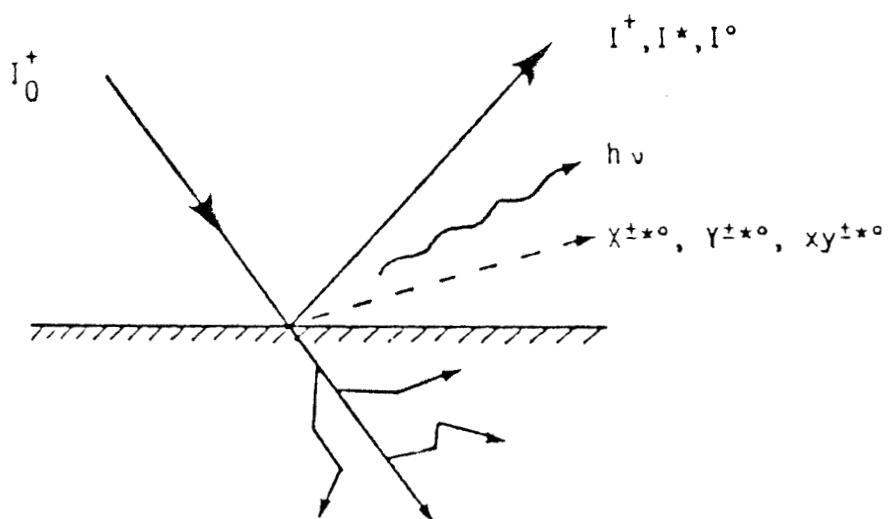


Figure 1.11 : Schema illustrant les conséquences de l'impact d'un faisceau d'ions I_0^+ sur un matériau XY.

* Une partie des ions incidents I_0^+ subit une rétrodiffusion sous la forme ionisée I^+ et sous la forme d'atomes excités ou non après neutralisation (I^* et I^0).

* L'autre partie des ions incidents pénètre dans le matériau ; elle s'y implante ou provoque l'éjection de particules de la surface (X^{+*0} , Y^{+*0} , XY^{+*0}) et a donc pour conséquence l'érosion de la couche de surface du matériau et des modifications de composition et de structure....

La Spectroscopie de Rétrodiffusion Ionique 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 spectroscopie de rétrodiffusion ionique, une technique d'analyse de la seule première monocouche de surface. Cette spécificité à la surface ne fut démontrée qu'en 1967 par SMITH (35) 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.

III.6.2. Résultats S.R.I.

Nous n'allons pas tenter ici d'interpréter directement les intensités des pics (S.R.I.) en terme de concentration absolue des éléments dans la monocouche superficielle. Nous nous contenterons d'utiliser la variation des intensités en fonction du temps d'érosion pour tenter d'établir les profils de concentration relative des éléments Cu et Th au travers des monocouches successives. La figure I.12 présente les courbes obtenues pour la série d'échantillons de rapports Cu/Th variables. Ces résultats indiquent clairement que :

- Les composés de rapports Cu/Th $< 0,1$ se comportent de la même manière : une diminution des rapports d'intensités $I(Cu)/I(Th)$ pour se stabiliser après un certain temps d'érosion.

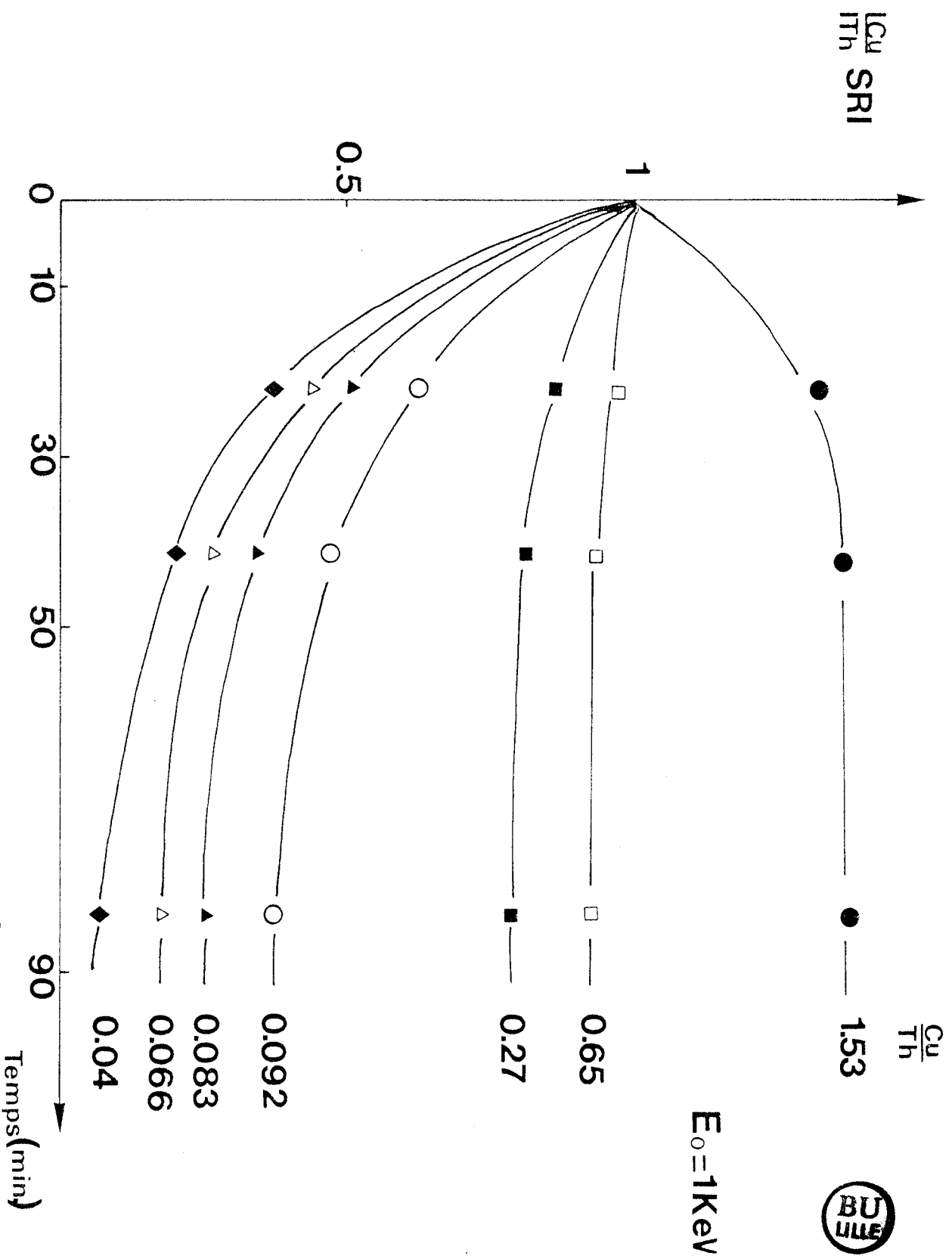


Figure 1.12 : Variation des rapports d'intensités $\frac{I_{Cu}}{I_{Th}}$ obtenus en SRI en fonction du temps d'érosion.

- Pour les solides de rapports Cu/Th = 0,27 et 0,65, le rapport d'intensité $I(\text{Cu})/I(\text{Th})$ diminue légèrement pour le premier alors qu'il reste constant pour le second ; on conclue donc que la composition en surface de cuivre et de thorium évolue de la même façon.
- Quant au solide de rapport Cu/Th = 1,53 (teneur élevée en cuivre), on observe le phénomène inverse : une augmentation puis une stabilisation du rapport d'intensité $I(\text{Cu})/I(\text{Th})$ en fonction du temps d'érosion.

Ces résultats montrent qu'il existe une similitude avec ceux obtenus par la technique S.P.X. (Figure I.9) où nous avons montré l'existence des différents états suivant le rapport atomique Cu/Th ; en effet, l'intensité du signal S.R.I. du cuivre diminue en fonction du temps d'érosion pour les échantillons de faibles rapports Cu/Th ; ceux-ci montrent donc un enrichissement de cuivre en surface. Par contre l'intensité du signal augmente pour le solide de rapport Cu/Th = 1,53. Ceci s'explique si on admet que le cuivre au départ est sous forme de blocs d'oxyde cuivrique et que l'érosion entraîne sa redéposition à la surface du solide.

III.7. CONCLUSION ET MODELISATION

Les différentes techniques spectroscopiques mises en oeuvre dans cette étude ont contribué à mettre en évidence et à caractériser une espèce cuivrique particulière lors de la précipitation de deux solutions de nitrates de cuivre et de thorium par l'ammoniaque.

1° - Nous avons montré par R.P.E. l'existence d'une espèce cuivrique Cu_x^{2+} , différente de l'oxyde cuivrique. Les mesures des facteurs g et des constantes de couplage A ont permis de constater que cette espèce se trouve en symétrie orthorhombique avec un caractère covalent très important. Nous avons également analysé l'intensité du signal R.P.E. qui dépend uniquement de la concentration des espèces Cu_x^{2+} ; ceci nous a permis de vérifier que le rapport d'intensité du signal R.P.E. à la concentration des espèces Cu_x^{2+} est constant.

2° - Dans le cas des composés de rapport $\text{Cu/Th} < 0,1$, la faible valeur de l'énergie de liaison mesurée sur la raie $\text{Cu}2p_{3/2}$ de l'ion Cu_x^{2+} correspond à une augmentation de la covalence $\text{Cu}_x^{2+}-\text{O}^{2-}$, donc à une diminution de la charge effective localisée sur l'ion Cu_x^{2+} . Ceci est en bon accord avec la localisation de l'espèce Cu_x^{2+} dans le réseau de la thorine (oxyde basique). De même, la faible valeur du rapport $I_{\text{SAT}}/I_{\text{PP}}$ montre que l'espèce Cu_x^{2+} est dans un environnement bien spécifique avec une coordination >6 ; l'hypothèse d'un cuivre octa-coordiné est donc à envisager. Ceci a été déduit par analogie avec des systèmes à base de cuivre dans des environnements bien définis. Les mesures R.P.E. confirment ces résultats.

3° - La Spectroscopie de Rétrodiffusion Ionique nous a permis de montrer, d'une manière convaincante, l'enrichissement de cuivre en surface pour les échantillons de faibles rapports atomiques ($\text{Cu/Th} < 0,1$). Quant aux solides à forte teneur en cuivre, l'oxyde cuivrique formé est déposé sous forme de blocs à la surface du composé.

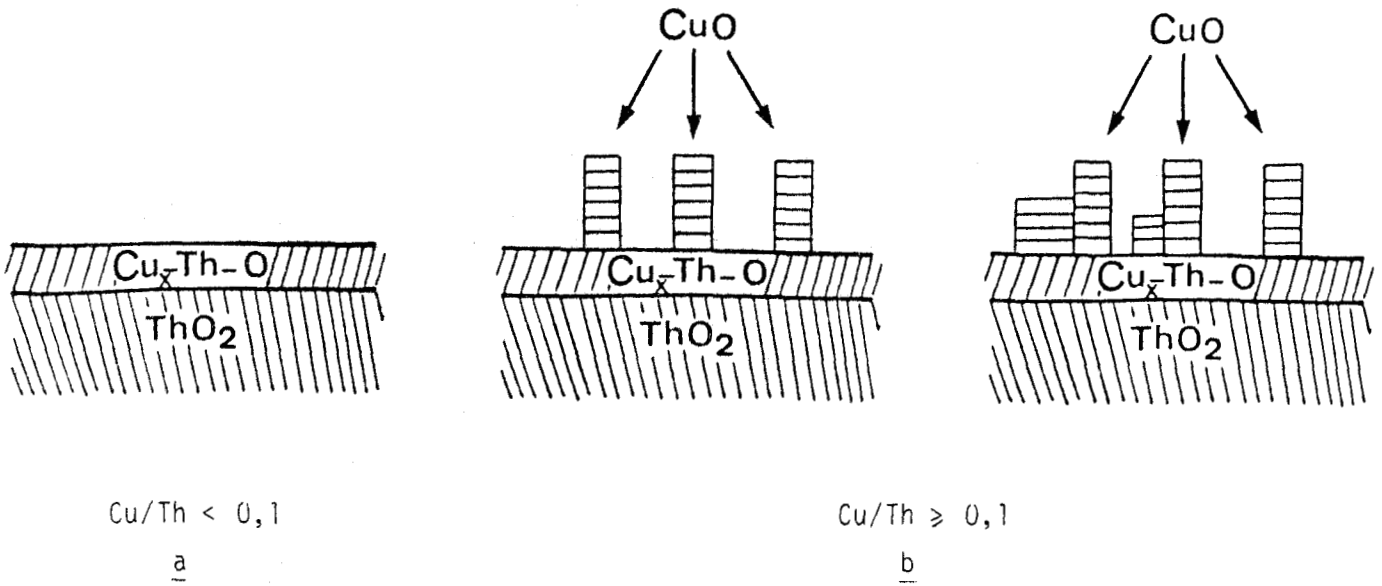
4° - Enfin, il faut signaler l'hétérogénéité des composés même pour des rapports atomiques faibles. D'après la diffraction X et la S.P.X., l'oxyde cuivrique apparaît pour les composés de rapport $\text{Cu/Th} > 0,27$ alors que la R.P.E., plus sensible et analysant également l'intérieur du solide, indique que l'oxyde cuivrique se démixe pour $\text{Cu/Th} \sim 0,1$. Ces observations sont corrélables avec la courbe de précipitation de deux hydroxydes mixtes cuivre et thorium. Celle-ci présente en effet trois zones de précipitation :

- la première, correspond à l'hydroxyde de thorium pur
- la deuxième, correspond à la coprécipitation de l'hydroxyde de thorium et de cuivre
- la troisième, correspond à l'hydroxyde de cuivre pur.

L'ensemble de ces résultats peut être représenté sous forme d'un modèle :

- a) pour des rapports atomiques $\text{Cu/Th} < 0,1$, les ions Cu^{2+} sont localisés à la surface, en substitution dans le réseau de la thorine.

- b) pour des rapports atomiques $\text{Cu/Th} \geq 0,1$, le cuivre "excédentaire" ne peut donc pas s'insérer dans la structure ; il précipite sous forme de cristallites d'oxyde cuivrique qui se dépose en blocs à la surface du composé.



C H A P I T R E I I

- = 0 0 0 0 0 0 0 0 = -

CARACTERISATION DES COMPOSES DE STRUCTURE SPINELLE

SOUS DIVERSES ATMOSPHERES REDUCTRICES :

H_2 , CO ET H_2/CO .

CARACTERISATION DES COMPOSES DE STRUCTURE SPINELLE

SOUS DIVERSES ATMOSPHERES REDUCTRICES :

H_2 , CO ET H_2/CO

--0000000--

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

Ce chapitre est consacré à l'étude et à la caractérisation de composés Cu-Cr-O et Cu-Al-O à l'état réduit. Dans un premier temps, nous rappellerons les résultats déjà obtenus par des chercheurs de notre laboratoire pour les solides Cu-Cr-O, puis nous préciserons l'état de composés Cu-Cr-O et Cu-Al-O sous différentes atmosphères réductrices (H_2 , CO et H_2/CO). Ceci dans le but de se rapprocher des conditions de la catalyse d'hydrogénation et de conversion du monoxyde de carbone par l'hydrogène.

II. C O M P O S E S Cu-Cr-O

II.1. COMPOSITION ET STRUCTURE DES CATALYSEURS

Par réduction sous hydrogène à $150^\circ C$, le solide réduit est biphasique. Il est alors constitué de cuivre métallique supporté sur un composé cristallisé de structure spinelle lacunaire de symétrie cubique.

La distribution ionique a été déterminée à l'aide de mesures spectroscopiques : S.P.X., I.R. et réflectance diffuse (10,36). Les groupements formulaires ainsi obtenus sont résumés dans le tableau II.1. On remarque que par rapport aux précurseurs oxydes :

- une partie des ions Cu_A^{2+} est réduite en Cu^0
- une partie des ions Cu_B^{2+} est réduite en ions Cu_B^+
- les ions Cr^{6+} sont transformés en ions Cr^{3+}
- la majeure partie des ions Cr_A^{3+} a migré en sites octaédriques.

A l'aide d'une étude R.M.N. large bande et de l'hydrogénation de l'isoprène en absence d'hydrogène gazeux, une espèce hydrogène H^* réactive et différente des ions moléculaires OH^- a pu être mise en évidence dans les catalyseurs (37,38). Les solides à l'état réduit peuvent donc être assimilés à des réservoirs d'hydrogène. FRIPIAT a déjà observé de tels réservoirs dans des catalyseurs type MoO_3 et V_2O_5 (39). Ces "bronzes" contiennent des quantités variables d'hydrogène réactif. Dans le cas précis des solides Cu-Cr-O à l'état réduit, la R.M.N. large bande et la réaction avec l'isoprène ont permis de doser ces espèces hydrogène particulières insérées dans le spinelle (tableau II.2).

Les propriétés les plus importantes de ces espèces sont (40,41) :

- les H^* sont associés à une structure spinelle cubique des oxydes mixtes de cuivre et de chrome et leur comportement est analogue à celui observé dans les bronzes (42).
- les H^* peuvent être consommés par les diènes sans destruction des sites catalytiques.
- les H^* sont facilement oxydés par l'oxygène.
- les H^* interviennent directement dans les réactions d'hydrogénation sélective des diènes.
- les H^* peuvent être échangés par l'intermédiaire de la phase gaz et leur quantité dépend de cette dernière.
- les H^* s'échangent avec les espèces hydrogène des groupements hydroxyles.

Cu/Cr	Distributions ioniques
0,5	$0,52 \text{ Cu}^\circ + \text{H}_{0,16}^* (\text{Cu}_\text{A}^{2+})_{0,29} (\text{Cu}_\text{B}^+)_{0,15} \text{Cr}_{1,92}^{3+} \text{O}_{2,79}^{2-} (\text{OH}^-)_{0,9}$
1	$0,59 \text{ Cu}^\circ + \text{H}_{0,16}^* (\text{Cu}_\text{A}^{2+})_{0,15} (\text{Cu}_\text{B}^{2+})_{0,31} (\text{Cu}_\text{B}^+)_{0,27} \text{Cr}_{1,32}^{3+} \text{O}_{1,97}^{2-} (\text{OH}^-)_{1,20}$
1,4	$(1,38-x) \text{Cu}^\circ + \text{H}_{0,09}^* (\text{Cu}_\text{A}^{2+})_x (\text{Cu}_\text{B}^+)_{0,14} \text{Cr}_{1,08-y}^{3+} \text{Cr}_y^{6+} \text{O}_{z-0,65}^{2-} (\text{OH}^-)_{0,65}$
0,5*	$0,35 \text{Cu}^\circ + \text{H}_{0,08}^* (\text{Cu}_\text{A}^{2+})_{0,55} (\text{Cu}_\text{B}^+)_{0,10} \text{Cr}_2^{3+} \text{O}_{3,28}^{2-} (\text{OH}^-)_{0,72}$

Tableau II.1 : Distribution ionique des composés Cu-Cr-O
à l'état réduit.

A : en site tétraédrique
B : en site octaédrique



Expérience	Nombre d'atomes H consommé par hydrogénation (H [*] /Cr)	Intégration des signaux RMN (H [*] /Cr) raie large raie étroite	Nombre total d'H (H [*] /Cr)
I 2,7 g de catalyseur 3 charges d'isoprène 84 µl à 100° C pendant 16h puis O ₂ à 20° C	1ère charge 0,080 ± 0,003 2ème charge 0,035 ± 0,001 3ème charge 0,001 ± 0,001	0,8 ± 0,1 pas de raie étroite	0,116 ± 0,005
II 3 g de catalyseur O ₂ à 20° C	pas de charge d'isoprène	0,8 ± 0,1 0,12 ± 0,02	0,12 ± 0,02
III 3,5 g de catalyseur 1 charge d'isoprène 150 µl à 100° C pendant 16h puis O ₂ à 20° C	1ère charge 0,097 ± 0,004	0,8 ± 0,1 raie résiduelle 0,03 ± 0,01	0,127 ± 0,014

Tableau 11.2 : Dosage de l'hydrogène H^{*}
dans le composé de rapport $\frac{\text{Cu}}{\text{Cr}} = 1$



- les H^* sont localisés dans la masse du catalyseur et un phénomène de diffusion (type épandage inverse ou rétro spillover) intervient entre la masse et la surface.

L'ensemble de ces propriétés montre que ce catalyseur se comporte comme un réservoir d'hydrogène.

II.2. AIRE METALLIQUE, AIRE SPECIFIQUE ET AIRE OXYDE

Une méthode dynamique de mesure de l'aire métallique du cuivre dans les systèmes Cu-Cr-O a été mise au point au laboratoire (43). Après adsorption d'oxygène à -195°C puis élimination à -110°C de l'oxygène physisorbé. La masse de l'oxygène irréversiblement adsorbée correspond à deux réactions différentes :

1° - Oxydation superficielle du cuivre métallique en Cu_2O (44).

2° - Oxydation de l'hydrogène de solide H^* en eau.

L'aire métallique est donc calculée après correction de la contribution de l'hydrogène H^* .

Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau II.3. Elles sont faibles ($< 6 \text{ m}^2/\text{g}$) et en bon accord avec la taille des cristallites observée au microscope électronique sauf dans le cas du catalyseur Cu/Cr = 1,4 pour lequel il y a formation d'agrégats de cristallites de cuivre.

La mesure d'aire spécifique a été faite suivant la méthode B.E.T. par adsorption d'argon et les aires de la phase oxyde sont déterminées par la différence entre l'aire spécifique et l'aire métallique. L'ensemble de ces valeurs est résumé dans le tableau II.4.

II.3. RESULTATS S.P.X.

Les solides ont été étudiés et caractérisés après traitement sous hydrogène par A. D'HUYSSER en spectroscopie de photoélectrons (31,36). Pour notre part, nous allons utiliser la même technique pour étudier l'influence d'un traitement sous monoxyde de carbone et sous un mélange H_2/CO après un prétraitement ou non sous hydrogène. Ces études ont été

Cu/Cr	Cu° millimole/g	H [*] millimole/g	Avant correction du H [*]			Après correction du H [*]		
			0 millimole/g	A _M m ² /g	\bar{d}_{ocal} A	0 millimole/g	A _M m ² /g	\bar{d}_{obs} A
0,5	2,4	0,72	0,406	33,0	31	0,046	3,7	278
1	2,9	0,77	0,454	36,9	34	0,067	5,4	226
1,4	> 3,0	0,48	0,272	21,9	> 59	0,032	2,6	> 560
0,5 [*]	1,6	0,35	0,220	17,9	38	0,045	3,6	188
								-

Tableau 11.3 : Détermination de l'aire métallique.



Cu/Cr	Aire spécifique m ² /g	Aire métallique m ² /g	Aire oxyde m ² /g
0,5	64,4	3,7	60,7
1	77,2	5,4	71,8
1,4	77,0	2,6	74,4
0,5*	21,4	3,6	17,8

Tableau II.4 : Aire spécifique, Aire métallique et Aire oxyde.



réalisées à l'aide de l'appareil Leybold-Heraeus qui, en plus de la chambre d'analyse, possède deux chambres de traitements respectivement pour les basses et hautes pressions (15 bars) ou pression atmosphérique. Nous avons mis au point un montage expérimental d'introduction des gaz réactifs pour prétraiter les échantillons avant analyse. Ces études ont été réalisées sur le catalyseur du rapport Cu/Cr = 1.

Une description détaillée du principe de la spectroscopie de photo-électrons et de l'appareillage est donnée dans les annexes I et II.

II.3.1. Comportement du composé Cu/Cr = 1 sous monoxyde de carbone

II.3.1.1. Caractérisation des différentes espèces cuivre à l'état réduit

La figure II.1 montre l'évolution de la raie $\text{Cu}2p_{3/2}$ avec la température de traitement sous monoxyde de carbone. Ces spectres sont constitués d'une raie principale (PP) dissymétrique et d'une raie satellite (SAT). La largeur de la raie principale dépend du nombre des espèces cuivre et la raie satellite est caractéristique des espèces cuivriques (14,21,22). Son intensité décroît lorsque la température croît montrant bien la réduction du cuivre.

Le spectre du composé de départ présente les deux raies avec un rapport $I_{\text{SAT}}/I_{\text{PP}}$ de 0,67 compris entre celui de $\text{Cu}(\text{Cr}_2)_4\text{O}_4$ de structure spinelle comportant 100 % de cuivre en sites tétraédriques ($I_{\text{SAT}}/I_{\text{PP}} = 0,85 \pm 0,05$) et celui de $\text{Fe}(\text{CuFe})_4\text{O}_4$ de même structure, où le cuivre est en sites octaédriques ($I_{\text{SAT}}/I_{\text{PP}} = 0,55 \pm 0,05$) ; cette valeur a été retrouvée dans le spectre de CuO qui contient lui aussi le cuivre en sites octaédriques (14). La forme du spectre n'indique pas la présence d'espèces réduites. Nous concluons que le cuivre pour le composé Cu/Cr = 1 est présent dans les sites tétraédriques et octaédriques du réseau. Les proportions calculées sont : 44 % en sites tétraédriques (Cu_A^{2+}) et 56 % en sites octaédriques (Cu_B^{2+}).

A 150° C, une réduction partielle des espèces cuivriques se manifeste par la diminution d'intensité du pic satellite. On passe de $I_{\text{SAT}}/I_{\text{PP}} = 0,67$ (non traité) à 0,46 (150° C). Cet effet est toutefois peu

$\text{Cu}_2\text{P}_{3/2}$

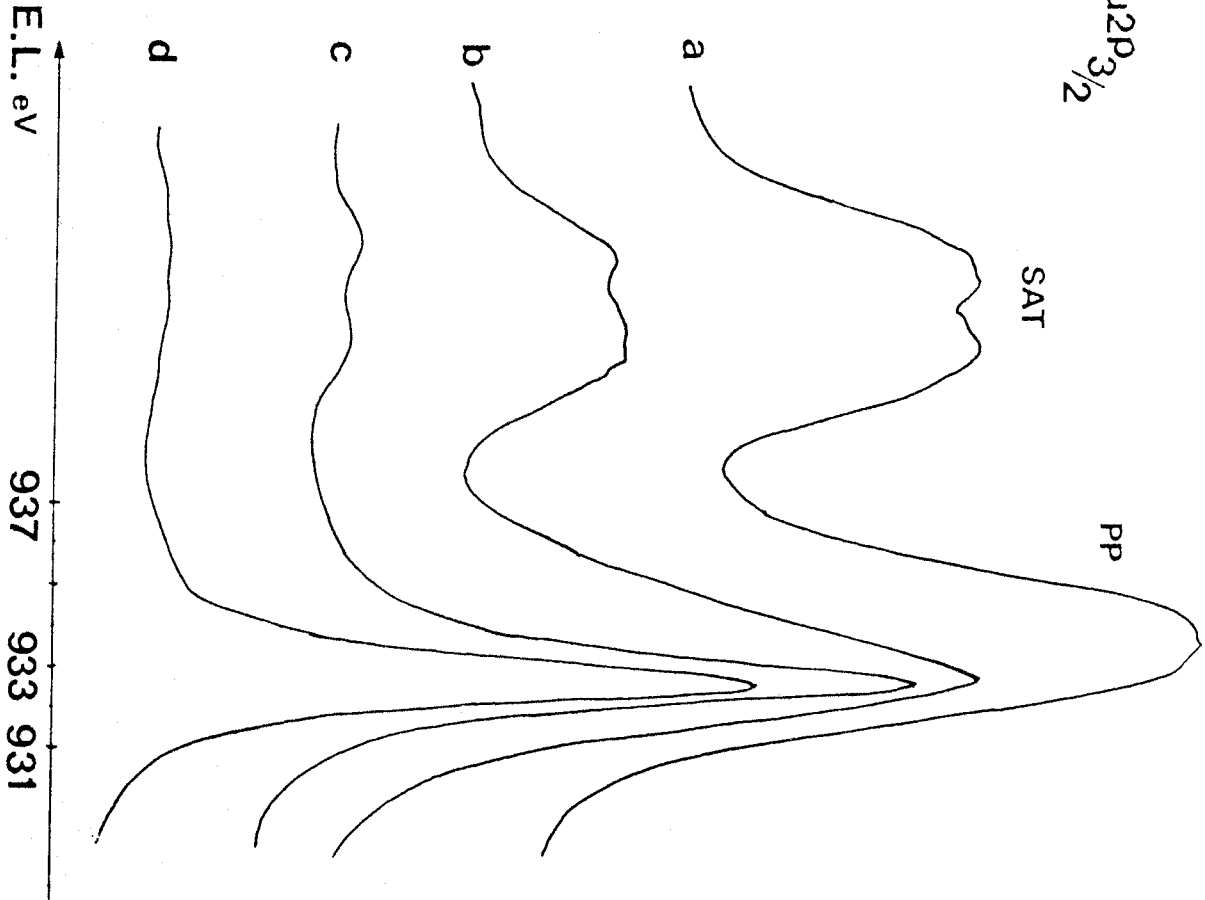


Figure II.1 : Variation du niveau $\text{Cu}_{2\text{P}_{3/2}}$ du composé Cu-Cr-O en fonction des traitements réducteurs sous CO .

$\text{CuL}_{3\text{M}_{4,5}\text{M}_{4,5}}$

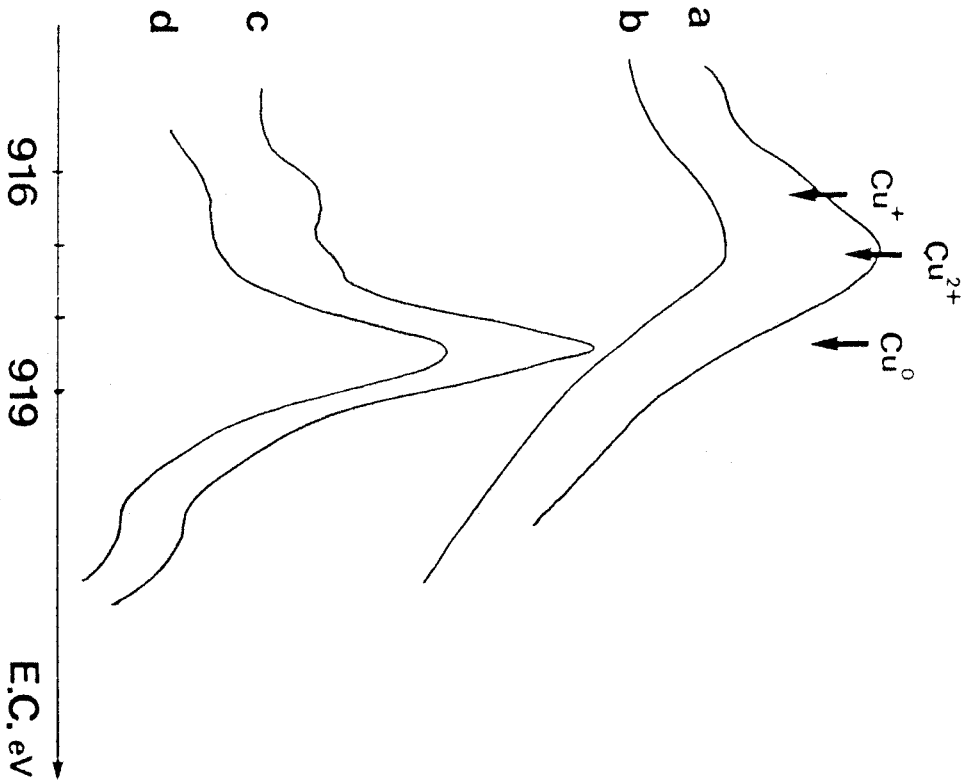


Figure II.2 : Spectres Auger $\text{CuL}_{3\text{M}_{4,5}\text{M}_{4,5}}$ du même composé

(a) : Composé non traité

(b, c et d) : Après traitements réducteurs à 150, 200 et 250° C.

sensible en ce qui concerne la raie Auger $\text{CuL}_{3M_{4,5}M_{4,5}}$ (figure II.2).

A 200°C , la raie principale est étroite ($1,5 \pm 0,1 \text{ eV}$) et se situe à ($932,8 \pm 0,2 \text{ eV}$) en énergie de liaison, représentative des espèces réduites. Ceci est confirmé par la diminution très nette du pic satellite ($I_{\text{SAT}}/I_{\text{PP}} = 0,13$). Cet effet est encore amplifié à 250°C ; Ces observations sont en accord avec l'évolution de la raie Auger $\text{CuL}_{3M_{4,5}M_{4,5}}$ qui montre clairement la présence de cuivre métal en grande proportion (figure II.2).

Si la raie Auger du cuivre $\text{L}_{3M_{4,5}M_{4,5}}$ permet d'identifier sans ambiguïté (45,46) les espèces Cu^{2+} , Cu^+ et Cu^0 , cette identification reste toutefois qualitative ; nous ne pouvons pas évaluer, compte-tenu de la forme du pic les proportions des différentes espèces présentes. Grâce à un traitement par informatique des spectres S.P.X. (voir annexe I, paragraphe I.3.3.5), nous avons effectué une décomposition des raies principales $\text{Cu}2p_{3/2}$ en ses composantes (figure II.3) et déterminé la proportion des différentes espèces cuivre en fonction de la température de traitement sous monoxyde de carbone (figure II.4).

Les caractéristiques spectrales obtenues sont reportées dans les tableaux II.5 et II.6 ; on peut constater d'après ces résultats que :

- L'énergie de liaison des électrons $2p_{3/2}$ dans le cas des ions Cu_B^{2+} est égale à $934,0 \pm 0,2 \text{ eV}$; cette valeur est la même que celle déterminée dans les composés spinelles (47).

- L'énergie de liaison des électrons $2p_{3/2}$ dans le cas des ions Cu_A^{2+} est égale à $935,8 \pm 0,2 \text{ eV}$. Cette valeur a été trouvée dans les spinelles de symétrie cubique ; elle est proche de $935,3 \text{ eV}$ dans les oxydes de symétrie quadratique (13).

- L'énergie de liaison des électrons $2p_{3/2}$ dans le cas du cuivre réduit (Cu^0 , Cu_A^+) est égale à $932,8 \pm 0,2 \text{ eV}$. Cette valeur a été trouvée pour le cuivre métallique ainsi que pour de nombreux composés d'oxydes simples ou mixtes contenant l'ion Cu^+ (Cu_2O , $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$, $\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$...).

- Enfin la valeur $931,1 \pm 0,2 \text{ eV}$ est attribuée aux espèces Cu_B^+ (47). Cette énergie est décalée négativement par rapport à celle du cuivre métal.

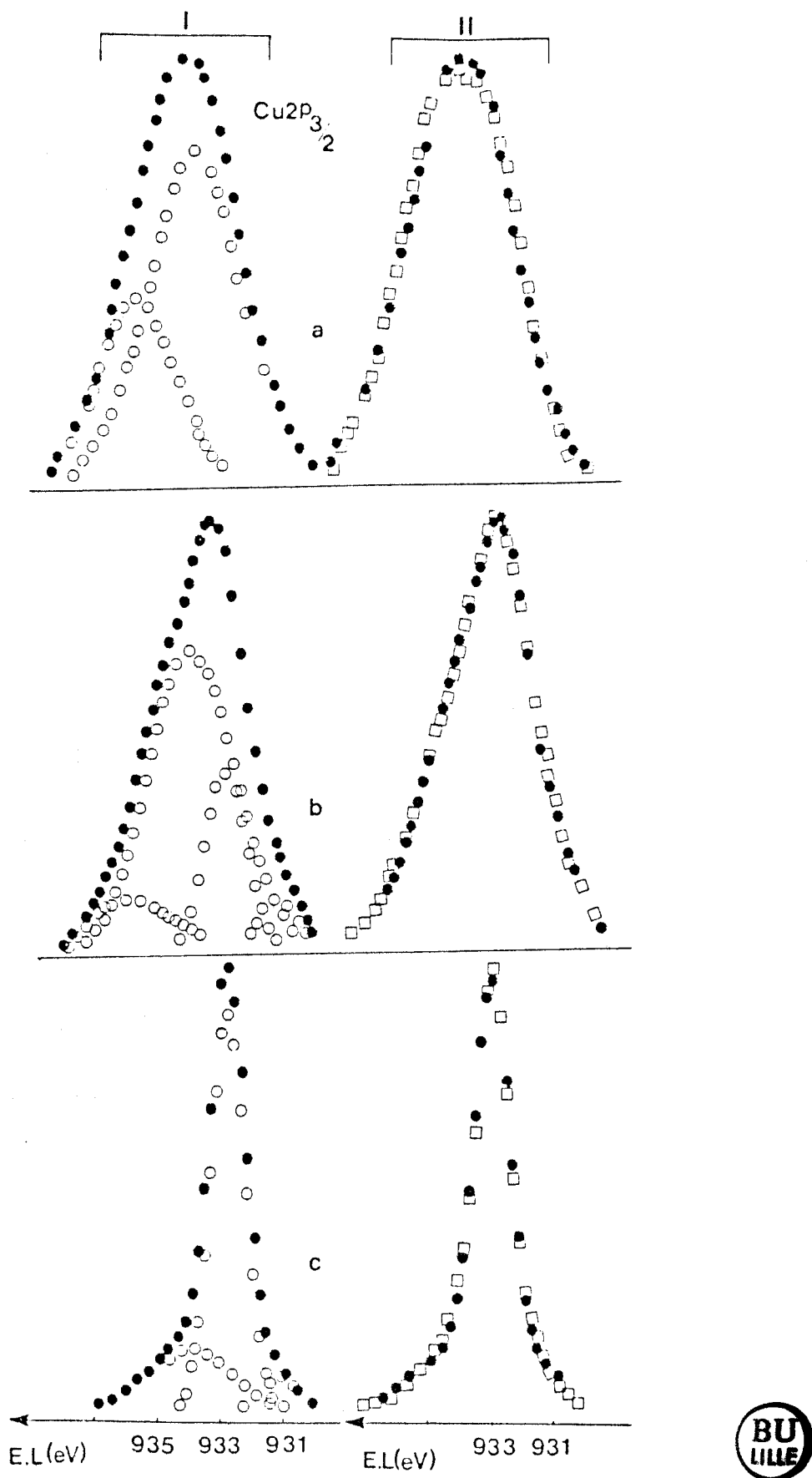


Figure II.3 : Décomposition de la raie principale $\text{Cu}2p_{3/2}$.

(I o o o pics décomposés et ● ● ● enveloppe résultante,
II □ □ enveloppe expérimentale et ● ● ● enveloppe théorique)

(a) : composé non traité

(b et c) : après traitements réducteurs à 150 et 200° C.

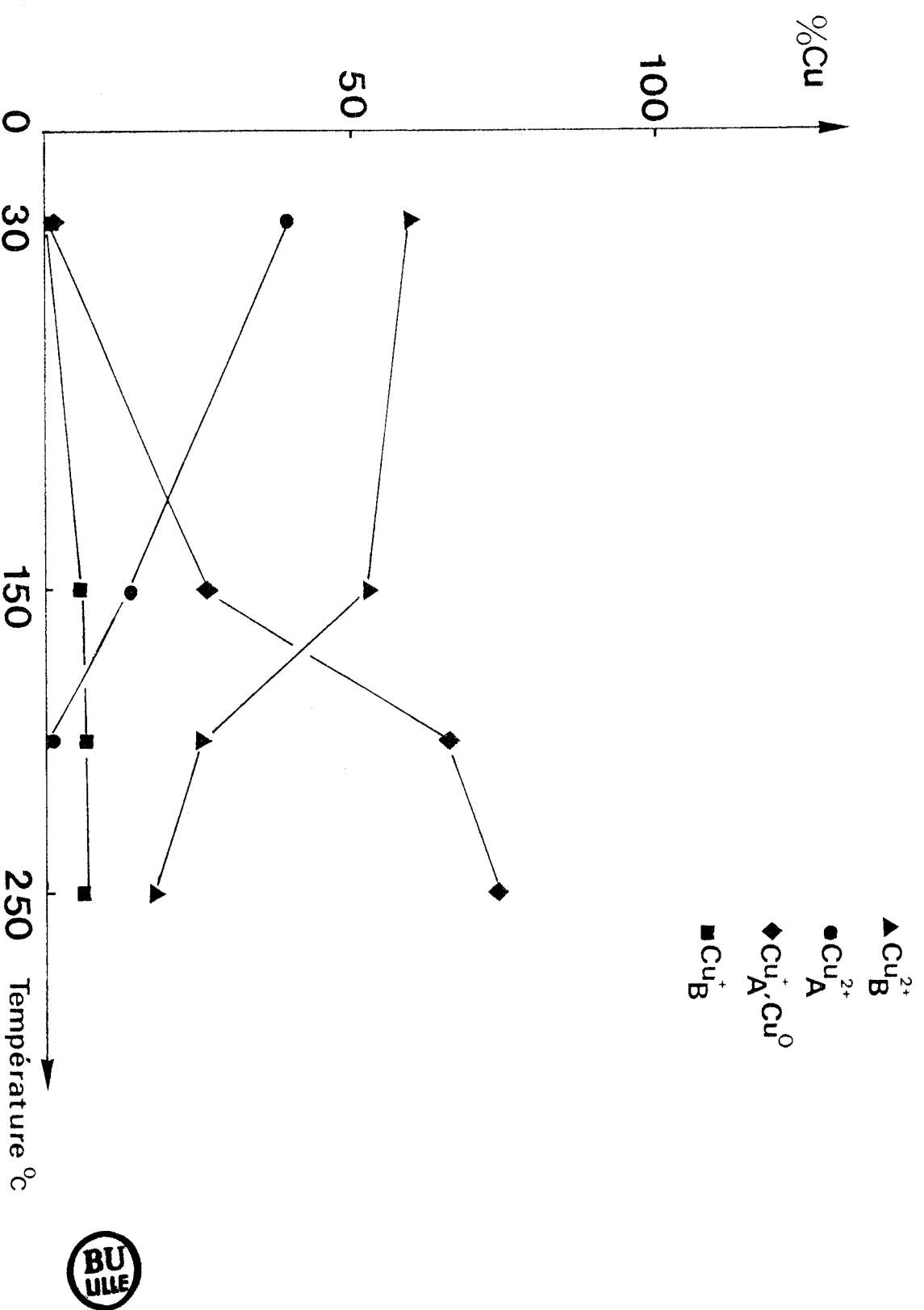


Figure II.4 : Evolution des espèces Cuivre en fonction de la température de traitement sous CO .

N.B. : La précision sur chacune des valeurs est d'environ 5 %.

Composé Cu/Cr = 1	Energies de liaison ($\pm 0,2$ eV)			
	$\text{Cu}_A^{2+ \text{ a}}$	$\text{Cu}_B^{2+ \text{ a}}$	$\text{Cu}_A^+ \text{ , Cu}^0 \text{ }^b$	$\text{Cu}_B^+ \text{ }^b$
non traité	935,8	933,8	-	-
réduit sous CO à 150° C	935,7	933,8	932,8	931,1
réduit sous CO à 200° C	-	933,9	932,8	931,05

Tableau II.5 : Energies de liaison des espèces Cuivre :

A : en site tétraédrique

B : en site octaédrique

a : largeur à mi-hauteur : $3,0 \pm 0,1$ eV

b : largeur à mi-hauteur : $1,5 \pm 0,1$ eV

Composé Cu/Cr = 1	$I_{\text{SAT}}/I_{\text{PP}}$	
	Expérimental	Calculé
non traité	0,67	0,66
réduit sous CO à 150° C	0,46	0,46
réduit sous CO à 200° C	0,13	0,14

Tableau II.6 : Valeurs expérimentales du rapport $I_{\text{SAT}}/I_{\text{PP}}$ comparées aux valeurs théoriques déduites de la décomposition des raies.



II.3.1.2. Etude de la raie S.P.X. Cls

La raie Cls du solide à l'état oxyde et après traitement à des températures différentes sous monoxyde de carbone est présentée sur la figure II.5.

A 150° C, le spectre indique en plus du carbone de contamination ($284,8 \pm 0,2$ eV) l'existence d'un second pic dont on a pu après décomposition spectrale * (figure II.6) déterminer l'énergie de liaison ($282,5 \pm 0,2$ eV) et sa largeur à mi-hauteur ($1,9 \pm 0,1$ eV). La montée en température (200 et 250° C) entraîne la disparition de cette espèce. Néanmoins, l'intensité du signal Cls continue à augmenter avec la présence d'un seul pic à ($284,8 \pm 0,2$ eV) caractéristique du carbone sous forme de coke qui se confond en une raie unique avec le carbone de contamination.

* La méthode de décomposition spectrale est décrite dans le § III.1.2.3.

II.3.1.3. Etude de la raie S.P.X. Ols

Sur la figure II.5 on peut observer la forme de la raie correspondant au niveau Ols pour le solide initial puis traité sous atmosphère du monoxyde de carbone. Cette raie résulte de la superposition de deux pics dont celui de plus grande énergie de liaison est généralement attribué à l'oxygène de l'ion moléculaire OH^- (48,49) et l'autre à l'oxygène de réseau. Il faut remarquer que la raie Ols obtenue après traitement à 150° C et à la différence des autres présente un léger épaulement vers les énergies de liaison les plus faibles ; Ceci montre la présence d'une espèce oxygène supplémentaire.

II.3.1.4. Evolution de la stoechiométrie avec le traitement

Nous avons représenté sur la figure II.7, les variations de rapports atomiques des différents éléments constitutifs du composé Cu-Cr-O par rapport au chrome en fonction de la température de traitement sous monoxyde de carbone. Ces valeurs sont calculées à partir des intensités des signaux S.P.X.

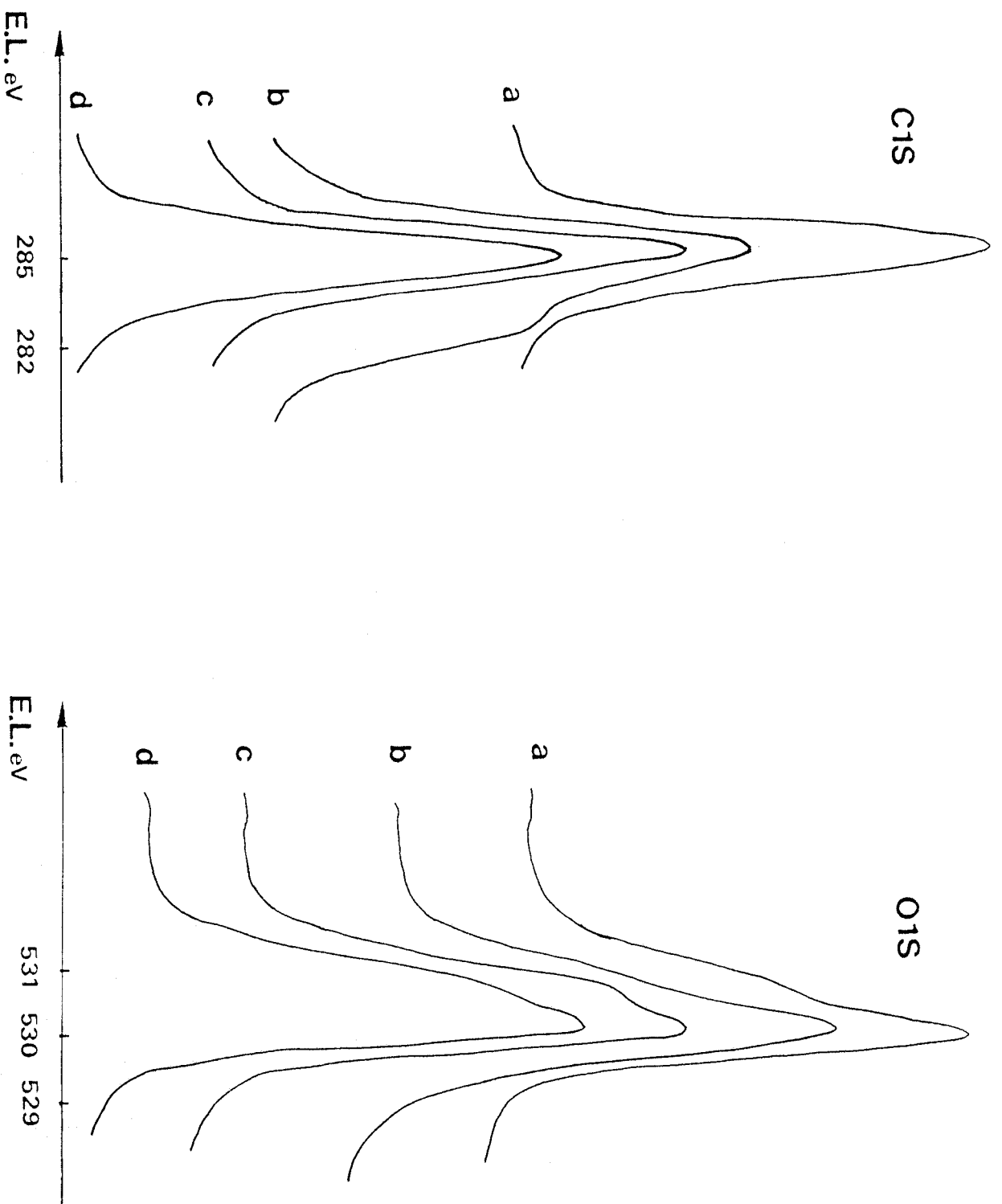


Figure II.5 : Spectres de photoélectrons C1s et O1s du composé Cu-Cr-0.

(a) : composé non traité

(b, c et d) : après traitements sous CO à 150°, 200 et 250° C.

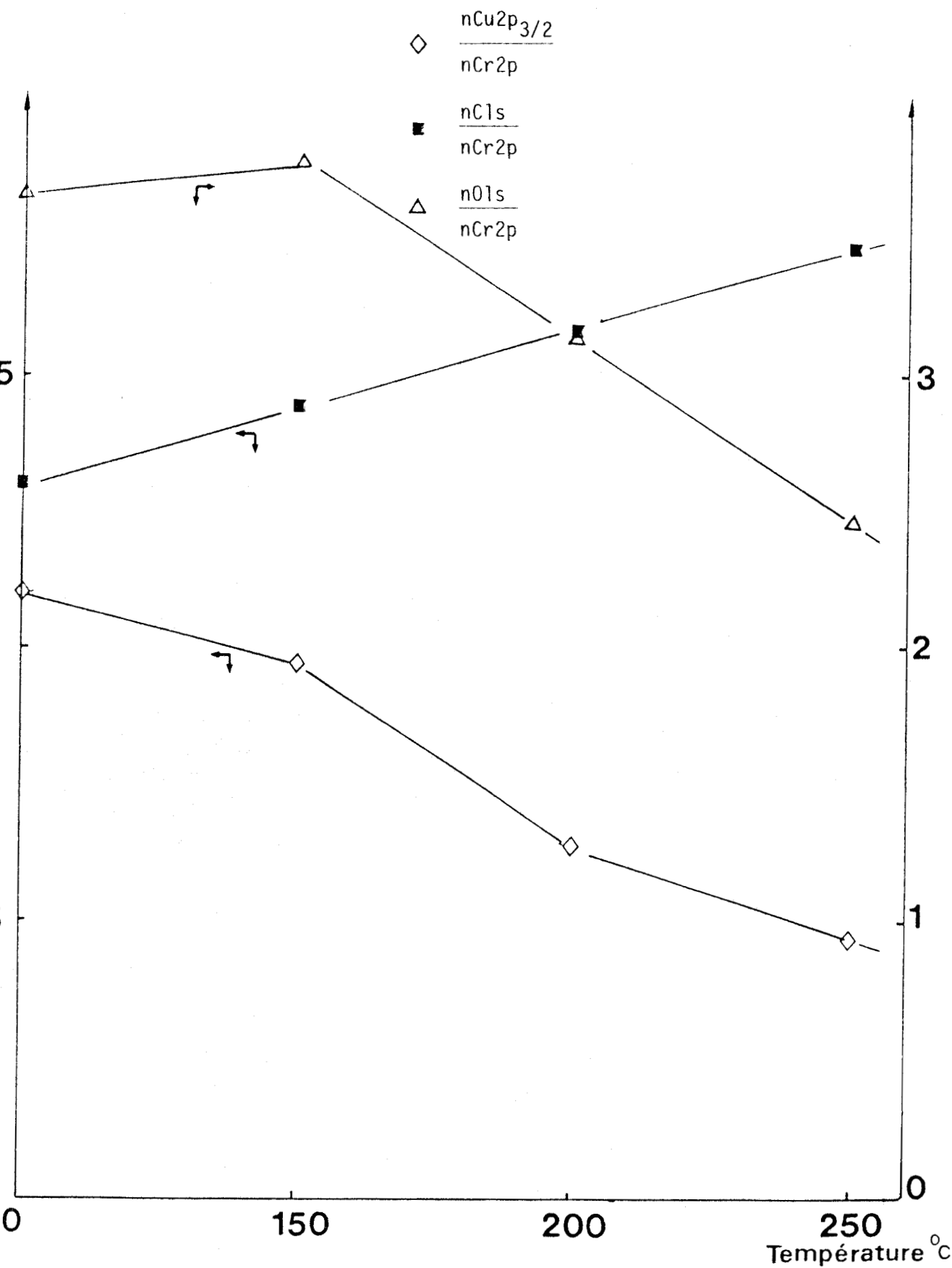


Figure II.7 : Variation des rapports atomiques des différents éléments en fonction de la température de traitement sous CO.

On remarque que :

- La diminution de rapport $n\text{Cu}2p_{3/2}/n\text{Cr}2p$ est faible entre l'état oxydé de l'échantillon et après traitement à 150° C puis elle devient importante pour des températures supérieures. Cette observation est en accord avec la formation d'agrégats de cuivre métallique à 200 et 250° C.

- Le rapport $n\text{O}1s/n\text{Cr}2p$ diminue par suite d'un départ d'oxygène dû à la réduction des espèces cuivriques comme on l'a vu précédemment.

- Enfin, le dépôt de carbone sous forme de résidus carbonés à la surface d'échantillon se traduit par une augmentation du rapport $\text{C}1s/\text{Cr}2p$.

II.4. COMPARAISON ENTRE LES TRAITEMENTS SOUS HYDROGENE ET SOUS MONOXYDE DE CARBONE

1° - A 150° C sous hydrogène, on observe une forte réduction des espèces cuivriques à la surface alors que la réduction sous monoxyde de carbone nécessite des températures plus importantes ($T^\circ > 200^\circ \text{C}$). L'hydrogène a donc un effet plus réducteur que le monoxyde de carbone.

2° - Lors de la réduction par l'hydrogène, il y a désorption d'eau et fixation de l'hydrogène sous deux formes :

- * l'une caractéristique d'ions hydroxyles directement impliqués dans la structure spinelle.

- * l'autre correspondant à une espèce hydrogène dont la nature et la localisation restent à préciser.

Lors de la réduction par le monoxyde de carbone, on observe à 150° C une espèce $\text{C}1s$ supplémentaire d'énergie de liaison égale à 282,5 eV et un léger épaulement vers les faibles énergies de liaison sur la raie $\text{O}1s$; Ceci s'explique par une adsorption sous forme moléculaire du monoxyde de carbone (l'explication est donnée dans le paragraphe III.1.2.3). Pour des températures plus importantes (200 et 250° C), il se forme du gaz carbonique et un dépôt de résidus carbonés à la surface du catalyseur.

II.5. COMPORTEMENT DU COMPOSE $\text{Cu/Cr} = 1$ SOUS MELANGE REACTIONNEL H_2/CO

Deux composés ($\text{Cu/Cr} = 1$) ont été étudiés sous mélange H_2/CO . Le 1er correspond au solide réduit à 150°C sous hydrogène avant l'introduction du mélange réactionnel H_2/CO pour des température allant jusqu'à 300°C (Série I), le 2ème au solide traité directement sous gaz de synthèse (Série II).

II.5.1. Etude par Diffraction X

Pour préciser la nature des phases cristallines en présence, des spectres de diffraction X ont été réalisés. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau II.7. Ils montrent clairement que la phase spinelle est maintenue dans la Série I pour des températures allant jusqu'à 300°C avec formation du cuivre métal. Par contre, dans la Série II, la structure spinelle est fortement modifiée et le dépôt en cuivre métal est plus important.

II.5.2. Résultats S.P.X

II.5.2.1. Evolution de la raie $\text{Cu}2p_{3/2}$

Les spectres correspondants au niveau $\text{Cu}2p_{3/2}$ après différentes températures de traitement (200 , 250 et 300°C) sous le mélange réactionnel H_2/CO dans les deux séries sont reportés sur la figure II.8.

On constate :

1° - l'absence du pic satellite caractéristique des espèces cuivriques Cu^{2+} pour tous les spectres. Ceci montre que tout le cuivre en surface se trouve à l'état réduit (Cu^+ et/ou Cu^0).

2° - l'élargissement des raies après traitement à des températures élevées (250 et 300°C).

La raie Auger $\text{Cu}L_3M_{4,5}M_{4,5}$ présente les mêmes caractéristiques (figure II.9) ; Elle s'élargit lorsque la température passe de 200 à 300°C . Elle est significative de la présence de cuivre métallique et d'ions cuivreux en faible proportion.

d (Å°)		spinelles cubique	Cu métallique
Série I	Série II		
4,8 m	4,8 m	X	
2,9 tf	-	X	
2,5 m	2,49 tf	X	
2,08 F	2,08 F		X
-	1,81 tf		X
1,59 tf	-	X	
1,46 m	1,46 m	X	

F : Fort ; m : moyen ; tf : très faible

Tableau 11.7 : Résultats de diffraction X des composés $\frac{\text{Cu}}{\text{Cr}} = 1$
après traitement sous mélange H_2/CO .



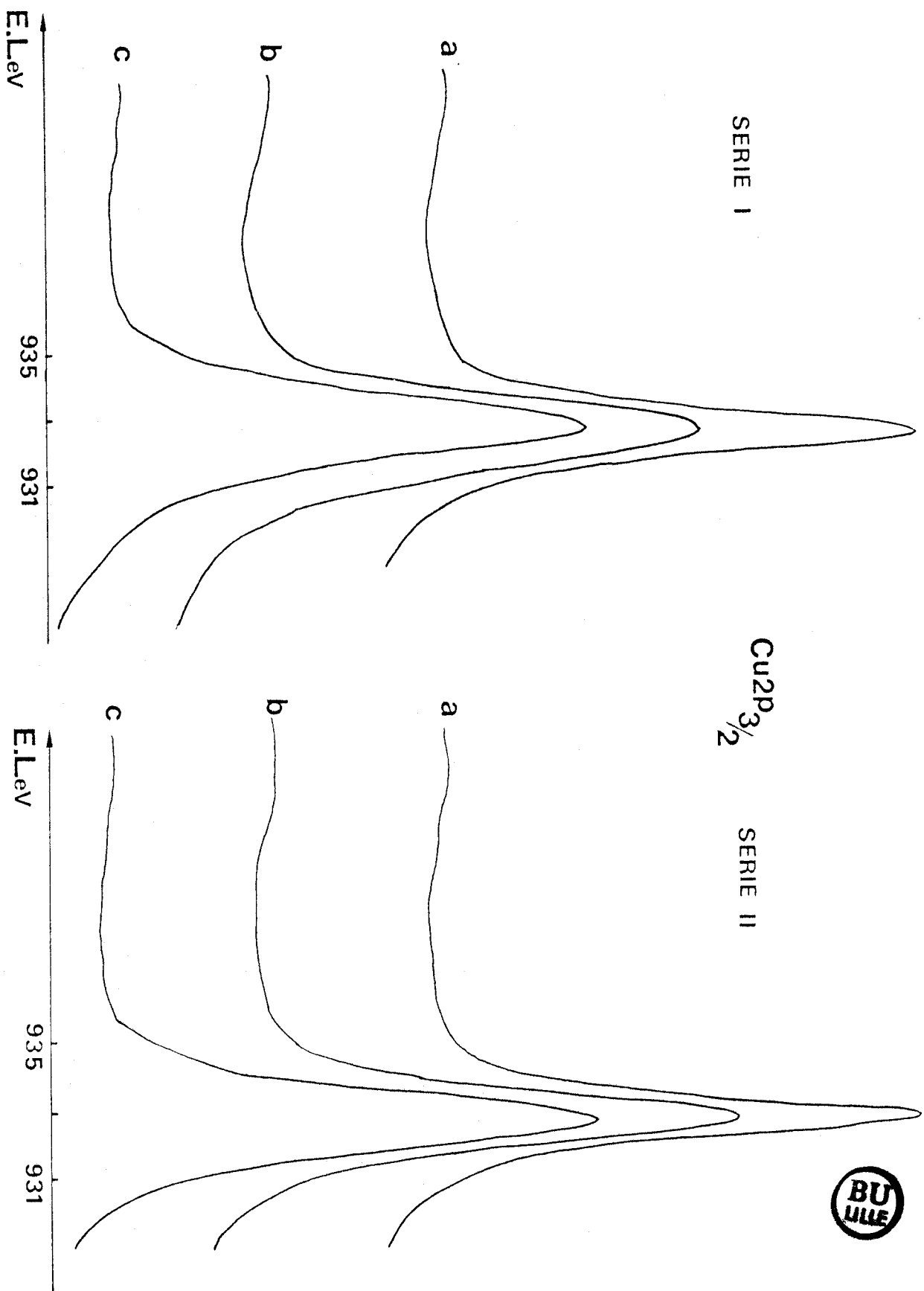


Figure II.8 : Spectres de photoélectrons $\text{Cu}2p_{3/2}$ du composé Cu-Cr-O dans les séries I et II.

(a, b et c) après traitement sous mélange H_2/CO à 200, 250 et 300° C.

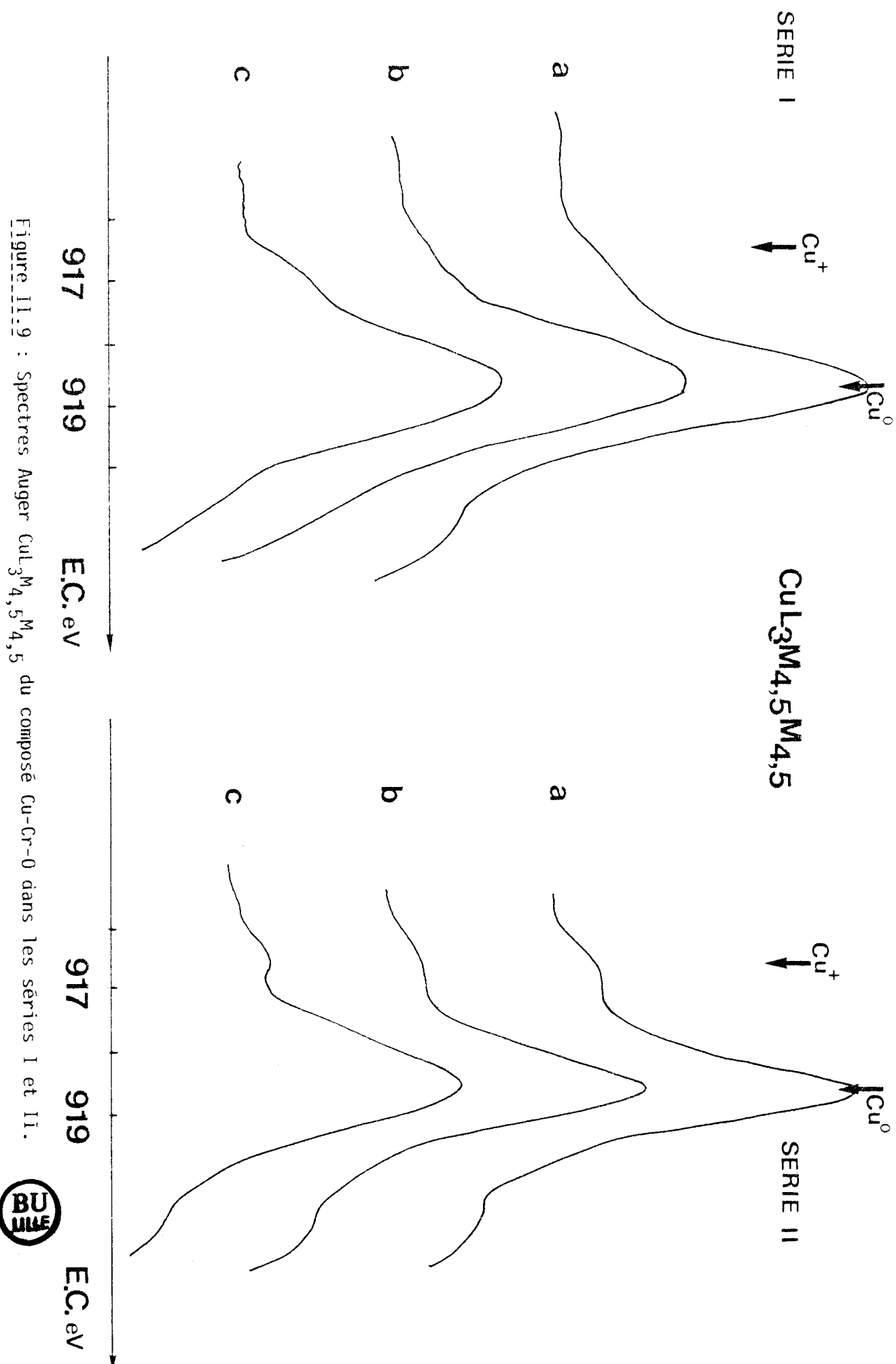


Figure II.9 : Spectres Auger $\text{CuL}_{3\text{M}_{4,5}\text{M}_{4,5}}$ du composé Cu-Cr-O dans les séries I et II.

(a, b et c) après traitement sous mélange H_2/CO à 200, 250 et 300° C.

On n'observe que peu de différence entre les échantillons prétraités ou non sous hydrogène. Seules les largeurs de raies du cuivre sont plus importantes dans le cas de la Série I, c'est-à-dire pour l'échantillon préalablement prétraité sous hydrogène à 150° C. Pour les raies du chrome on n'observe pas de changement (figure II.10).

II.5.2.2. Evolution de la stoechiométrie avec la température de traitement sous mélange H_2/CO .

Dans le tableau II.8 sont reportées les intensités des raies spécifiques des différents éléments par rapport à celle du chrome après traitement sous mélange H_2/CO à diverses températures. On peut remarquer que :

Pour la Série I :

- Le rapport d'intensité $ICu_{2p_{3/2}}/ICr_{2p}$ ne varie pas avec la température. Sa valeur est quasiment égale à celle du solide préréduit sous hydrogène (0,61) (31). L'hypothèse de la conservation de la phase spinelle avec du cuivre métallique bien réparti à la surface est donc à envisager.
- L'augmentation des rapports IO_{1s}/ICr_{2p} et ICl_{1s}/ICr_{2p} s'explique par un enrichissement en oxygène et en carbone à la surface du catalyseur. Ce phénomène est lié à l'adsorption de monoxyde de carbone qui devient importante à des températures élevées.

Les résultats obtenus avec la Série II amènent les réflexions suivantes :

- Le rapport d'intensité $ICu_{2p_{3/2}}/ICr_{2p}$ diminue avec la température. Cette diminution est due probablement à la formation d'agrégats de cuivre à la surface du catalyseur.

- La diminution du rapport IO_{1s}/ICr_{2p} entre l'état oxyde (1,01) et l'état après passage du mélange réactionnel H_2/CO à 200° C (0,81) est attribuée à la réduction du solide par le mélange des deux gaz réducteurs. L'augmentation du rapport à des températures supérieures est liée à un excès d'oxygène provenant de l'adsorption du monoxyde de carbone.

- Le rapport ICl_{1s}/ICr_{2p} augmente avec la température. En effet l'intensité du signal Cl_{1s} augmente considérablement entre 200 et 300° C. Ce

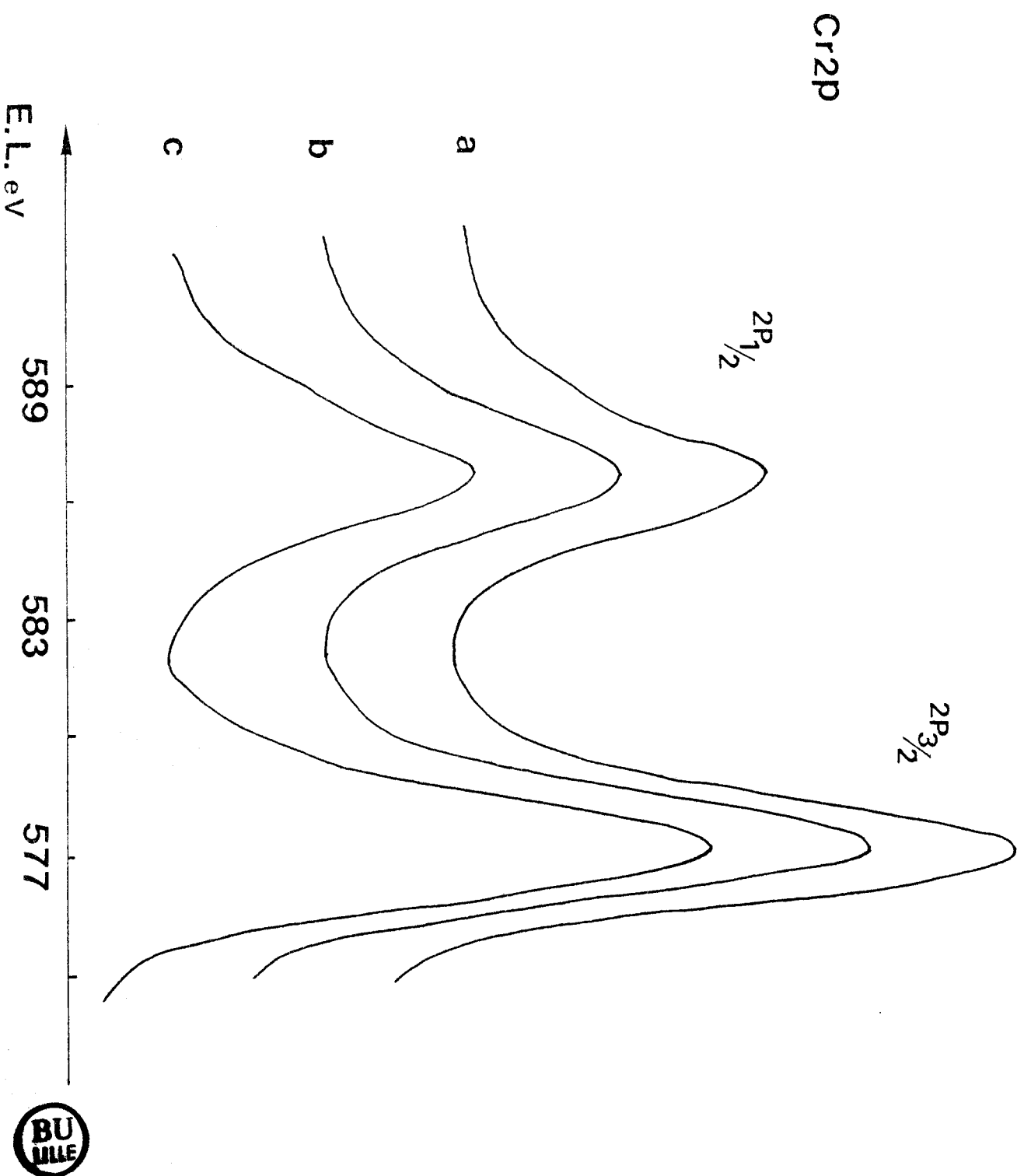


Figure 11.10 : Spectres de photoélectrons Cr2P du composé Cu-Cr-0

(a, b et c) après traitement sous mélange H_2/CO à 200, 250 et 300° C.



I _{SPX}	Précurseur oxyde	Série I			Série II		
		200° C	250° C	300° C	200° C	250° C	300° C
Cu ₂ P _{3/2} /Cr ₂ P	0,68	0,62	0,69	0,69	0,53	0,40	0,33
01s/Cr ₂ P	1,01	0,96	1,01	1,22	0,81	0,95	1,04
Cl _{1s} /Cr ₂ P	0,18	0,37	0,35	0,71	0,08	0,31	0,57

Tableau 11.8 : Variation d'intensités des raies Cu₂P_{3/2}, 01s et Cl_{1s} par rapport à celle du chrome (Cr₂P) en fonction de la température de traitement sous mélange H₂/CO.

carbone est sous forme de résidus carbonés ($E_L \sim 285$ eV) à la surface du catalyseur.

En comparant les deux séries, on peut conclure que :

D'une part, la stoechiométrie de surface reste conservée ($ICu/ICr \sim 0,68$) dans le cas du solide prétraité sous hydrogène.

D'autre part, le dépôt en carbone est plus important dans la Série II.

II.6. CONCLUSION

Au terme de cette étude, plusieurs points peuvent être établis :

- Avant réduction les composés Cu-Cr-O possèdent des ions cuivre divalents dans les deux environnements tétraédrique et octaédrique d'un réseau spinelle.

- Après réduction à 150° C sous hydrogène, une espèce H^* est introduite dans le solide en plus de la formation d'ions moléculaires OH^- .

- Dans des conditions proches de la catalyse, 150° C sous hydrogène (deuxième partie), le cuivre se trouve sous forme de cuivre métal et d'ions Cu^+ , Cu^{2+} ; les ions Cu^+ résultent de la réduction "in situ" des ions Cu^{2+} en environnement octaédrique. Ils restent intégrés au réseau cristallin dans un environnement octaédrique d'ions O^{2-} et OH^- .

- La réduction sous monoxyde de carbone des espèces cuivriques nécessite des températures plus élevées que celles sous hydrogène ; en même temps, il se produit un dépôt de coke à la surface du catalyseur.

- La structure spinelle est conservée et la stoechiométrie superficielle de départ n'évolue pas en présence du mélange réactionnel H_2/CO jusqu'à 300° C dans le cas où le solide est prétraité sous hydrogène (Série I). Le catalyseur est toujours considéré comme un système biphasique constitué du cuivre métallique supporté sur une phase spinelle d'oxyde.

- La structure spinelle est fortement modifiée et le cuivre métal est plus apparent dans le cas du solide traité directement sous mélange H_2/CO (Série II).

Il est donc important de souligner l'effet de la réduction sous hydrogène ; ce prétraitement permet de stabiliser la structure spinelle du solide sous mélange H_2/CO à des températures pouvant aller jusqu'à 300° C.

III. C O M P O S E Cu-Al-O

III.1. RESULTATS S.P.X.

III.1.1. Comportement du composé Cu/Al = 0,5 sous hydrogène.

III.1.1.1. Caractérisation des différentes espèces cuivre à l'état réduit.

La figure II.11 montre l'évolution de la raie $\text{Cu}2p_{3/2}$ au cours de passage de l'état initial (non traité) à des états réduits suivant la température de traitement.

Entre les spectres existe une différence très nette. Chaque spectre est constitué d'une raie principale (PP) et d'une raie satellite (SAT) juxtaposée au pic principal, représentative des seules espèces Cu^{2+} mais non résolue (14,21,22) et dont l'intensité décroît avec la température de traitement.

- A l'état initial (non traité), la raie $\text{Cu}2p_{3/2}$ présente un rapport $I_{\text{SAT}}/I_{\text{PP}}$ égal à 0,74 ; Le cuivre se trouve sous forme d'espèces Cu^{2+} . Les proportions dans les sites tétraédriques (A) et octaédriques (B) sont les suivantes : 67 % Cu_A^{2+} et 33 % Cu_B^{2+} .

- A 150° C, on observe une diminution du rapport $I_{\text{SAT}}/I_{\text{PP}}$ qui passe de 0,74 (non traité) à 0,59. Cette diminution peut s'expliquer par une réduction partielle des espèces cuivriques ou bien par une migration de certaines espèces Cu_A^{2+} en Cu_B^{2+} . Toutefois, la raie Auger $\text{Cu}L_{3M_{4,5}M_{4,5}}$ (figure II.12) ne révèle pas la présence du cuivre réduit, ce qui est en faveur d'une inversion au niveau des sites.

- A 250° C, le rapport $I_{\text{SAT}}/I_{\text{PP}}$ continue à diminuer ($I_{\text{SAT}}/I_{\text{PP}} = 0,27$) indiquant cette fois-ci une réduction des espèces cuivriques, confirmée par l'évolution de la raie Auger (figure II.12) qui montre la présence du cuivre métal même s'il est en faible quantité. Les résultats de diffraction X sont en parfait accord avec ces résultats S.P.X. ; en effet après traitement sous hydrogène à 250° C, on vérifie la formation de cuivre métal dans des faibles proportions (tableau II.9).

- A 300° C, la raie Auger de cuivre métal devient importante et elle augmente au détriment de celle des ions Cu^{2+} . Cet effet est

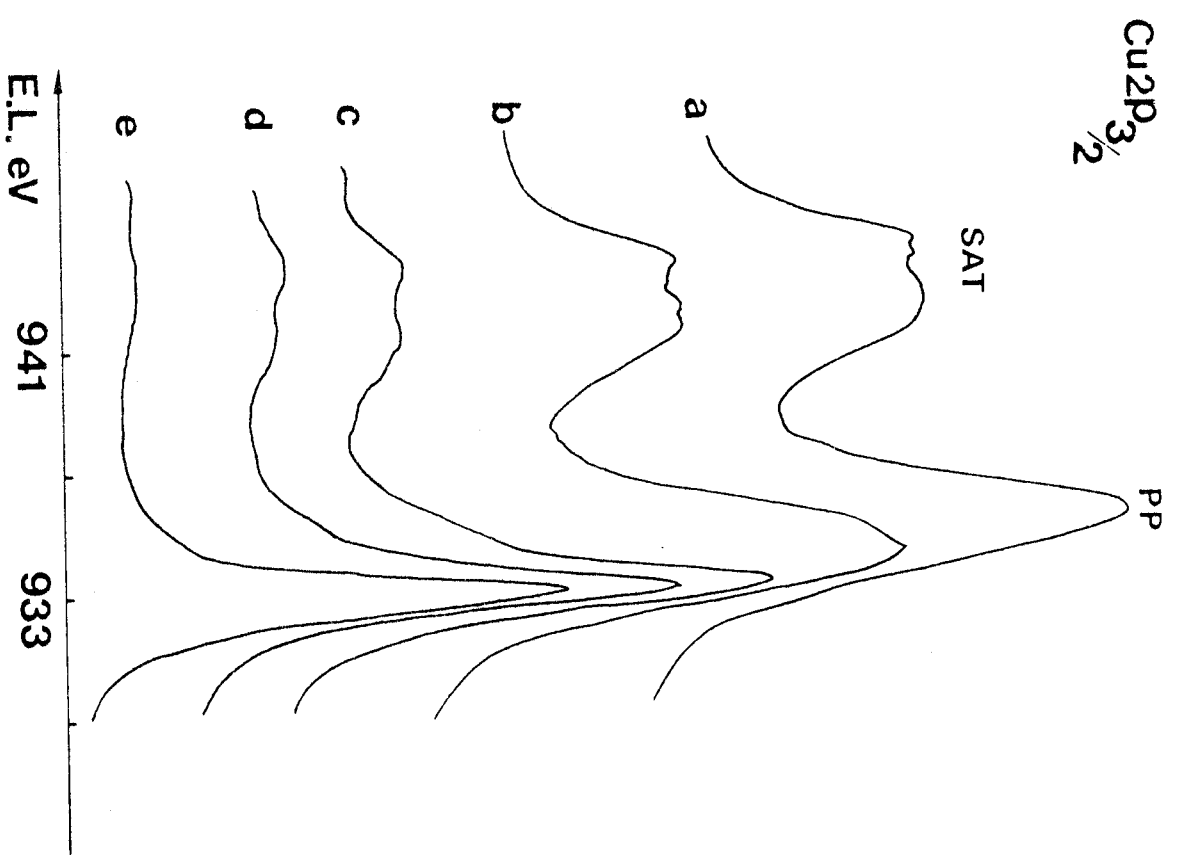


Figure 11.11 : Variation du niveau $\text{Cu}2\text{P}_{3/2}$ du composé Cu-Al-0 en fonction de traitements réducteurs sous H_2 .

(a) : composé non traité
 (b, c, d et e) : après traitements réducteurs à 150, 250, 300 et 340° C.

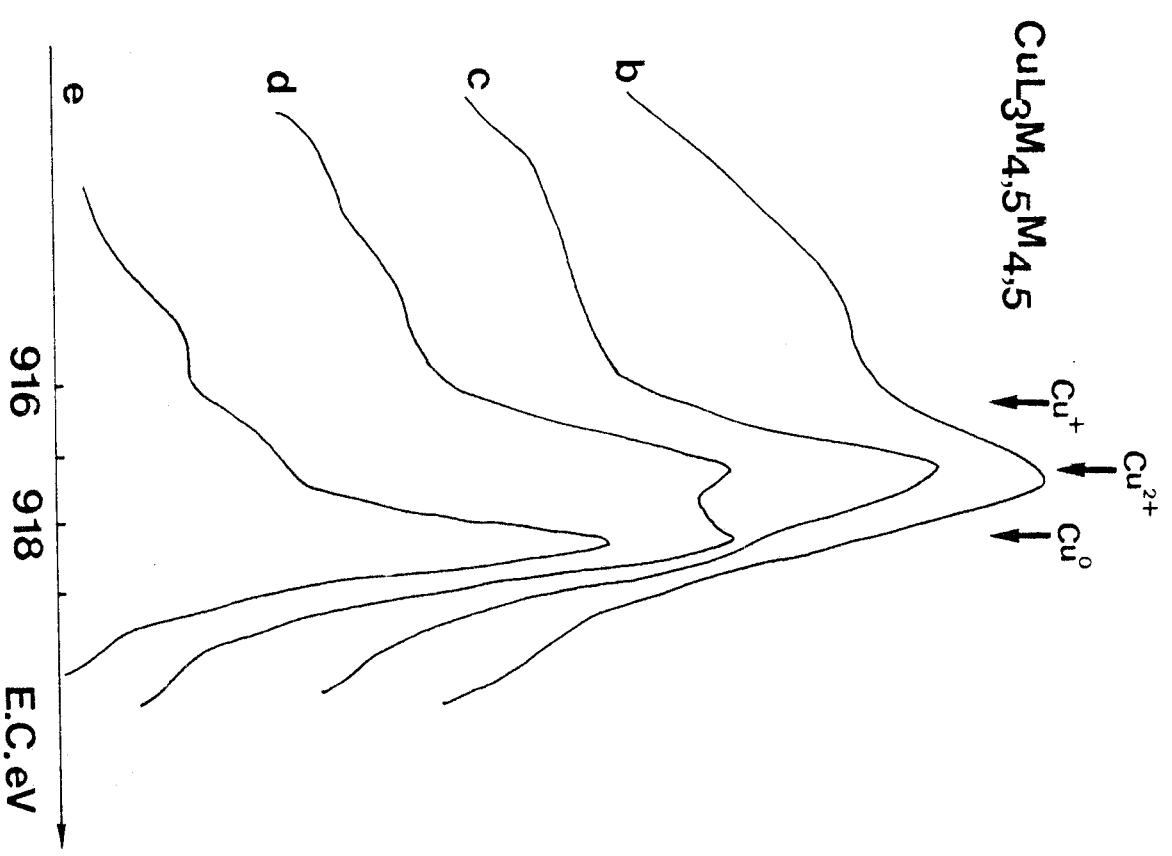


Figure 11.12 : Spectres Auger $\text{CuL}_{3\text{M}_{4,5}\text{M}_{4,5}}$ du même composé.



Température de réduction			Spinelle cubique	γ -Al ₂ O ₃ ASTM	Cu ASTM
250° C	300° C	350° C			
		2,79 f		2,80 (20)	
2,84 m	2,84 m		-		
2,42 TF	2,42 TF		-		
		2,38 m		2,39 (80)	
2,08 f	2,08 f	2,08 TF			2,088 (100)
2,01 m	2,01 m		-		
		1,97 m		1,977 (100)	
		1,81 F			1,808 (46)
1,64 m	1,64 m		-		
		1,52 f		1,52 (30)	
1,55 TF	1,55 TF		-		
1,424 TF	1,424 TF		-		
		1,396 F		1,395 (100)	
1,276 m	1,276 m		-		
		1,276 m			1,278 (20)
1,231 m	1,231 m		-		
1,17 f	1,17 f		-		
		1,14 m		1,14 (20)	
1,08 m	1,08 m		-		
1,05 F	1,05 F		-		
		1,04 tf			1,04 (5)
1,01 m	1,01 m		-		
0,93 m	0,93 m		-		
0,88 f	0,88 f	0,88 tf		0,884	
0,85 m	0,85 m	0,85 tf	-		
		0,83 m			0,829 (9)
0,82 TF	0,82 TF		-		
		0,81 m		0,806	0,808 (8)

tf : très faible ; m : moyen ; F : Fort ; TF : Très Fort.



Tableau II.9 : Cu-Al-O réduit sous hydrogène : Résultats de diffraction X.

encore amplifié à 340° C où la quasi-totalité de cuivre se trouve à l'état réduit (figure II.12).

III.1.1.2. Décomposition des raies $\text{Cu}2p_{3/2}$

Comme dans le cas des composés Cu-Cr-O, nous avons effectué une décomposition spectrale des raies $\text{Cu}2p_{3/2}$. Les raies principales sont décomposées sur la base de pic correspondant :

- Aux espèces Cu^{2+} en site tétraédrique et octaédrique pour le spectre à l'état initial (non traité).

- Aux espèces Cu^{2+} et aux espèces réduites pour les autres spectres. Les particularités de ces espèces sont données dans le paragraphe I.3.3.5. de l'annexe I.

Les raies principales décomposées sont représentées sur la figure II.13 et leurs caractéristiques spectrales sont reportées dans les tableaux II.10 et II.11. Ces résultats amènent les réflexions suivantes :

- L'énergie de liaison des électrons $2p_{3/2}$ dans le cas des ions Cu_A^{2+} est proche de la valeur trouvée pour les catalyseurs à base de cuivre et de chrome ($935,8 \pm 0,2$ eV) de symétrie cubique.

- L'énergie de liaison des électrons $2p_{3/2}$ dans le cas des ions Cu_B^{2+} est pratiquement constante quelque soit le solide envisagé (Cu-Al-O ; Cu-Cr-O ; Cu-Fe-O).

- L'énergie de liaison des électrons $2p_{3/2}$ dans le cas du cuivre réduit (Cu^0 , Cu_A^+) est égale à ($932,8 \pm 0,2$ eV) ; cette valeur correspond à celle trouvée pour de nombreux composés à base de cuivre réduit.

- L'énergie des photoélectrons $2p_{3/2}$ du cuivre responsable de l'épaulement vers les basses énergies de liaison peut être attribuée aux espèces Cu_B^+ . Cette énergie égale à ($931,1 \pm 0,2$ eV) est décalée négativement par rapport au cuivre métal.

Certains auteurs (50) contestent cette interprétation et pensent plutôt qu'elle est due aux espèces Cu_A^+ réduites sous l'effet des rayons X. Il est difficile, actuellement, de trancher de façon définitive entre les deux hypothèses.

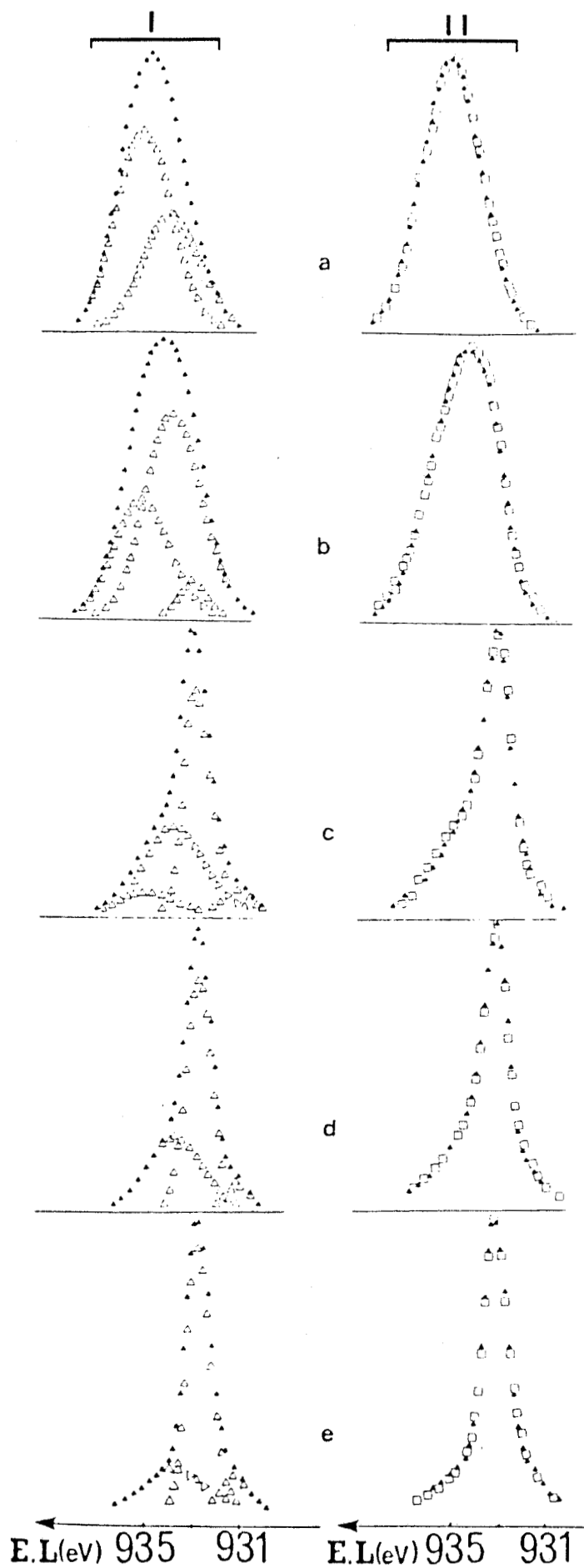


Figure II.13 : Décomposition de la raie principale $\text{Cu}2p_{3/2}$.

(I $\triangle \triangle$ pics décomposés et $\blacktriangle \blacktriangle$ enveloppe résultante,
II $\square \square$ enveloppe expérimentale et $\blacktriangle \blacktriangle$ enveloppe théorique)

(a) : composé non traité

(b,c,d et e) : après traitements réducteurs à 150,250,300 et 340° C.

Composé Cu/Al = 0,5	Energies de liaison ($\pm 0,2$ eV)			
	$\text{Cu}_A^{2+ a}$	$\text{Cu}_B^{2+ a}$	$\text{Cu}_A^+, \text{Cu}^\circ b$	$\text{Cu}_B^+ b$
non traité	935,5	934,1	-	-
réduit sous H_2 à 150°C	935,5	934,0	933,0	-
réduit sous H_2 à 250°C	935,5	934,0	932,8	930,9
réduit sous H_2 à 300°C	-	934,1	932,8	931,0
réduit sous H_2 à 340°C	-	934,1	932,8	931,1

Tableau II.10 : Energies de liaison des espèces cuivre :

A : en site tétraédrique

B : en site octaédrique

a : largeur à mi-hauteur = $3,0 \pm 0,1$ eV

b : largeur à mi-hauteur = $1,5 \pm 0,1$ eV



Composé Cu/Al = 0,5	I_{SAT}/I_{PP}	
	Expérimental	Calculé
non traité	0,74	0,74
réduit sous H_2 à 150° C	0,59	0,62
réduit sous H_2 à 250° C	0,27	0,29
réduit sous H_2 à 300° C	0,19	0,19
réduit sous H_2 à 340° C	0,13	0,12

Tableau II.11 : Valeurs expérimentales du rapport I_{SAT}/I_{PP} comparées aux valeurs théoriques déduites de la décomposition des raies.



Nous avons représenté sur la figure II.14 l'évolution de pourcentage de différentes espèces de cuivre en fonction de la température de réduction. Elle montre clairement :

- L'inversion de certaines espèces Cu_A^{2+} en Cu_B^{2+} , hypothèse mentionnée plus haut.
- La réduction à 300°C des espèces Cu_A^{2+} en surface.
- Que la concentration des espèces Cu_B^{2+} reste constante entre 250 et 300°C , température au-delà de laquelle les espèces commencent à se réduire.
- Que la quantité de cuivre métal formée à partir de 250°C devient très importante à 340°C .

III.1.1.3. Etude des raies S.P.X. $\text{Cu}3s$ et $\text{Al}2s$

La figure II.15 donne l'allure des raies $\text{Cu}3s$ et $\text{Al}2s$ du solide à l'état initial et après les différentes températures de traitement.

Cette figure montre clairement que les raies $\text{Al}2s$ ne subissent aucune évolution avec la température. Par contre, les raies $\text{Cu}3s$ se déplacent vers les énergies de liaison les plus faibles et deviennent moins larges à partir de 250°C , où il se forme des espèces réduites.

III.1.2. Comportement du composé $\text{Cu}/\text{Al} = 0,5$ sous monoxyde de carbone

III.1.2.1. Evolution de la raie $\text{Cu}2p_{3/2}$

La figure II.16 montre l'allure des spectres $\text{Cu}2p_{3/2}$ pour des traitements réducteurs à diverses températures sous monoxyde de carbone.

Ces spectres sont constitués d'une raie principale dissymétrique et d'une raie satellite dont l'intensité décroît pour des températures supérieures à 250°C . La diminution du pic satellite à 300 et 350°C montre une réduction partielle des espèces cuivriques.

A l'inverse des cas précédents, ces spectres sont mal résolus et une décomposition spectrale n'a pas été possible ; seule

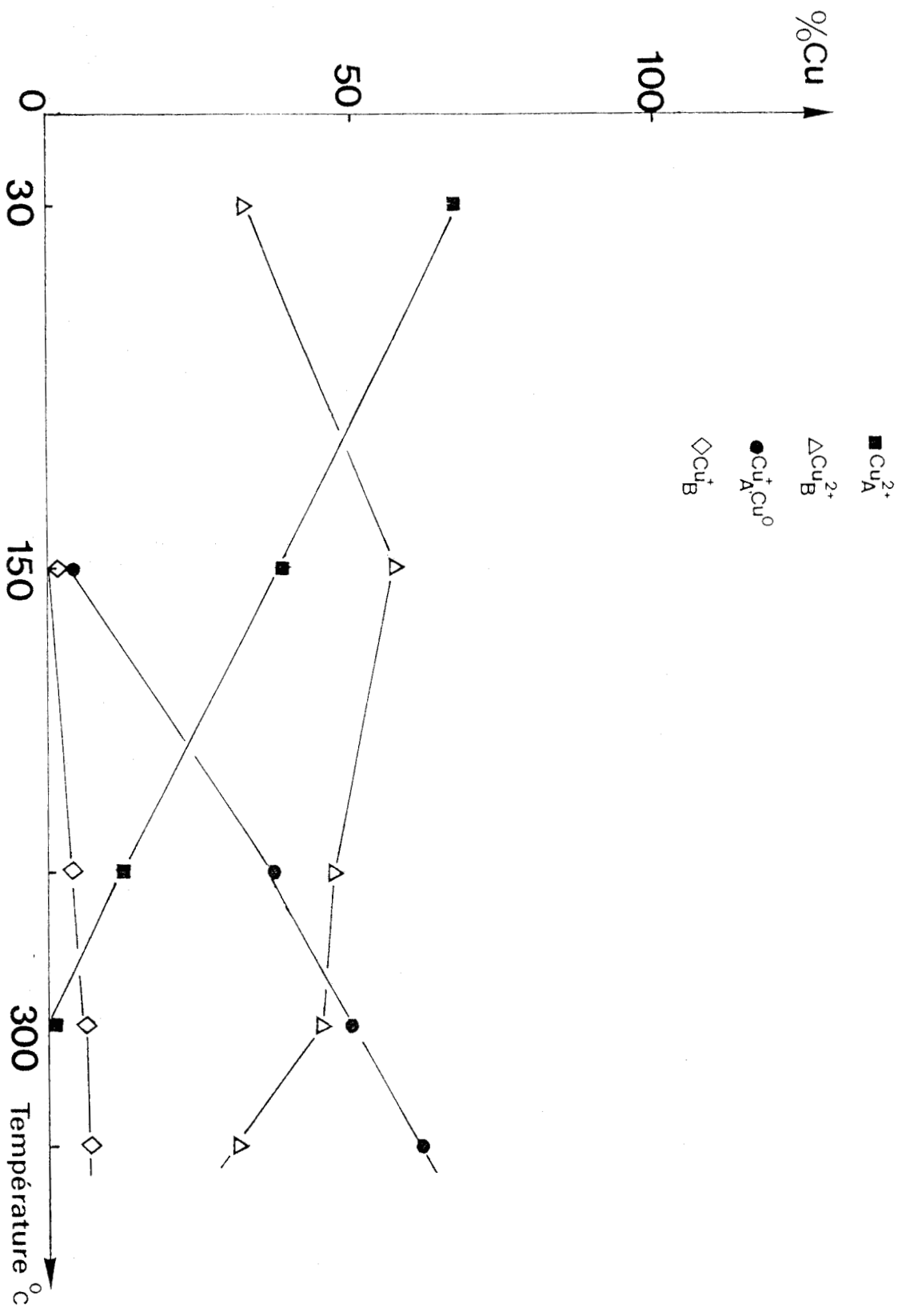


Figure 11.14 : Evolution des espèces Cuivre en fonction de la température de traitement sous H_2 .

N.B. : la précision sur chacune des valeurs est d'environ 5 %.

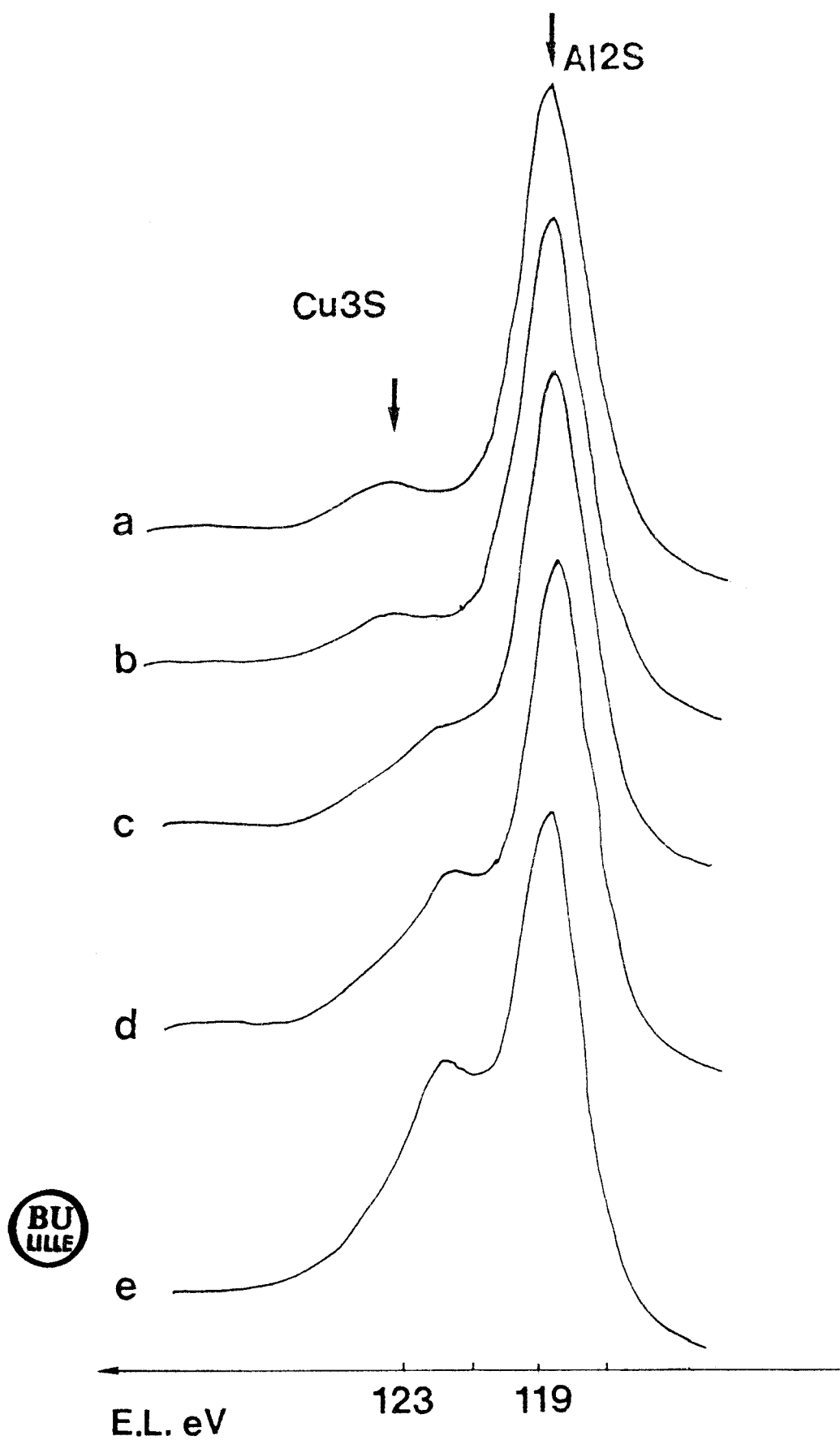


Figure II.15 : Spectres de photoélectrons Cu3s et Al2s du composé Cu-Al-O.

(a) : composé non traité

(b,c,d et e) : après traitements sous H_2 à 150,250,300 et 340° C.

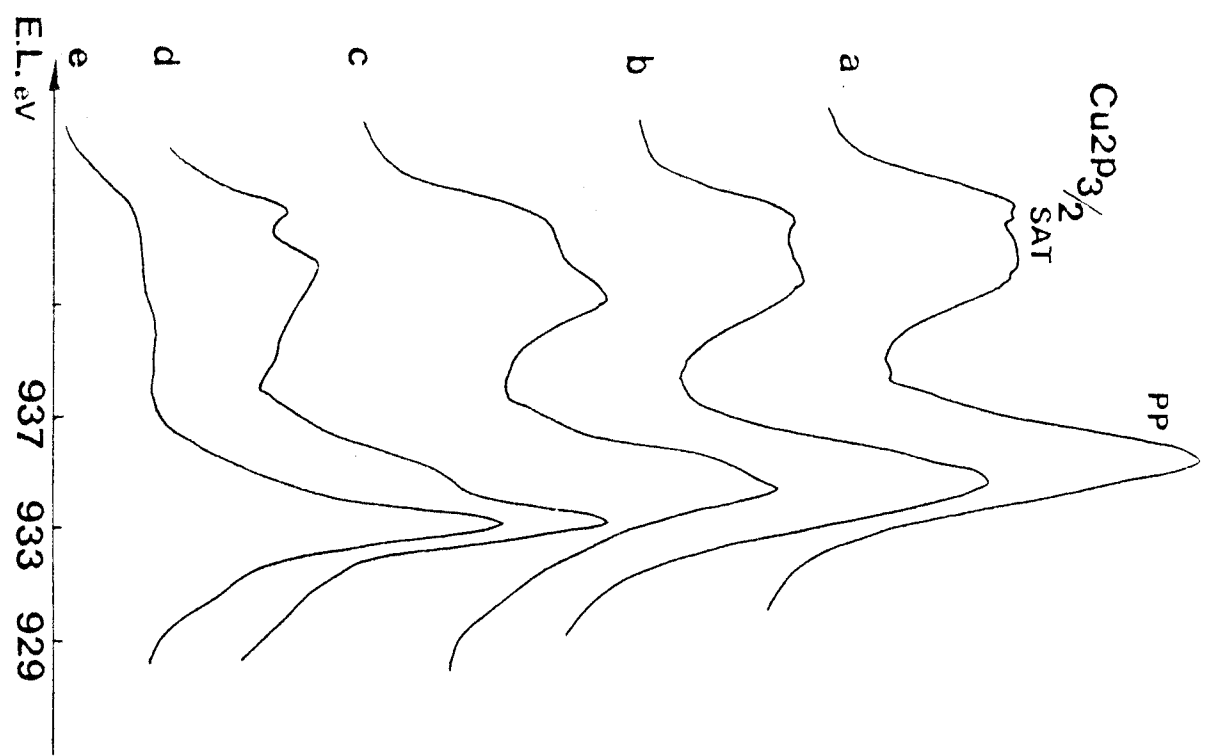


Figure 11.16 : Variation du niveau $\text{Cu}2\text{P}_{3/2}$ du composé Cu-Al-0 en fonction de traitements réducteurs sous CO.

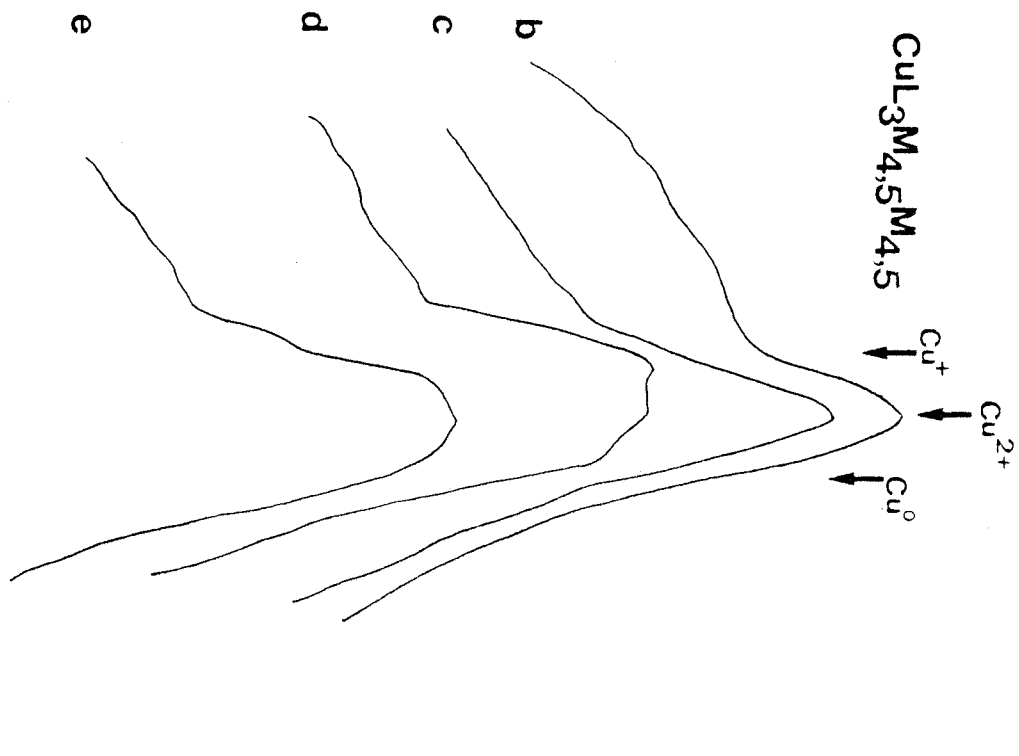


Figure 11.17 : Spectres Auger $\text{CuL}_3\text{M}_{4,5}\text{M}_{4,5}$ du même composé

(a) : composé non traité
(b, c, d et e) : après traitements réducteurs à 150, 250, 300 et 350° C.

une étude qualitative a pu être faite en comparant les raies Auger $\text{CuL}_{3,4,5}\text{M}_{4,5}$ (figure II.17) ; en effet, celles-ci montrent la présence d'ions Cu^+ et du cuivre métal, leurs concentrations augmentent au détriment des espèces cuivriques à 300 et 350° C.

III.1.2.2. Etude des raies S.P.X. Cls et Ols

La figure II.18 montre les spectres correspondants au niveau Cls et Ols pour le solide à l'état initial et après les différentes températures de traitement sous monoxyde de carbone.

Les raies présentent la même allure jusqu'à 250° C : elles sont constituées d'un pic unique qui correspond au carbone de contamination d'énergie de liaison proche de 285 eV et à l'oxygène du réseau d'énergie de liaison ($530,9 \pm 0,2$ eV). Après traitement à 300° C, une 2ème espèce vient s'ajouter vers les faibles énergies de liaison à la fois sur le carbone de contamination et sur l'oxygène du réseau. Son intensité augmente à 350° C.

III.1.2.3. Décomposition des raies Cls et Ols

Pour mieux comprendre l'origine de ces deux espèces, non seulement en précisant leurs positions mais aussi en calculant les rapports de leurs intensités, nous avons effectué un traitement par informatique. Celui-ci consiste comme dans le cas de la raie complexe $\text{Cu}2p_{3/2}$ en une comparaison de l'enveloppe expérimentale S.P.X. avec une enveloppe théorique dont les caractéristiques de ses composantes (forme, intensité, position et largeur à mi-hauteur) sont soumises à se déplacer dans des limites imposées par l'expérience. La possibilité offerte par le programme de laisser "flotter" certains paramètres a facilité la décomposition spectrale. Or la forme, la largeur à mi-hauteur et la position pour le carbone de contamination et l'oxygène du réseau sont connues. Nous nous sommes donc basés sur ces données afin de déterminer les caractéristiques de nouvelles espèces. Les spectres décomposés sont représentés sur les figures II.19 et II.20 et leurs caractéristiques spectrales obtenues sont reportées dans le tableau II.12.

Les faibles valeurs d'énergies de liaison mesurées sur

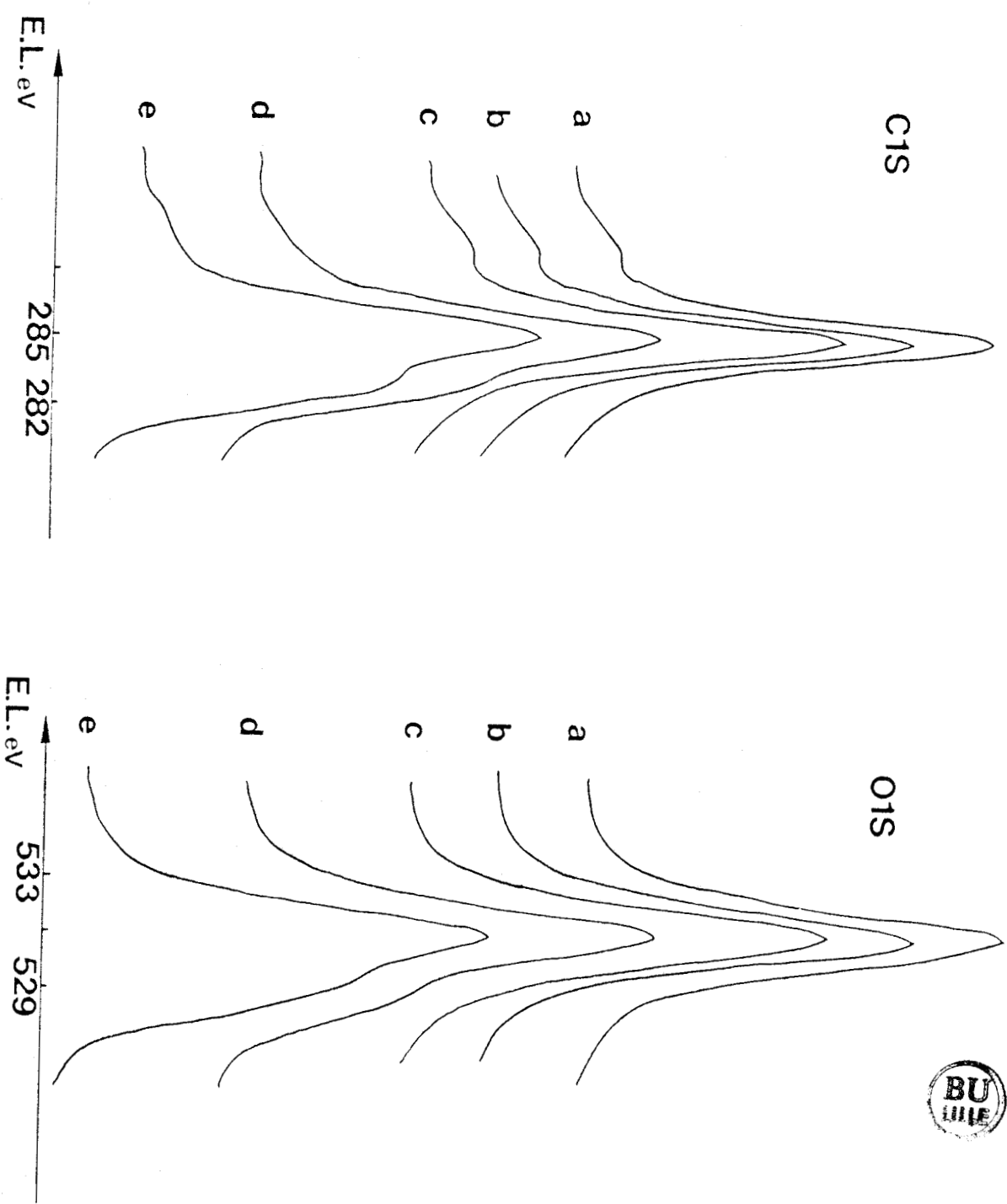


Figure II.18 : Spectres de photoélectrons C1s et O1s du composé Cu-Al-0.

(a) : composé non traité

(b,c,d et e) : après traitement sous CO à 150, 250, 350, 450 °C

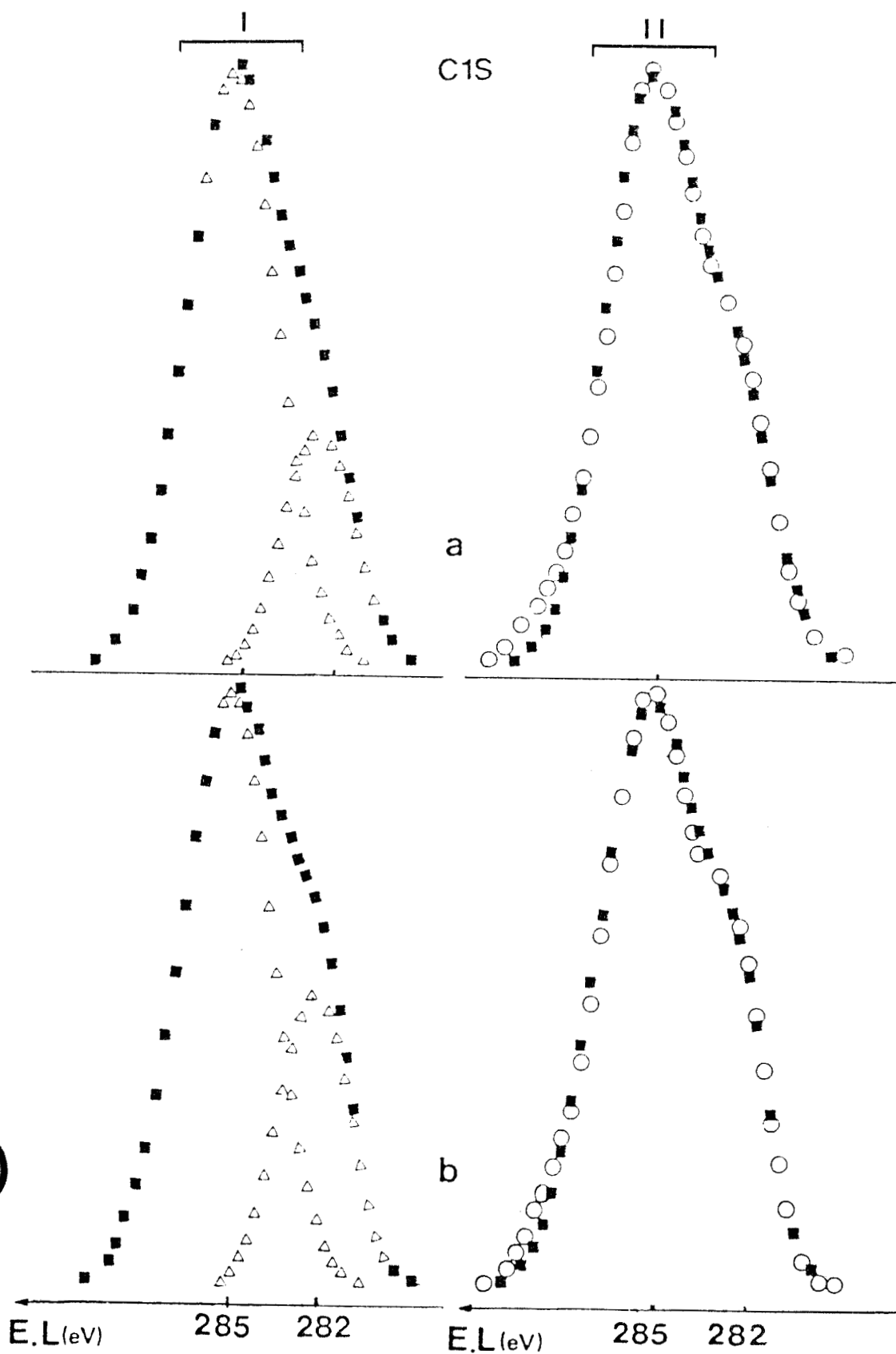


Figure II.19 : Décomposition de la raie C1s du composé Cu-Al-O après traitement à 300° C (spectre a) et 350° C (spectre b) sous CO.

(I $\Delta \Delta$ pics décomposés et $\blacksquare \blacksquare$ enveloppe résultante,
 (II $\circ \circ$ enveloppe expérimentale et $\blacksquare \blacksquare$ enveloppe théorique)

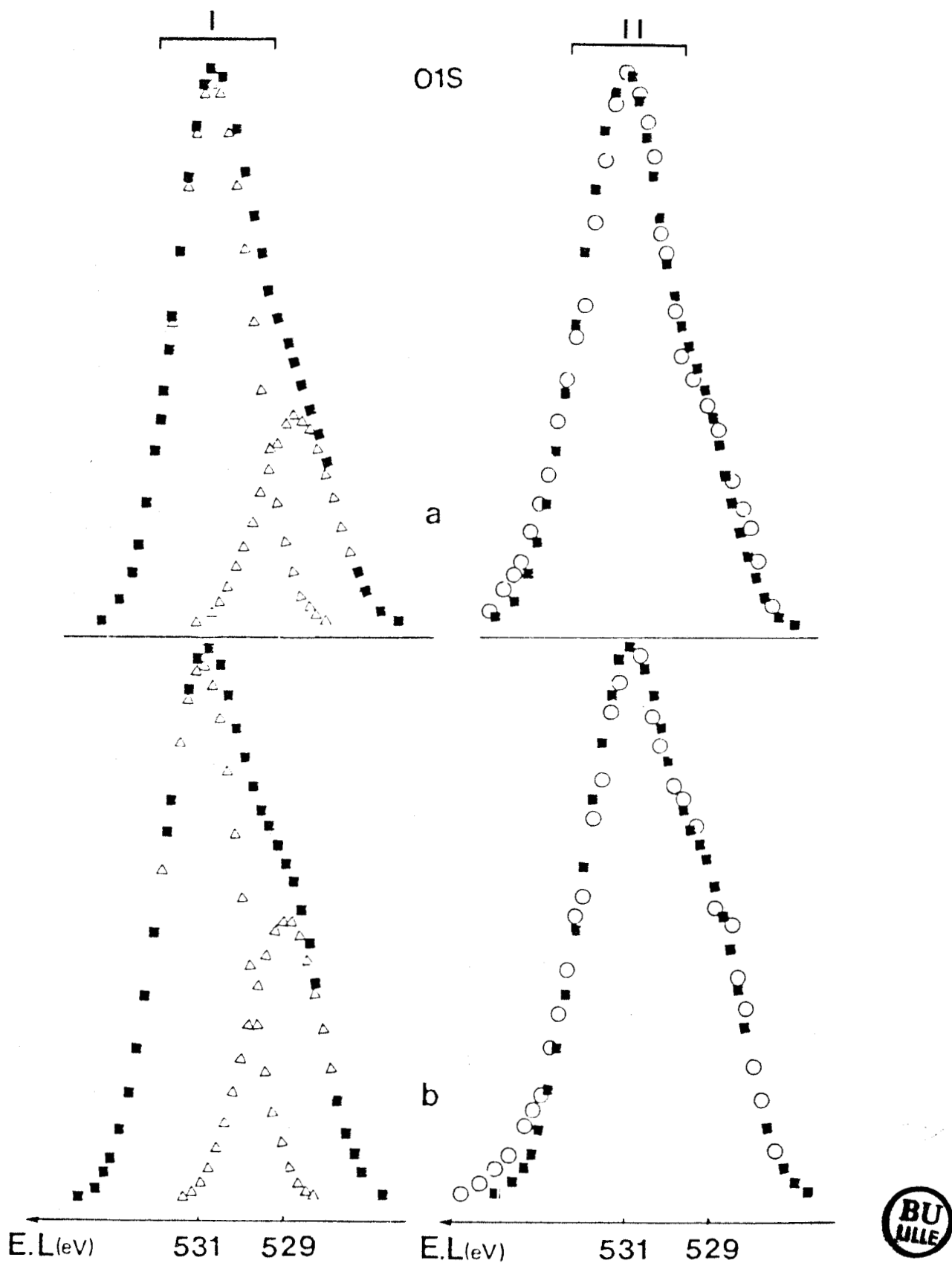


Figure II.20 : Décomposition de la raie O1s du composé Cu-Al-O après traitement à 300° C (spectre a) et 350° C (spectre b) sous CO.

(I $\Delta \Delta$ pics décomposés et $\blacksquare \blacksquare$ enveloppe résultante,
 (II $\circ \circ$ enveloppe expérimentale et $\blacksquare \blacksquare$ enveloppe théorique).

Température de traitement	Espèce	Energie de liaison ($\pm 0,2$ eV)	Largeur à mi-hauteur ($\pm 0,1$ eV)
300° C	C1s	284,7	2,5
	C1s	282,45	1,95
300° C	O1s	531,05	2,2
	O1s	529,0	2,2
350° C	C1s	284,7	2,5
	C1s	282,5	1,95
350° C	O1s	530,95	2,3
	O1s	528,85	2,2

Tableau II.12 : Caractéristiques des raies SPX C1s et O1s après traitement à 300 et 350° C sous CO.



le carbone C1s ($E_L \sim 282,5$ eV) et sur l'oxygène O1s ($E_L \sim 529$ eV) correspondent à un accroissement de la densité électronique autour de ces deux espèces. Cet accroissement résulte d'un transfert d'électrons de la molécule du monoxyde de carbone vers le cuivre réduit qui, à son tour, transfère des électrons vers l'orbitale moléculaire antiliante π^* du monoxyde de carbone par rétro-donation ; l'hypothèse d'une adsorption sous forme moléculaire est donc à envisager. Le même phénomène a été observé pour le composé Cu-Cr-O après traitement à 150° C sous monoxyde de carbone.

D'autre part et comme l'intensité d'une espèce donnée est fonction de sa concentration, nous avons déterminé les rapports $n(C1s)/n(O1s)$ pour les espèces adsorbées. Les valeurs calculées sont :

$$\text{A } 300^\circ \text{ C } \quad n(C1s)/n(O1s) \approx 1,01$$

$$\text{A } 350^\circ \text{ C } \quad n(C1s)/n(O1s) \approx 1,08$$

On peut constater que ces valeurs correspondent à la stoechiométrie de la molécule du monoxyde de carbone.

On a également calculé le rapport d'intensité pour une même espèce entre 300 et 350° C ; les résultats obtenus sont les suivants :

Carbone de contamination	$\frac{I_{C1s}^{300}}{I_{C1s}^{350}} \approx 0,95$
Oxygène du réseau	$\frac{I_{O1s}^{300}}{I_{O1s}^{350}} \approx 1,05$
Carbone (CO adsorbé)	$\frac{I_{C1s}^{300}}{I_{C1s}^{350}} \approx 0,76$
Oxygène (CO adsorbé)	$\frac{I_{O1s}^{300}}{I_{O1s}^{350}} \approx 0,80$

Ceux-ci montrent que les concentrations des espèces adsorbées augmentent en passant de 300 à 350° C alors que celles du carbone de contamination et d'oxygène du réseau restent constantes.

Ces conclusions tirées de la décomposition spectrale des raies O1s et O1s à 300 et 350° C (position, intensité) renforcent l'hypothèse déjà mentionnée d'une adsorption moléculaire du monoxyde de carbone à ces deux températures.

III.1.2.4. Evolution de la stoechiométrie avec la température de réduction

Compte-tenu de la proportionnalité entre l'intensité du pic S.P.X. et le nombre d'émetteurs pour un niveau donné, on a représenté sur la figure II.21 les rapports de concentrations des différents éléments constitutifs de l'échantillon Cu-Al-O par rapport à celle de l'aluminium en fonction de la température de réduction. On peut remarquer que :

sous hydrogène :

- Le rapport $n_{Cu2p_{3/2}}/n_{Al2s}$ est presque constant jusqu'à 300° C puis il augmente pour des températures plus importantes.

- Le rapport n_{Cu3s}/n_{Al2s} suit exactement les mêmes variations que le rapport précédent.

Jusqu'à 300° C ces deux rapports restent proches de 0,5 et on peut donc considérer que dans les couches superficielles la structure spinelle est conservée avec quelques petits cristallites de cuivre métal supportés. Au delà de 300° C, il se forme du cuivre métal en grande quantité et une étude en diffraction X (tableau II.9) montre que la structure spinelle n'est plus conservée.

- La diminution du rapport n_{O1s}/n_{Al2s} à partir de 250° C est consécutive à la réduction du cuivre avec départ d'eau ; ceci est en accord avec les mesures gravimétriques reportées sur la figure II.22.

sous monoxyde de carbone :

- Le rapport $n_{Cu2p_{3/2}}/n_{Al2s}$ passe par un minimum à 250° C puis il augmente au delà de cette température pour devenir stationnaire

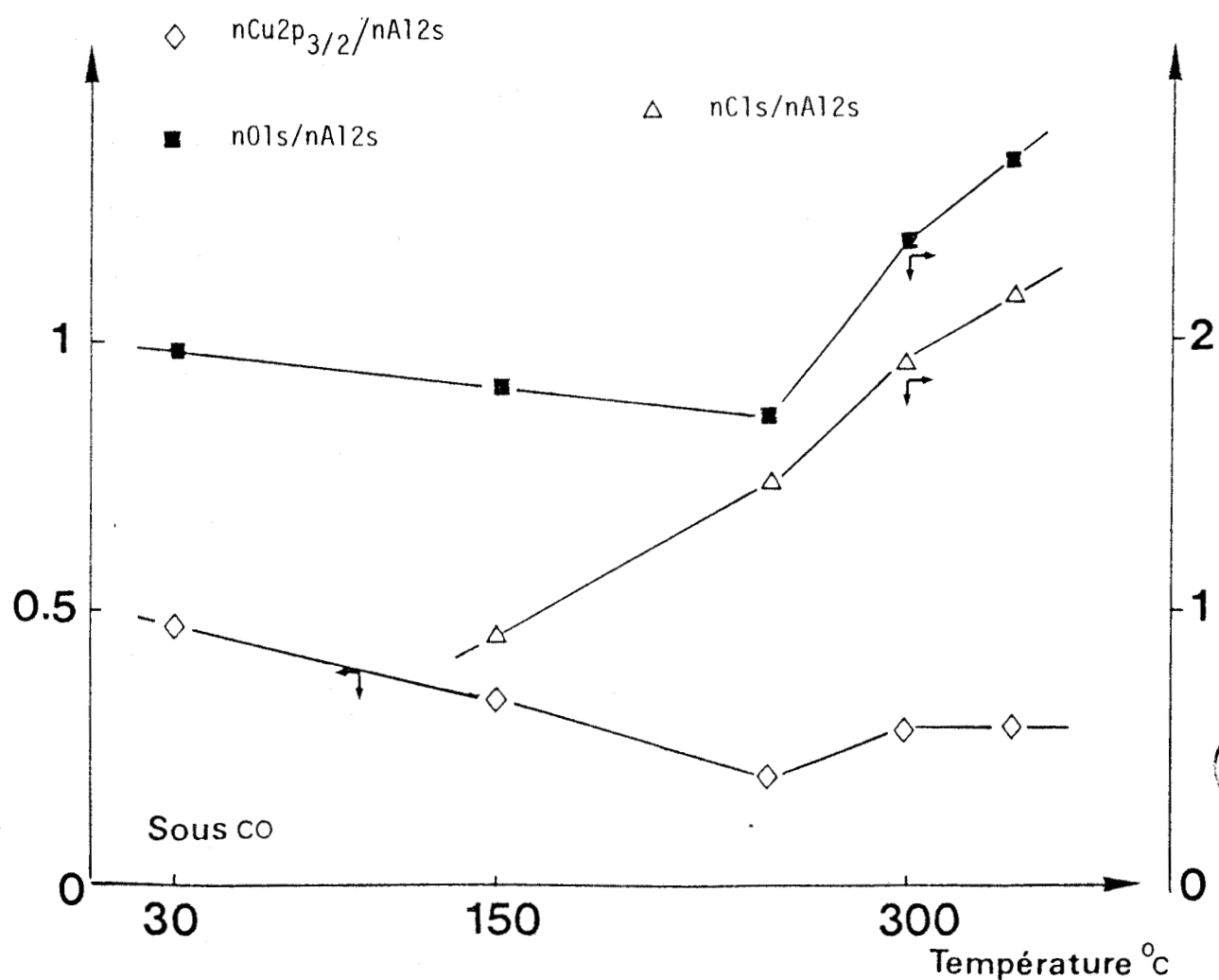
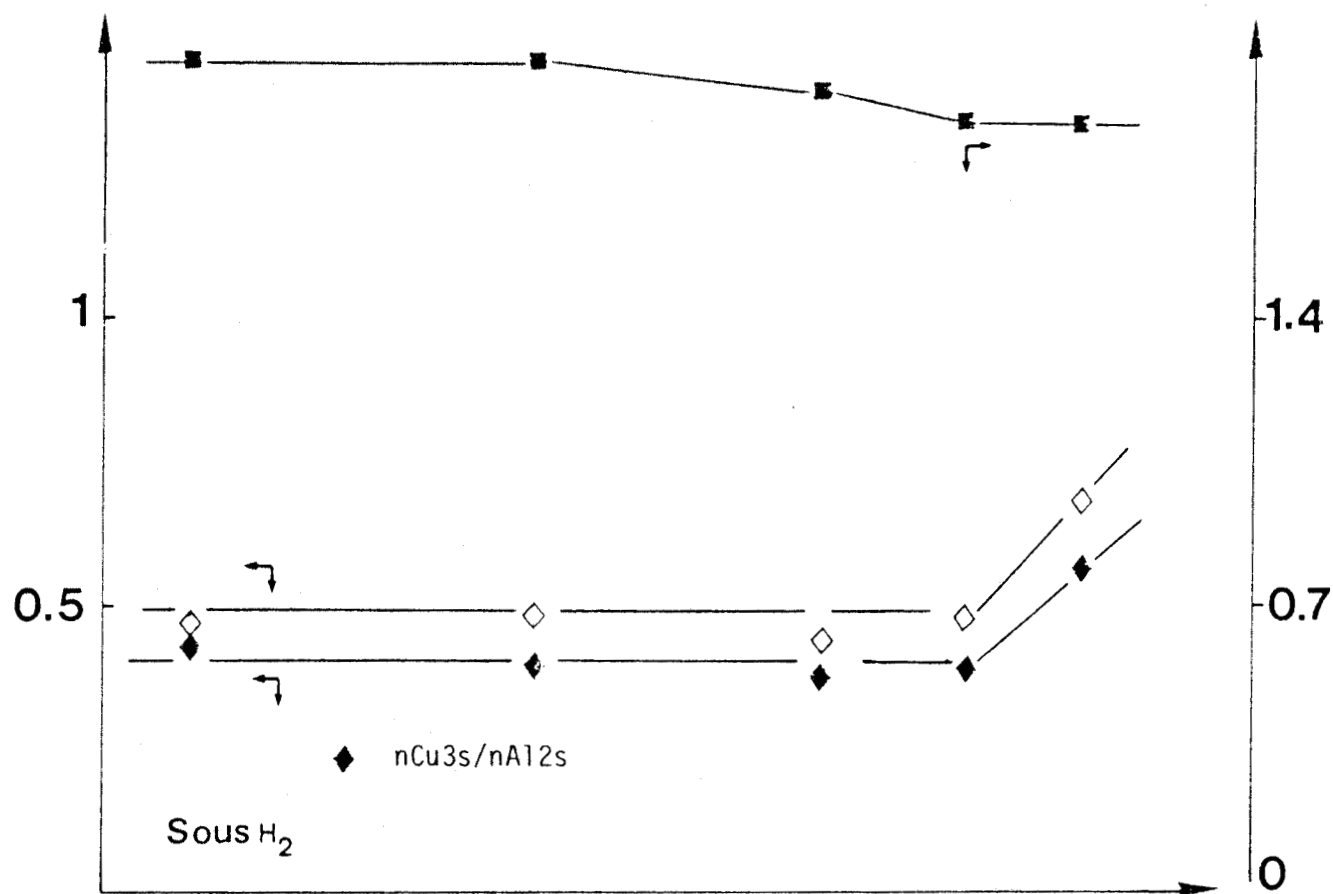


Figure II.21 : Variation des rapports atomiques des différents éléments en fonction de la température de traitement sous H_2 et sous CO .

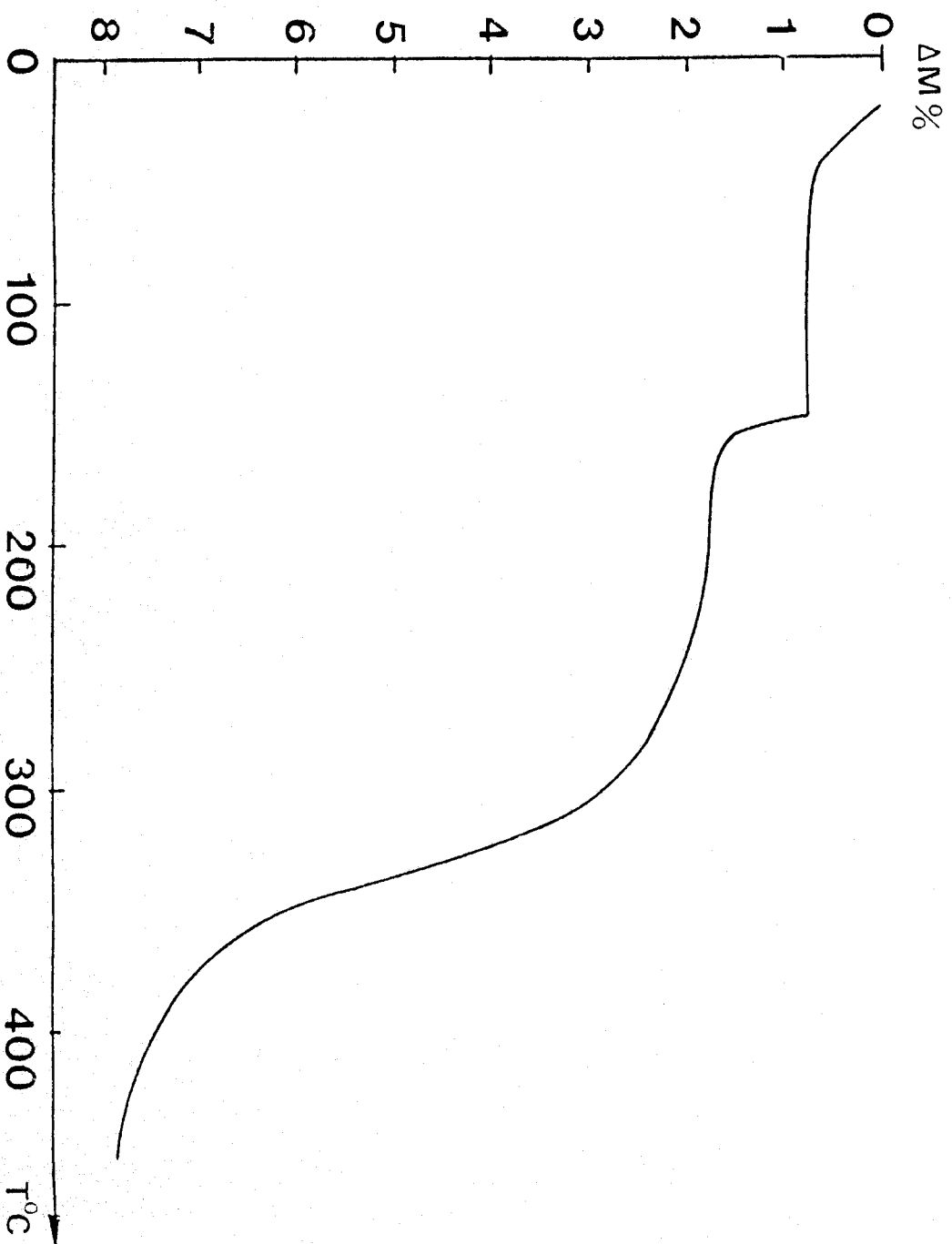


Figure 11.22 : Thermogramme sous H_2 du composé Cu-Al-0 .

entre 300 et 350° C. Ces variations sont liées à la formation du cuivre métallique mais restent complexes du fait de la formation de coke et l'adsorption de monoxyde de carbone à température élevée.

- Pour le rapport n_{O1s}/n_{Al2s} , on voit une diminution jusqu'à 250° C, qui vient d'un déficit en oxygène par oxydation de monoxyde de carbone en gaz carbonique, puis une augmentation à 300 et 350° C. Celle-ci est due à l'adsorption du monoxyde de carbone.

- Le rapport n_{C1s}/n_{Al2s} augmente avec la température de traitement par suite d'un dépôt du carbone à la surface sous forme de coke et du carbone provenant comme dans le cas d'oxygène de l'adsorption du monoxyde de carbone.

III.2. COMPARAISON ENTRE LE TRAITEMENT SOUS HYDROGENE ET SOUS MONOXYDE DE CARBONE

1° - Par traitement sous hydrogène la décomposition spectrale des raies $Cu2p_{3/2}$ a été possible et on a pu déterminer les proportions des différentes espèces après chaque température.

Sous monoxyde de carbone, les raies $Cu2p_{3/2}$ sont très complexes et une décomposition spectrale n'a pas été possible. On a donc comparé les raies Auger $CuL_{3M_{4,5}}$ afin d'apprécier qualitativement la présence des différentes espèces cuivre.

2° - A 340° C sous hydrogène, presque tout le cuivre en surface se trouve à l'état réduit, alors que sous monoxyde de carbone, il subsiste une quantité non négligeable d'espèces cuivriques en surface.

3° - La stoechiométrie du solide $Cu/Al \sim 0,5$ reste conservée par traitement jusqu'à 300° C sous hydrogène. Par contre, le rapport Cu/Al diminue lors du traitement sous monoxyde de carbone et il se forme un dépôt de coke à la surface du catalyseur.

III.3. COMPORTEMENT DU COMPOSE $Cu/Al = 0,5$ SOUS MELANGE REACTIONNEL H_2/CO

III.3.1. Résultats S.P.X.

III.3.1.1. Evolution de la raie $Cu2p_{3/2}$

La figure II.23 montre les spectres correspondants au niveau $Cu2p_{3/2}$ après différentes températures de traitement. Comme dans

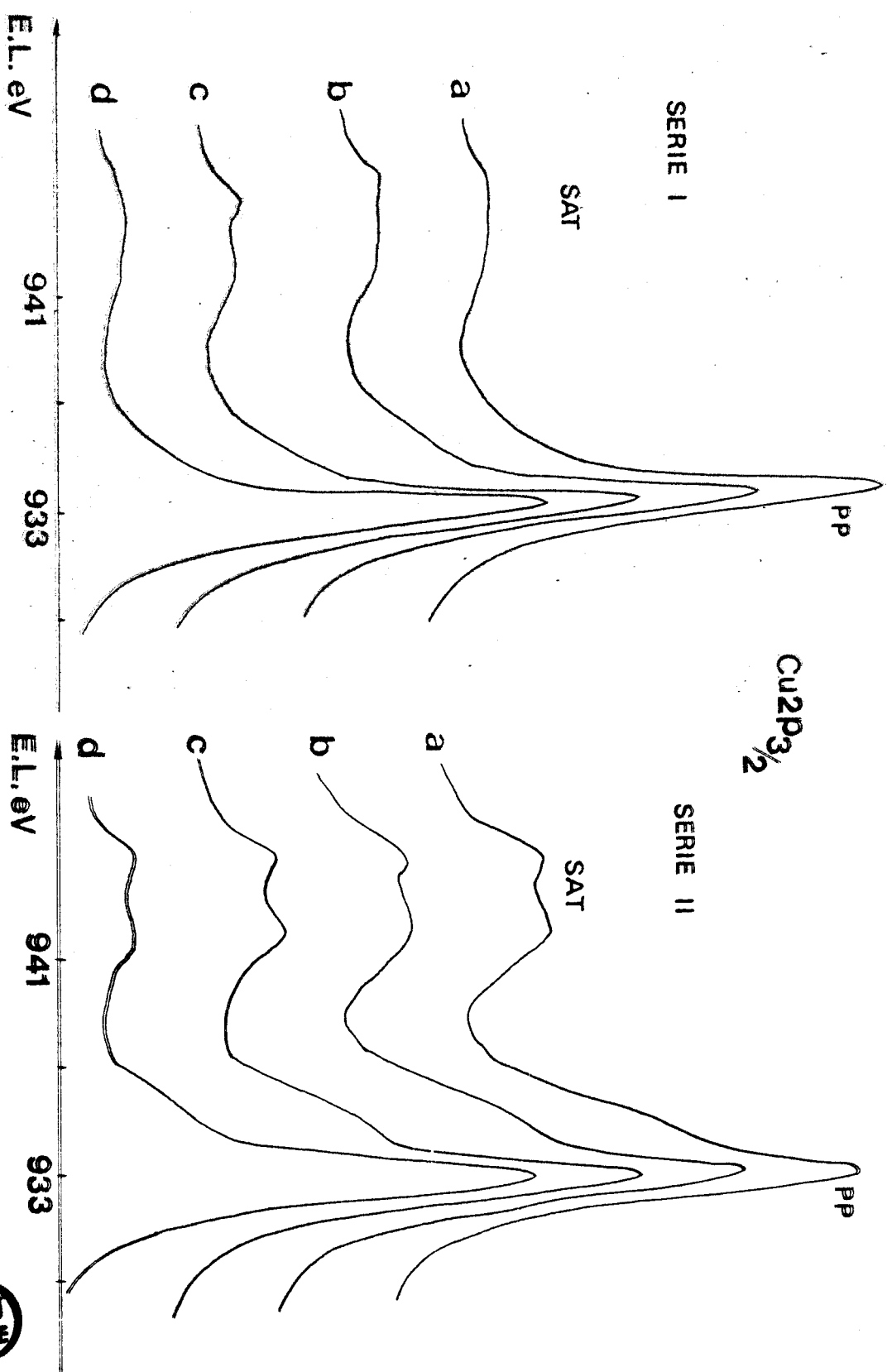


Figure 11.23 : Spectres de photoélectrons $\text{Cu}2\text{P}_{3/2}$ du composé $\text{Cu}=\text{Al}$ dans les séries I et II.

(a, b, c et d) : après traitement sous mélange H_2/CO à 250, 280, 300 et 350° C.

le cas des composés Cu-Cr-O : la Série I correspond au solide réduit à 300° C sous hydrogène avant l'introduction du mélange H₂/CO, la Série II au solide traité directement sous gaz de synthèse.

Dans la Série I : tous les spectres présentent la même allure : un pic satellite de faible intensité juxtaposé au pic principal dont la position en énergie de liaison (932,8 eV) et la largeur à mi-hauteur (~ 1,6 eV) montrent que la grande proportion de cuivre se trouve à l'état réduit. Toutefois, ces spectres possèdent des épaulements vers les grandes énergies de liaison caractéristiques des espèces cuivriques.

En comparant entre eux les différents spectres, on peut observer que l'intensité du pic satellite après traitement à 280° C et 300° C est plus important par rapport à celui de 250° C ($I_{SAT}/I_{PP} = 0,17$ à 250° C et 0,24 à 280 et 300° C). Comme ce pic est représentatif des seules espèces Cu²⁺, on peut conclure que leurs concentrations deviennent plus grandes. La raie Auger CuL₃M_{4,5}M_{4,5} (figure II.24) va dans le même sens par suite de l'épaulement plus important vers les espèces non réduites entre 250 et 300° C. Ce phénomène peut être expliqué par la formation d'eau et/ou de gaz carbonique agissant comme des agents oxydants. Une autre explication peut être valable si on tient compte de l'oxygène adsorbé et qui peut oxyder en partie les espèces cuivre réduits.

Il faut remarquer cependant que le spectre à 350° C ne possède pas les mêmes propriétés : l'intensité du pic satellite est faible et l'épaulement du pic principal vers les énergies de liaison plus grandes est beaucoup moins important.

Le spectre (e) représenté sur la figure II.24 est la raie Auger du cuivre après traitement à 300° C sous hydrogène du même solide ayant subi in situ tous les traitements précédents ; cette raie montre l'absence totale d'espèces cuivriques ; les espèces Cu²⁺ formées sous gaz de synthèse sont alors réduites.

Dans la Série II, l'épaulement vers les énergies de liaison plus grandes, caractéristiques des espèces cuivriques est plus important ; celui-ci diminue quand on augmente la température. L'intensité du pic satellite varie dans le même sens (on passe de $I_{SAT}/I_{PP} = 0,43$ (250° C) à 0,19 (350° C)).

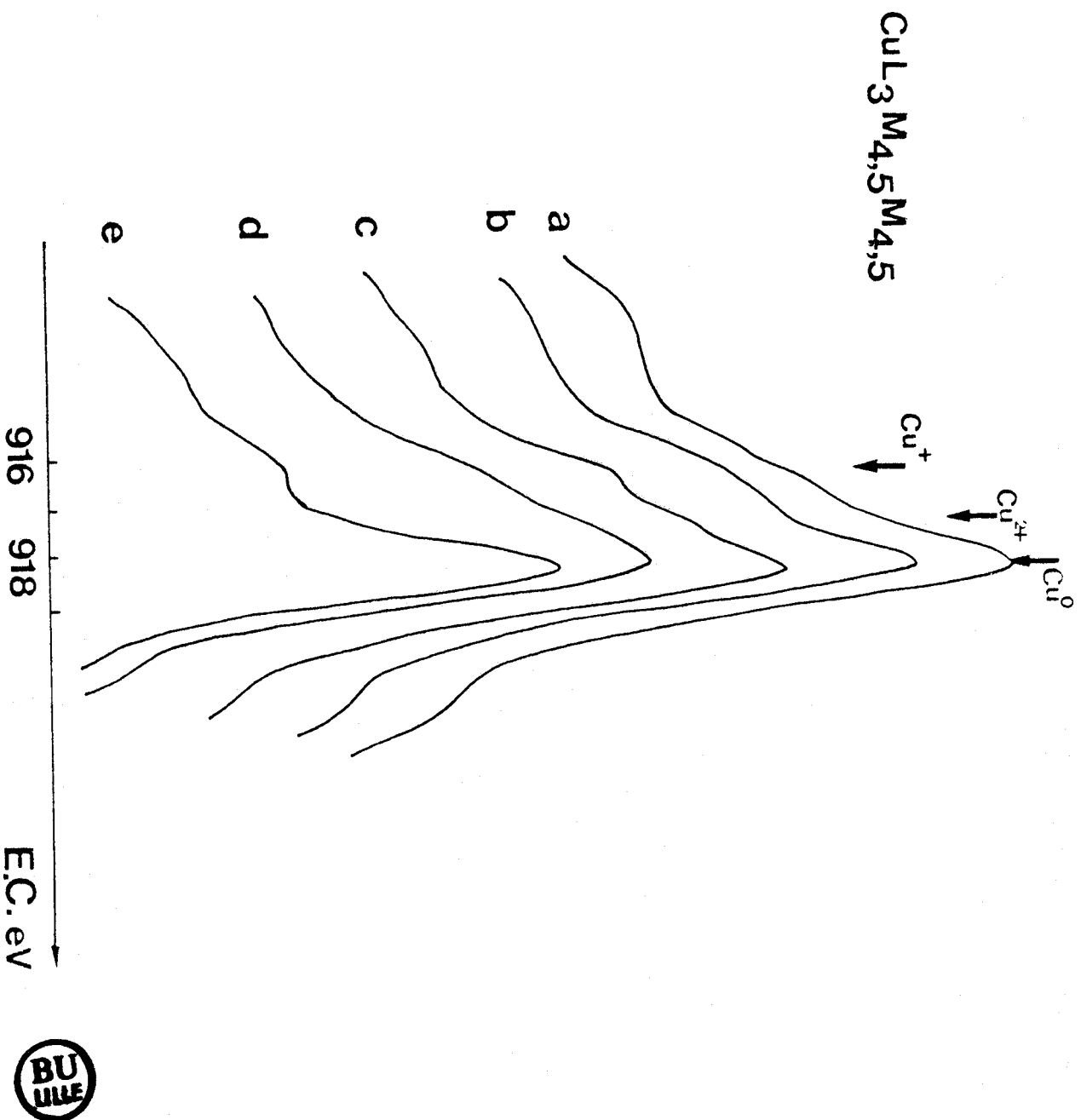


Figure 11.24 : Spectres Auger $\text{CuL}_3\text{M}_{4,5}\text{M}_{4,5}$ du composé Cu-Al-O dans la série I.
 (a,b,c et d) : après traitement sous mélange H_2/CO à 250, 280, 300 et 350° C.
 (e) : second traitement réducteur à 300° C sous H_2 .

Il est intéressant de constater que la proportion d'espèces réduites est moins importantes dans le cas de la Série II par rapport à la Série I et que même à 350° C les espèces cuivriques sont encore présentes en quantité appréciable.

III.3.1.2. Evolution de la stoechiométrie avec la température de traitement sous mélange H_2/CO

Dans le tableau II.13 sont reportées les intensités des raies spécifiques des différents éléments par rapport à celle de l'aluminium après traitement sous mélange H_2/CO à diverses températures.

On peut remarquer que :

- Le rapport $ICu2p_{3/2}/IA12s$ dans la Série I reste pratiquement égal à celui du solide prétraité à 300° C sous hydrogène ainsi que le rapport $IO1s/IA12s$, la stoechiométrie de surface est toujours maintenue et l'hypothèse de la conservation de la phase spinelle avec du cuivre métallique comme dans le cas des composés Cu-Cr-O traité de la même manière est donc à envisager. Par contre, dans l'état II, le rapport $ICu2p_{3/2}/IA12s$ devient faible et la stoechiométrie en surface n'est plus conservée.

- Les rapports $ICl1s/IA12s$ augmentent dans les deux états. Cependant il faut remarquer que les valeurs sont plus élevées dans la Série II ; ceci montre que le dépôt en carbone est plus important. Ce dépôt de coke ($E_L \approx 285$ eV) en surface masque en partie les espèces présentes ; ce qui explique la diminution plus importante de la valeur $ICu/IA1$ par rapport au solide prétraité sous hydrogène (Série I).

III.4. CONCLUSION

Des travaux antérieurs ont montré que l'aluminate cuivrique réduit sous H_2 est assimilable à un réservoir d'hydrogène possédant les mêmes propriétés (diffusion masse + surface) que son homologue à base de chrome. Toutefois sa capacité est environ dix fois moindre (51).

Pour notre part, l'étude des spectres S.P.X. et Auger ainsi que les mesures d'intensités des pics ($Cu2p_{3/2}$, $Cu3s$, $Al2s$, $O1s$ et $Cl1s$) ont permis de mettre en évidence les propriétés suivantes :

I _S PX	Précurseur oxyde	Série I				Série II			
		250° C	280° C	300° C	350° C	250° C	280° C	300° C	350° C
Cu ₂ P _{3/2} /Al ₂ S	1,97	2,17	1,93	1,96	2,08	1,72	1,61	1,60	1,60
O ₁ S/Al ₂ S	4,16	4,30	4,0	4,0	3,70	4,88	5,30	5,26	5,20
Cl ₁ S/Al ₂ S	1,0	1,17	1,17	1,28	1,83	1,56	2,27	2,74	3,10

Tableau II.13 : Variation d'intensités des raies Cu₂P_{3/2}, O₁S et Cl₁S par rapport à celle d'aluminium (Al₂S) en fonction de la température de traitement sous mélange H₂/CO.

- Avant réduction, l'aluminate cuivrique possède des ions cuivre divalents dans les deux environnements tétraédrique et octaédrique d'un réseau spinelle.

- Le rapport stoechiométrique Cu/Al \sim 0,5 à la surface et dans la masse montre une homogénéité au niveau du solide.

- Dans des conditions proches de la catalyse, 300° C sous hydrogène (deuxième partie), le cuivre se trouve sous forme de cuivre métal et d'ions Cu^+ , Cu^{2+} ; ces derniers restent intégrés au réseau cristallin dans un environnement tétraédrique et octaédrique d'ions O^{2-} et OH^- .

- Le traitement sous monoxyde de carbone nécessite des températures plus élevées pour la réduction des espèces cuivriques ; on observe en même temps un dépôt de carbone sous forme de coke à la surface de catalyseur.

- Nous avons pu mettre en évidence l'adsorption du monoxyde de carbone à 300 et 350° C d'après le calcul stoechiométrique $n\text{Cl}/n\text{O}$ à ces deux températures.

- Sous mélange H_2/CO , l'aluminate cuivrique se comporte de la même façon que les composés Cu-Cr-O. Pour le solide réduit sous hydrogène (Série I) et contrairement à celui soumis directement au gaz de synthèse, la stoechiométrie en surface ainsi que la structure spinelle sont conservées. De plus le dépôt de carbone à la surface est moins important.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J. MAJ, C.A. COLMENARES et G.A. SOMORJAI
Appl. Catal. 10, 313 (1984).
- (2) J. MAJ, C.A. COLMENARES et G.A. SOMORJAI
J. Catal. 95, 385 (1985).
- (3) P. MERIAUDEAU, M. DUFAUX et C. NACCACHE
C.R. Acad. Sci. PARIS Série II, 471 (1983).
- (4) E. DRUET
Thèse de Docteur Ingénieur - E.N.S.P.M. (1982).
- (5) F.P. DALY
J. Catal. 89, 131 (1984).
- (6) E.G. BAGLIN, G.B. ATKINSON et L.J. NICKS
Ind. Eng. Chem. Proc. Res. Dev. 20, 87 (1981).
- (7) N.N. GREENWOOD
Ionic Crystals, Lattice Defects and non Stoechiometry
Butterworths, LONDON (1968).
- (8) A. NAVROTSKY et O.J. KLEPPA
J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 2701 (1967).
- (9) A. NAVROTSKY et O.J. KLEPPA
J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 479 (1968).
- (10) G. WROBEL
Thèse d'Etat, N° 570, LILLE (1983).
- (11) G. WROBEL, P. WALTER et J.P. BEAUFILS
C. R. Acad. Sci. C. 283, 335 (1976).
- (12) H. ADKINS et R. CONNOR
J. Amer. Chem. Soc. 53, 1091 (1931).

- (13) A. D'HUYSSER, G. WROBEL et J.P. BONNELLE
Nouv. J. Chim. 6, 437 (1982).
- (14) D.C. FROST, A. ISHITANI et C.A. Mc DOWELL
Mol. Phys. 24, 861 (1972).
- (15) P.E. LARSON
J. Electr. Spectr. and Relat. Phenom. 4, 213 (1974).
- (16) T. ROBERT et G. OFFERGELD
Phys. Stat. Sol. A14, 277 (1972).
- (17) C.K. JØRGENSEN et H. BERTHOU
Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Slesk. 38, 15 (1972).
- (18) C.K. JØRGENSEN
Structure and Bonding a) 24, 1 (1975)
b) 30, 141 (1976).
- (19) D.D. SARMA, P. VISHNU-KAMATH et C.N.R. RAO
Chem. Phys. 73, 71 (1983).
- (20) M.S. IOFFE et Y.G. BORODKO
J. Electr. Spectr. and Relat. Phenom. 11, 235 (1977).
- (21) S. LARSSON
Chem. Phys. Lett. 32, 401 (1975).
- (22) K.S. KIM
J. Electr. Spectr. and Relat. phenom. 3, 217 (1974).
- (23) a) E.F. BERTRANT et C. DELORME
C.R. Acad. Sci. 239, 504 (1954).
b) R.F. CODEY et S. REED
J. Amer. Ceram. Soc. 55, 395 (1972).
- (24) P.E. LARSON
Anal. Chem. 44, 1678 (1972).

- (25) W.J. CARTER, G.K. SCHWEITZER et T.A. CARLSON
J. Electr. Spectr. and Relat. Phenom. 5, 827 (1974).
- (26) D.R. PENN
J. Electr. Spectr. and Relat. Phenom. 9, 29 (1976).
- (27) J. CHOISNET, D. CORNET, J.F. HEMIDY, N. NGUYEN et Y. DAT
J. Solid State Chem. 40, 161 (1981).
- (28) M. CHE, M. FOURNIER et J.P. LAUNAY
J. Chem. Phys. 71, 1954 (1979).
- (29) A. D'HUYSSER, D. LE CALONNEC, M. LENGLET, J.P. BONNELLE et C.K. JØRGENSEN
Mat. Res. Bull. 19, 1157 (1984).
- (30) J. LAMOTTE, J.C. LAVALLEY, E. DRUET et E. FREUND
J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 79, 2219 (1983).
- (31) A. D'HUYSSER
Thèse d'Etat, N° 534, LILLE (1982).
- (32) D.P. SMITH
Surf. Sci. 25, 171 (1971).
- (33) F. DELANNAY, P. BERTRAND et J.M. STREYDIO
Acta Technica Belgica - EPE - 10, 102 (1974).
- (34) S. KASZTELAN
Thèse de Docteur Ingénieur, N° 349, LILLE (1984).
- (35) D.P. SMITH
J. Appl. Phys. 38, 340 (1967).
- (36) G. WROBEL, A. D'HUYSSER et J.P. BONNELLE
Nouv. J. Chim. 8, 291 (1984).
- (37) C.F. AISSI, M. DAAGE, M. GUELTON, J.P. BONNELLE, J.B. NAGY et
E.G. DEROUANE
J. Catal. 76, 231 (1982).

- (38) C.F. AISSI, M. DAAGE, G. WROBEL, M. GUELTON et J.P. BONNELLE
Appl. Catal. 3, 187 (1982).
- (39) J.J. FRIPIAT
"Surface Properties and Catalysis by Non-Metals", NATO, Ed. J.P. BONNELLE,
B. DELMON et E.G. DEROUANE, p. 477 (1983).
- (40) M. DAAGE
Thèse d'Etat, N° 573, LILLE (1983).
- (41) L. JALOWIECKI, M. DAAGE, J.P. BONNELLE et A.H. TCHEN
Appl. Catal. 16, 1 (1985).
- (42) J.P. MARCQ, X. WISPENNINCKX, G. PONCELET, D. KERAUIS et J.J. FRIPIAT
J. Catal. 73, 309 (1982).
- (43) R. BECHARA, G. WROBEL, M. DAAGE et J.P. BONNELLE
Appl. Catal. 16, 15 (1985).
- (44) A.A. VASILEVICH, G.P. SHPIRO, A.M. ALEKSEEV, T.A. SEMENOVA,
M.I. MARKINA, T.A. VASILEVA et O.G. BUDKINA
Kinet. Catal. 16, 1571 (1975).
- (45) G. SCHÖN
Surf. Sci. 35, 96 (1973).
- (46) A. D'HUYSSER, A. LUCHETTI, G. WROBEL et J.P. BONNELLE
J. Microsc. Spectr. Electr. 2, 609 (1977).
- (47) A. D'HUYSSER, B. LEREBOURS-HANNOYER, M. LENGLET et J.P. BONNELLE
J. Solid State Chem. 39, 246 (1981).
- (48) T. ROBERT, M. BARTEL et G. OFFERGELD
Surf. Sci. 33, 123 (1972).
- (49) J. HABER, J. STOCH et L. UNGIER
J. Electr. Spectr. and Relat. Phenom. 9, 459 (1976).
- (50) V.A.M. BRABERS
Mat. Res. Bull. 18, 861 (1983).

(51) a) L. JALOWIECKI

Thèse de Troisième Cycle, N° 1145, LILLE (1984).

b) L. JALOWIECKI, G. WROBEL, M. DAAGE et J.P. BONNELLE

J. Catal. (soumis à publication).

DEUXIEME PARTIE

"TESTS CATALYTIQUES"

--0000000--

CHAPITRE III

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

HYDROGENATION DE DIENES

HYDROGENATION DE DIENES

--0000000--

I - INTRODUCTION -

La plupart des études catalytiques visant à déterminer la nature des espèces ou des sites actifs des solides sont basées sur deux types d'expériences : l'étude du comportement de molécules chimisorbées par des méthodes spectroscopiques (S.P.X., R.M.N., I.R., R.P.E.....) ou la comparaison des activités catalytiques en faisant varier certains paramètres texturaux ou structuraux du solide.

Dans ce chapitre nous avons tenté de comparer l'activité et la sélectivité des catalyseurs dans l'hydrogénation de diènes. Les caractéristiques des précurseurs oxydes et des solides à l'état réduit ont été déterminés : en particulier les structures cristallographiques, la nature et la répartition des ions. Le but est d'établir un lien entre la structure et l'activité catalytique en vue de proposer un mécanisme réactionnel et de définir le rôle du cuivre et la forme sous laquelle il agit ; le cuivre se trouve en effet dans les solides étudiés sous trois formes : Cu^0 , Cu^+ et Cu^{2+} et dans différents environnements.

II - SYSTEMES Cu-Cr-O -

Les expériences ont été réalisées à 50°C après réduction du catalyseur à 150°C sous courant d'hydrogène. Une description du montage catalytique et des conditions d'analyse sont données en Annexe V.

II.1. VARIATION DE L'ACTIVITE POUR LE COMPOSE DE RAPPORT Cu/Cr=1

La Figure III.1 montre la variation d'activité du catalyseur de rapport Cu/Cr = 1, au cours du temps sous flux d'hydrocarbure (isoprène, trans 1,3 pentadiène). On peut remarquer une augmentation de l'activité avant l'obtention d'une valeur constante ; ce qui permet de définir deux états du catalyseur :

- * un état initial pour lequel l'activité est obtenue par extrapolation au temps $t = 0$
- * un état stationnaire lorsque l'activité est stabilisée.

II.2. COMPARAISON DE L'ACTIVITE DES CATALYSEURS

Les activités des différents catalyseurs sont mesurées à l'aide d'un montage à deux microréacteurs montés en parallèle sur une même ligne de flux. L'un des deux réacteurs est chargé avec le catalyseur de rapport Cu/Cr = 1 qui sert de référence pour des études comparatives des différents solides testés. Les activités d'hydrogénation et d'isomérisation seront donc données sous la forme de valeur relative par rapport au catalyseur de rapport Cu/Cr égal à 1.

Les Figures III.2 (a et b) représentent les variations de l'activité d'hydrogénation de l'isoprène et du trans 1,3 pentadiène pour les différents catalyseurs. On constate des écarts importants entre l'état initial et l'état stationnaire pour les catalyseurs de rapports Cu/Cr égaux à 1 et 1,4 ; cette augmentation d'activité s'explique par une réaction de substitution des groupements hydroxyles du solide par l'hydrocarbure au niveau du site catalytique (1). En effet, une désorption d'eau est observée par spectrométrie de masse lorsque le catalyseur est mis en présence d'hydrocarbure. La réversibilité et la reproductibilité de ces phénomènes (Figure III.1) sont en bon accord avec la notion d'une

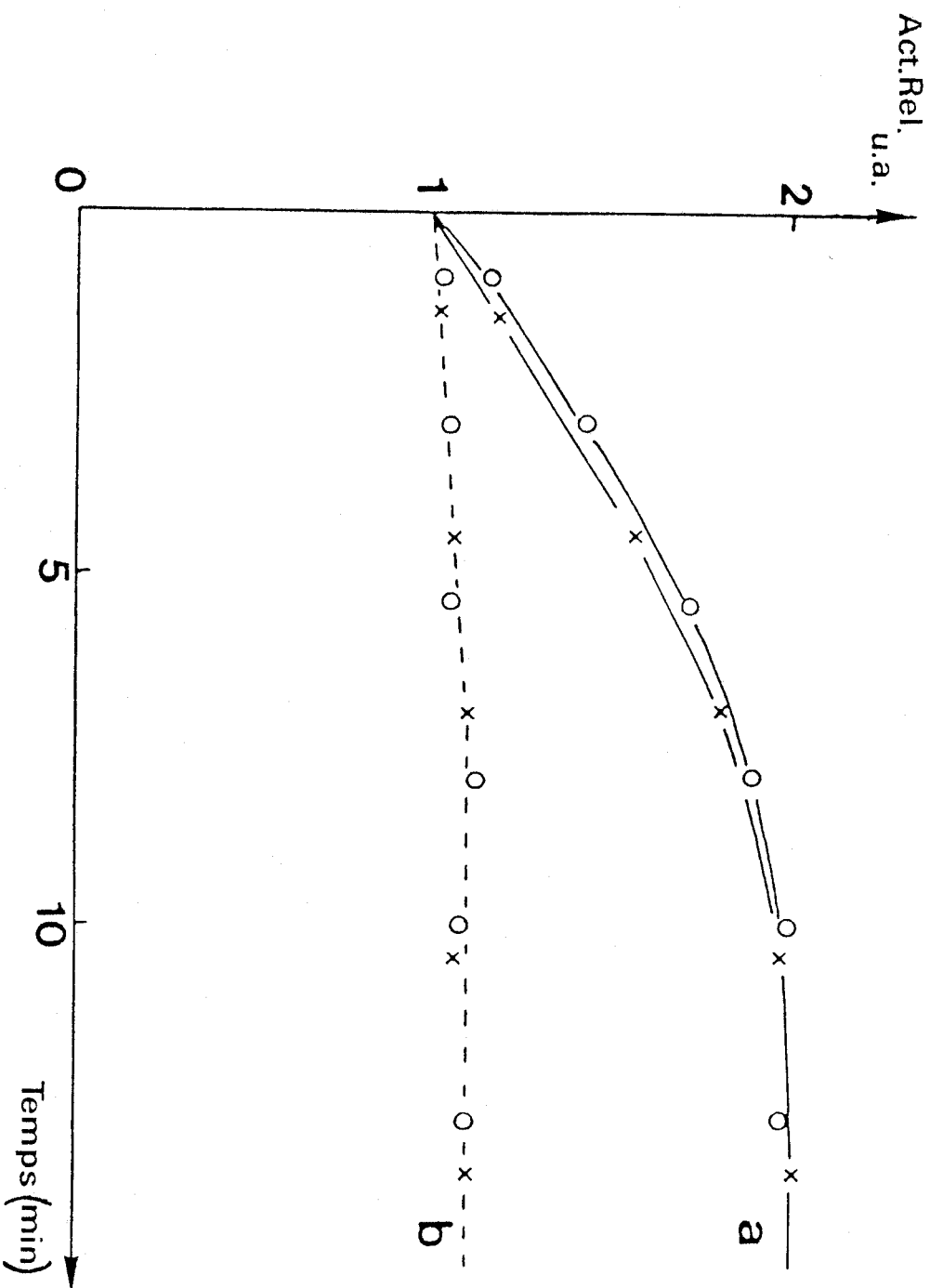


Figure III.1 : Variation de l'activité de la réaction avec les diènes en fonction du temps : Mise en régime du catalyseur.

x - 1ère charge

a - hydrogénation

o - 2ème charge

b - isomérisation

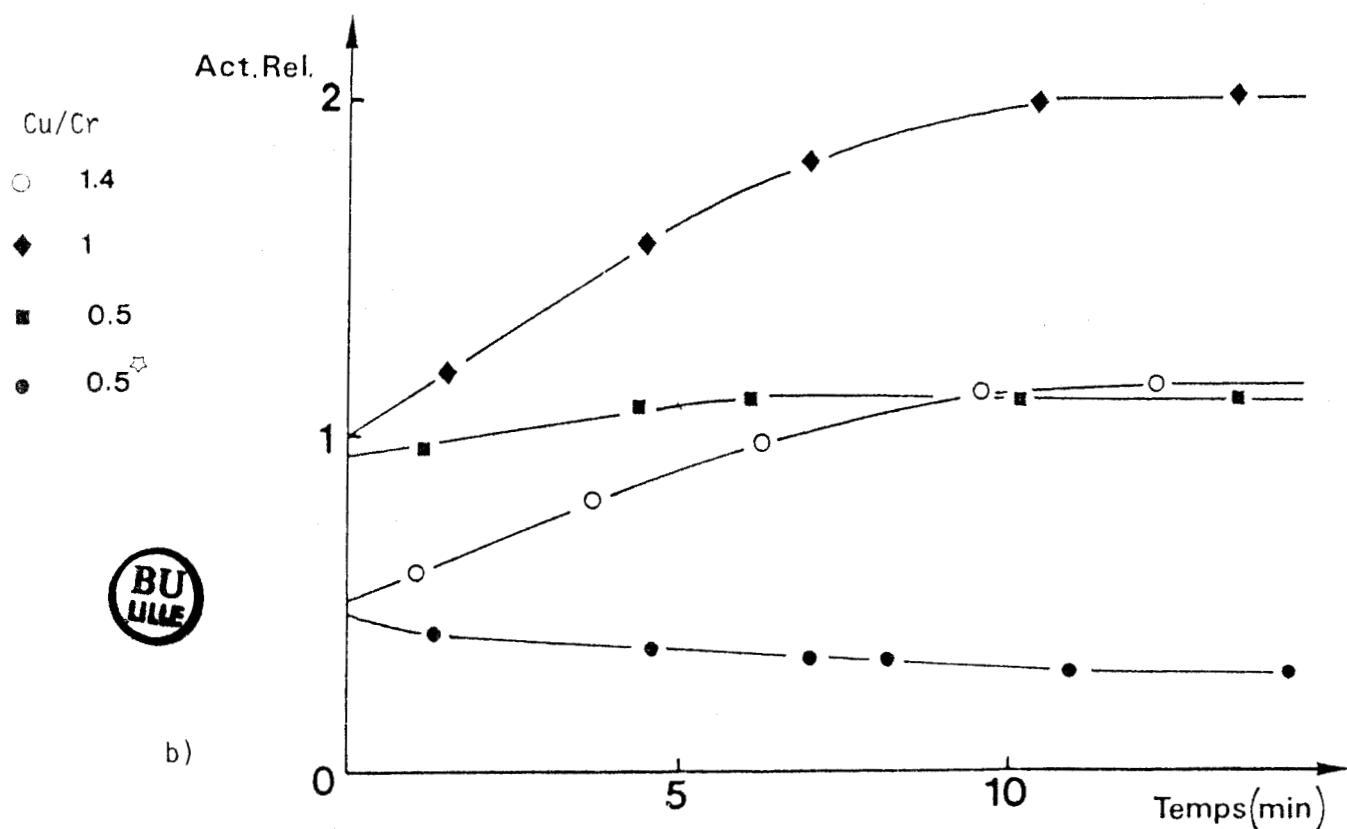
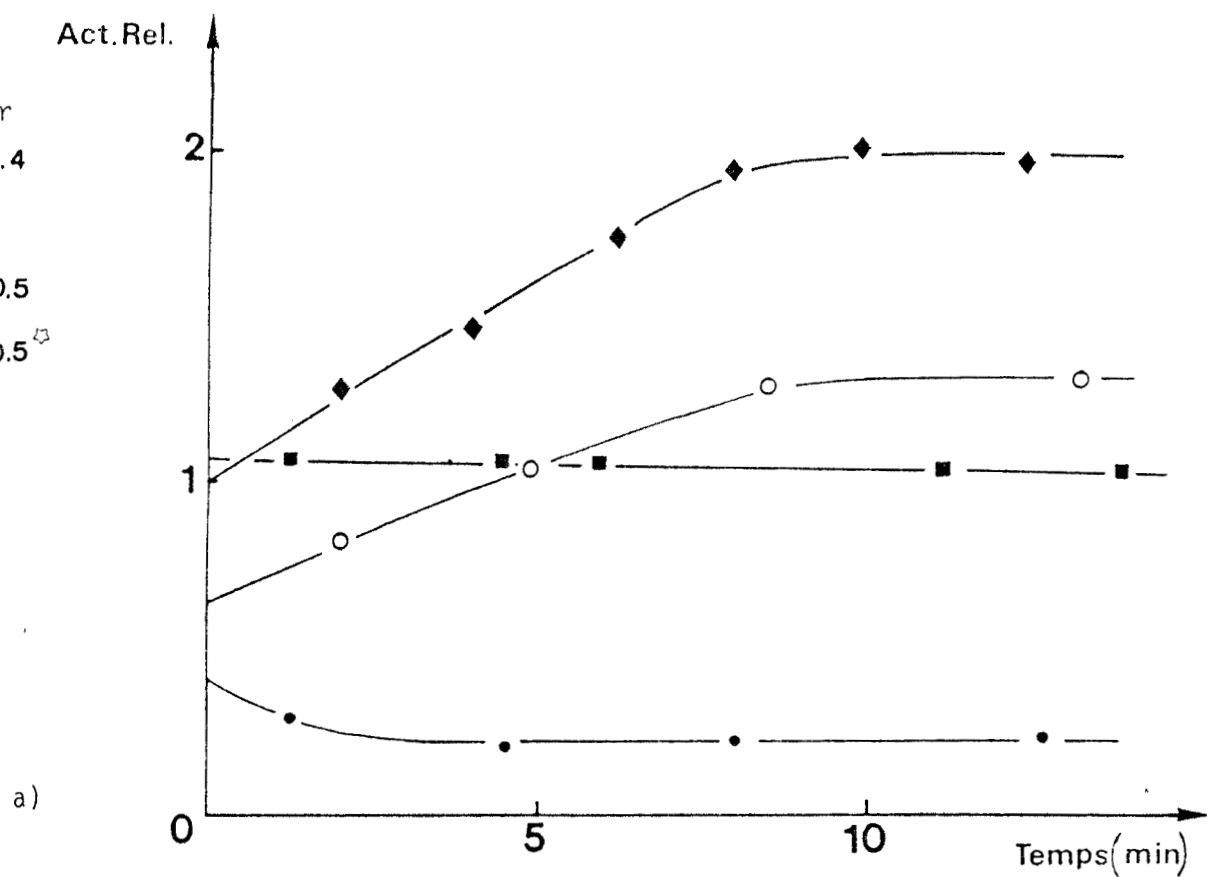


Figure III.2 : Variation de l'activité des composés Cu-Cr-O en fonction du temps.

a) dans l'hydrogénation de l'isoprène

b) dans l'hydrogénation du trans 1,3 pentadiène

surface en interaction dynamique avec la phase gaz (2). Dans le cas des solides de rapport Cu/Cr égal à 0,5, l'activité est quasi-stationnaire.

Les activités d'isomérisation du trans 1,3 pentadiène (Figure III.3) ne sont pas modifiées pour les solides provenant des précurseurs oxydes traités à 370°C.

Par la suite, seuls les états des échantillons bien définis comme l'état initial et l'état stationnaire seront étudiés dans le but de déterminer la nature des sites actifs.

Les valeurs d'activité relative (par gramme de catalyseur) à l'état initial et à l'état stationnaire sont résumées dans le Tableau III.1 (a et b).

Pour l'hydrogénation, le catalyseur le plus actif est celui dont le rapport Cu/Cr est égal à 1. La faible valeur obtenue pour l'échantillon Cu/Cr égal à 0,5^{*} provenant du précurseur oxyde traité à 500°C est attribuable au fait que l'aire spécifique de ce catalyseur est trois à quatre fois plus faible que celle des autres ; son activité intrinsèque, c'est-à-dire par m², est en effet du même ordre que celle de l'échantillon provenant du précurseur oxyde prétraité à 370°C.

Pour l'isomérisation, si le catalyseur Cu/Cr égal à 0,5^{*} est le plus actif initialement, celui de rapport Cu/Cr égal à 1,4 devient le plus isomérisant en régime stationnaire.

II.3. SELECTIVITE

La sélectivité de l'hydrogénation de diènes en monoènes par rapport à l'hydrogénation totale est supérieure à 95% pour tous les solides étudiés. Le Tableau III.2 (a et b) montre les distributions en oléfines obtenues lors de l'hydrogénation de l'isoprène et du trans 1,3 pentadiène. Si aucune différence notable n'est observée avec l'isoprène, la plus grande sélectivité en pentène-1 dans l'hydrogénation du trans 1,3 pentadiène est obtenue pour le catalyseur de rapport Cu/Cr égal à 0,5.

Les échantillons 1 et 0,5^{*} s'avèrent être relativement sélectifs en pentène-1, alors que le catalyseur Cu/Cr égal à 1,4 conduit à une distribution en pentènes différente. Ce résultat est à relier avec le fait que l'échantillon 1,4 est le plus isomérisant.

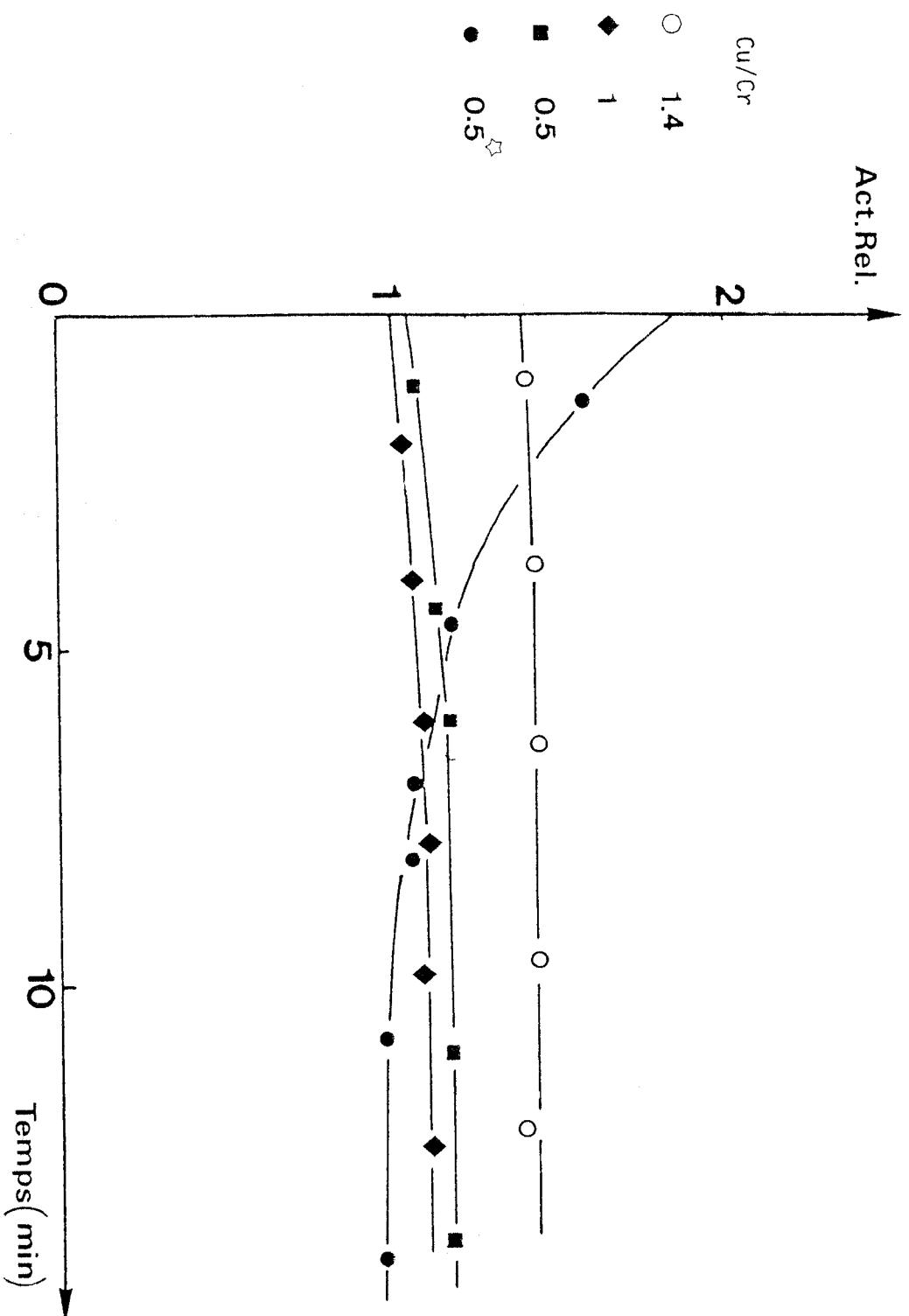
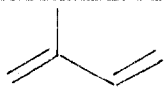
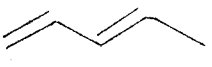


Figure III.3 : Variation de l'activité d'isomérisation du trans 1,3 pentadiène en fonction du temps.

(a)

Cu/Cr			Isomérisation
0,5	1,00	0,91	1,04
1	1	1	1
1,4	0,71	0,57	1,50
0,5 [*]	0,38	0,41	1,81

(b)

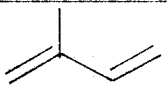
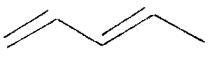
Cu/Cr			Isomérisation
0,5	0,50	0,49	1,04
1	1	1	1
1,4	0,67	0,60	1,50
0,5 [*]	0,11	0,13	0,76

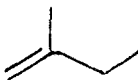
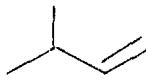
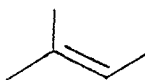
Tableau III.1 : Activité des composés Cu-Cr-O (par gramme de catalyseur).

a) A l'état initial

b) A l'état stationnaire



(a)

Cu/Cr			
0,5	83,1	8,6	8,3
1	85,1	6,9	8,0
1,4	79,9	11,1	9,0
0,5 [*]	79,8	8,8	11,4

(b)

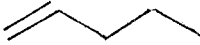
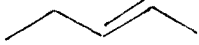
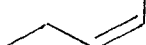
Cu/Cr				Trans/Cis
0,5	68,6	15,0	16,6	0,90
1	59,9	18,9	21,2	0,89
1,4	44,5	28,9	26,6	1,09
0,5 [*]	65,0	18,2	16,8	1,08

Tableau III.2 : Comparaison de la sélectivité des composés Cu-Cr-O.

a) Dans l'hydrogénation de l'isoprène

b) Dans l'hydrogénation du trans 1,3 pentadiène



II.4. CORRELATION ENTRE L'ACTIVITE ET LA STRUCTURE DES CATALYSEURS (3)

II.4.1. Activité d'hydrogénation à l'état initial

Une relation linéaire entre les activités relatives d'hydrogénation et la quantité d'hydrogène H^* , présente initialement dans les solides, est mise en évidence (Figure III.4). L'activité initiale du catalyseur semble donc liée à cette quantité H^* . En effet, d'autres corrélations entre l'activité initiale et certains paramètres du solide tels que : quantité de cuivre métallique, aire métallique, aire oxyde et diamètre moyen des particules de cuivre, ont été tentées mais sans succès.

II.4.2. Activité d'hydrogénation à l'état stationnaire

Dans ce cas, la corrélation activité stationnaire en fonction de H^* n'est plus observée par suite de la modification de l'état de surface des échantillons sous l'influence de la phase gaz (4). La corrélation de l'activité avec l'aire métallique (Figure III.5) ou la taille des grains (figure III.6) n'est pas non plus convaincante. Par contre, à l'exception du catalyseur de rapport Cu/Cr égal à 1, on observe que l'activité est proportionnelle à l'aire spécifique de la phase oxyde (Figure III.7). Ceci suppose une certaine analogie de surface active pour les catalyseurs 0,5, 0,5^{*} et 1,4. Or l'examen des groupements formulaires montre que seule la teneur en ion Cu_B^+ (en site octaédrique) est voisine pour ces solides, celle du catalyseur de rapport Cu/Cr égal à 1 étant nettement supérieure. En fait l'activité stationnaire par m^2 d'oxyde est directement proportionnelle au nombre d'ions Cu_B^+ par gramme de catalyseur (Figure III.8), ce qui signifie que l'ion Cu_B^+ intervient dans le site actif.

Cette étude comparative des solides dans les deux états initial et stationnaire a permis d'établir de façon indéniable que l'activité d'hydrogénation est liée à la fois à l'espèce H^* de la phase spinelle résiduelle et aux ions Cu^+ en environnement octaédrique.

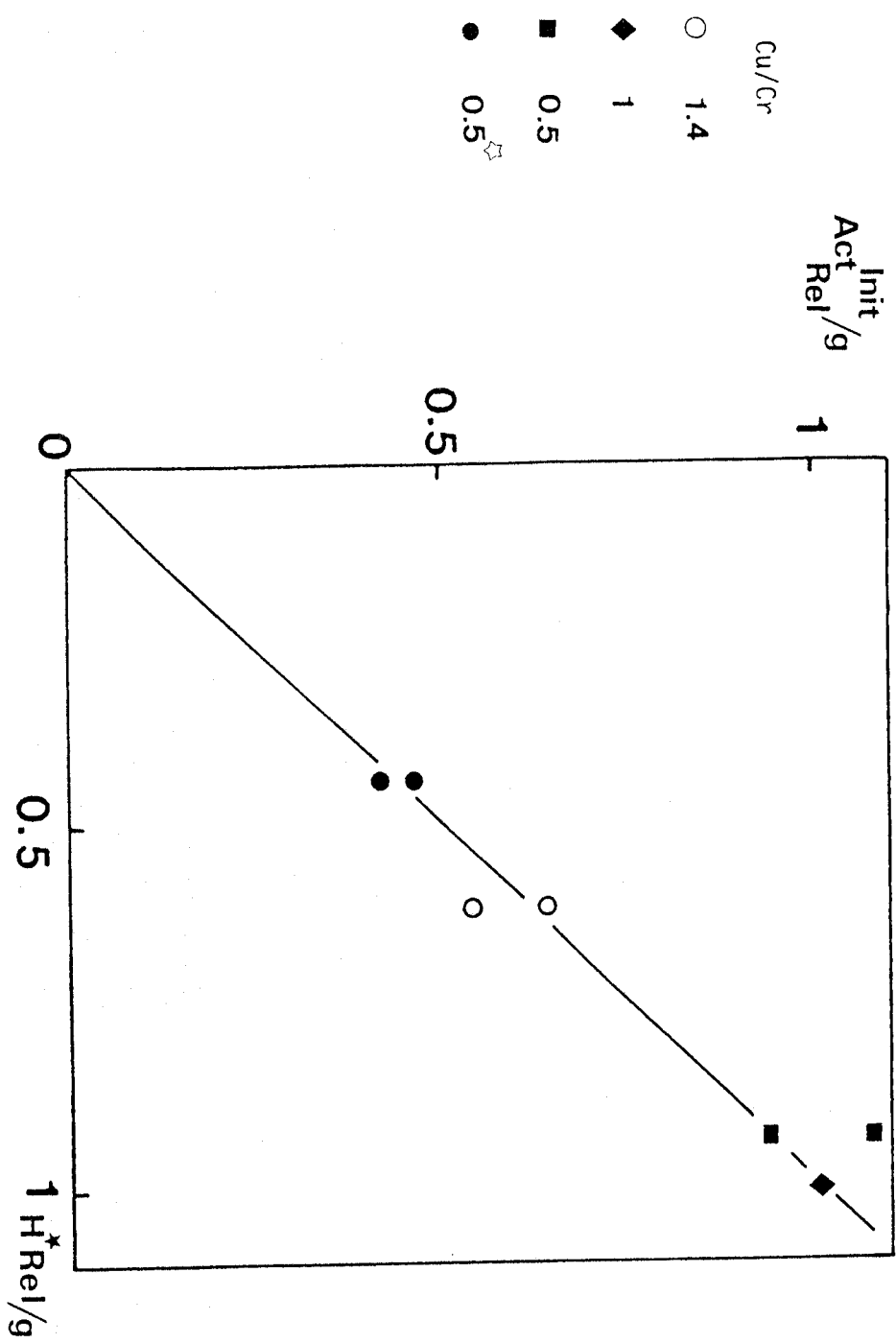


Figure. III.4 : Corrélation entre l'activité d'hydrogénation à l'état initial (isoprène, trans 1,3 pentadiène) et la quantité d'H^{*}.

Figure III.5 : Corrélacion entre l'activité d'hydrogénation à l'état stationnaire (isoprène, trans 1,3 pentadiène) et l'aire métallique.

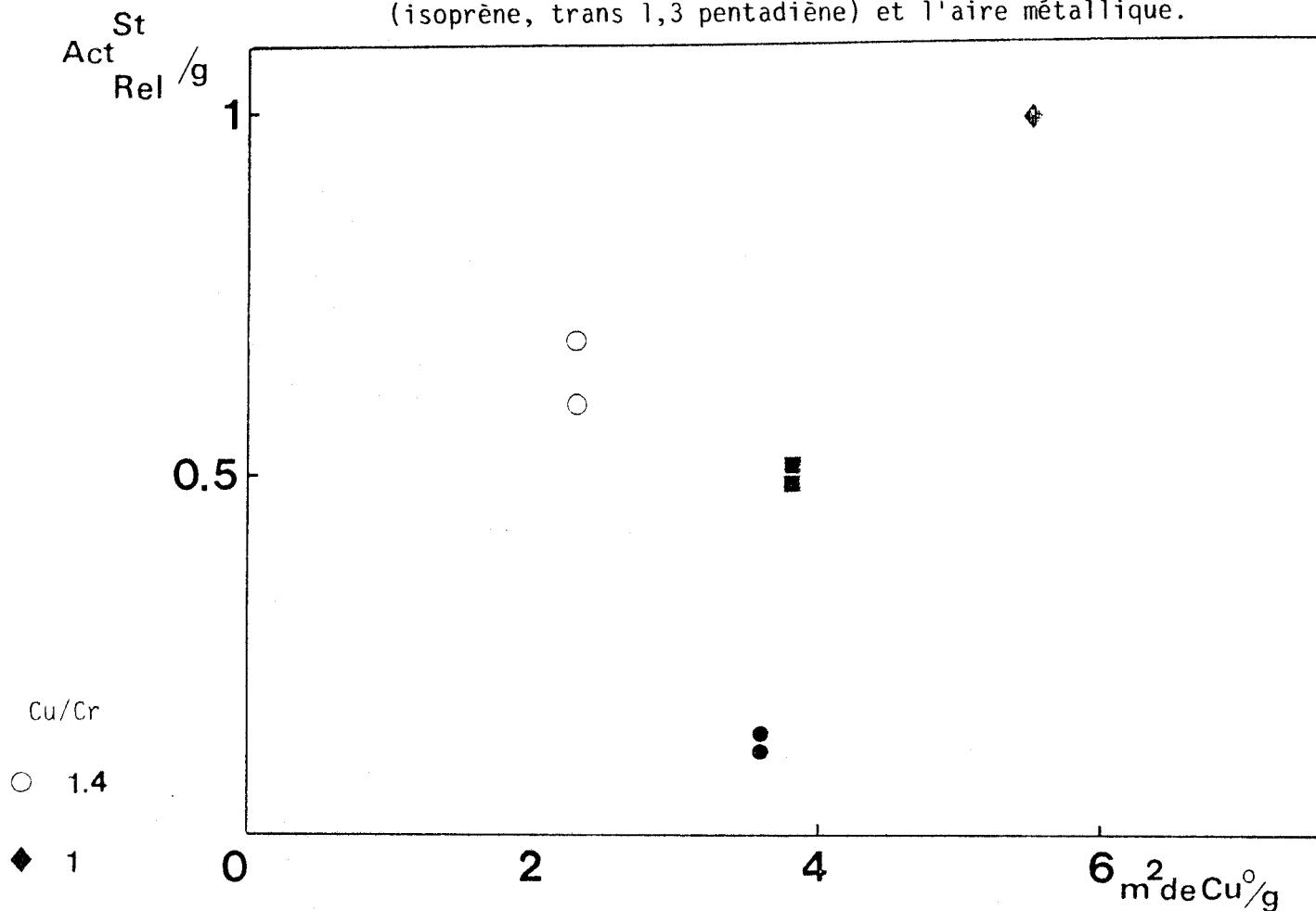
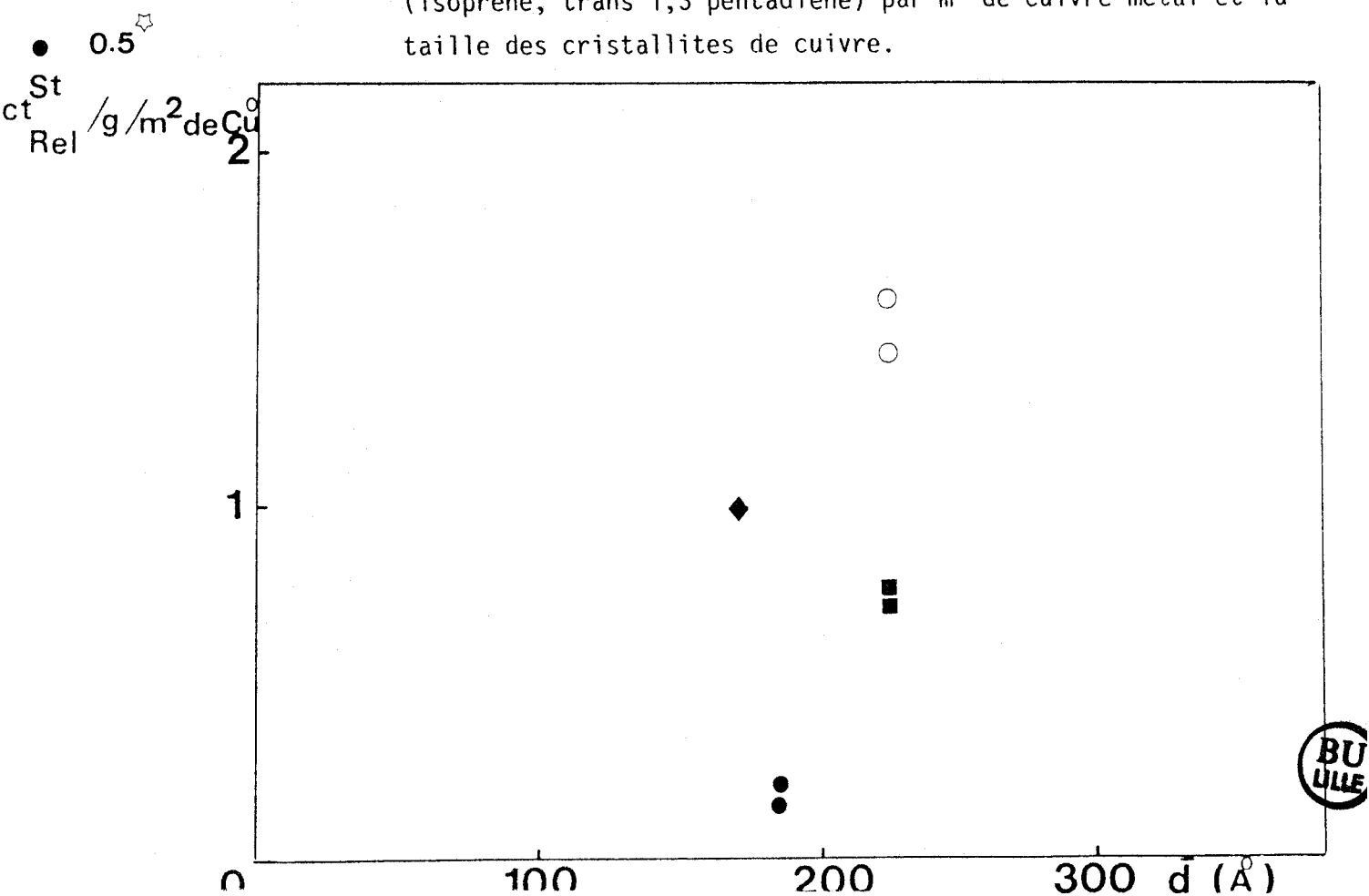


Figure III.6 : Corrélacion entre l'activité d'hydrogénation à l'état stationnaire (isoprène, trans 1,3 pentadiène) par m^2 de cuivre métal et la taille des cristallites de cuivre.



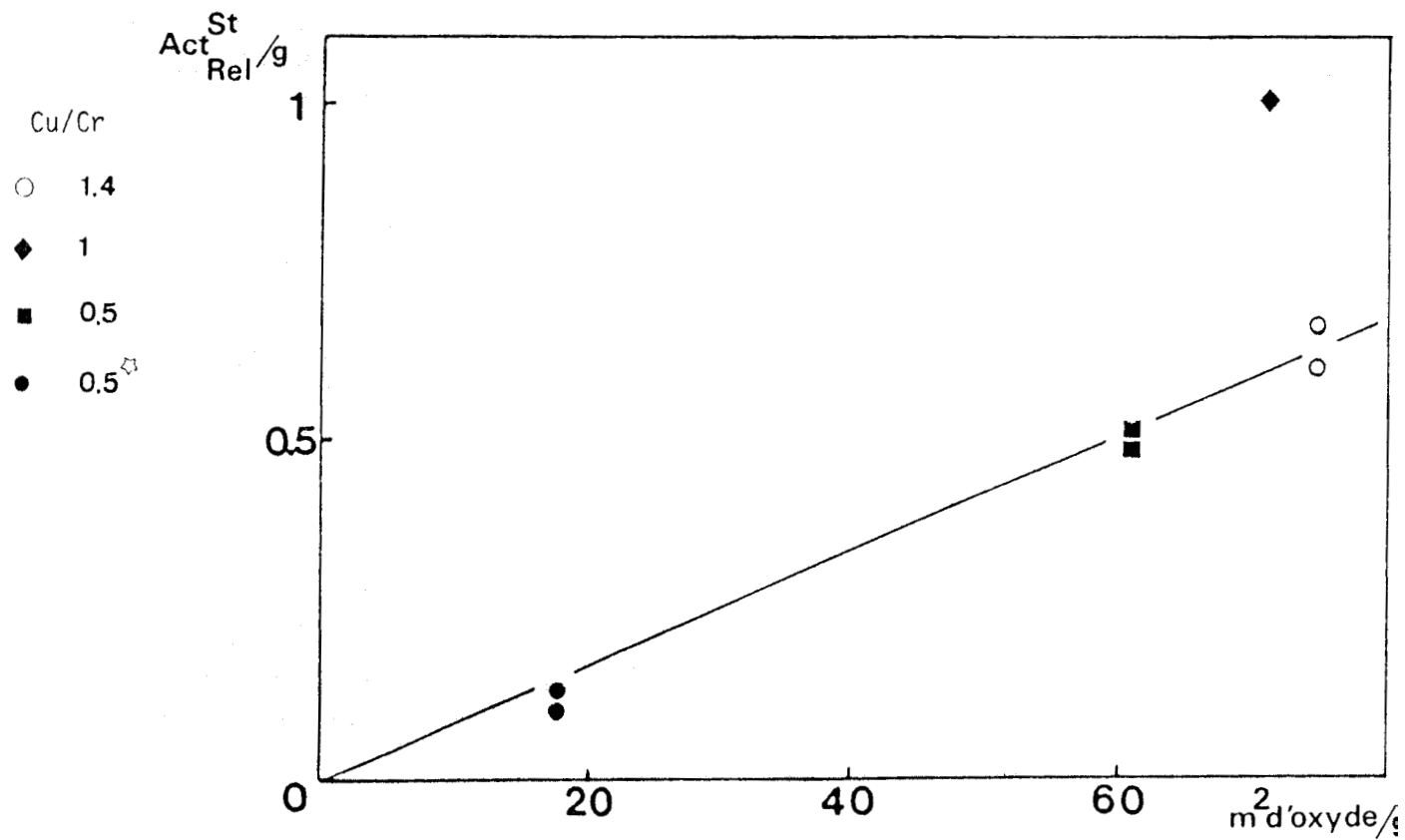


Figure III.7 : Corrélacion entre l'activité d'hydrogénation à l'état stationnaire (isoprène, trans 1,3 pentadiène) et l'aire oxyde.

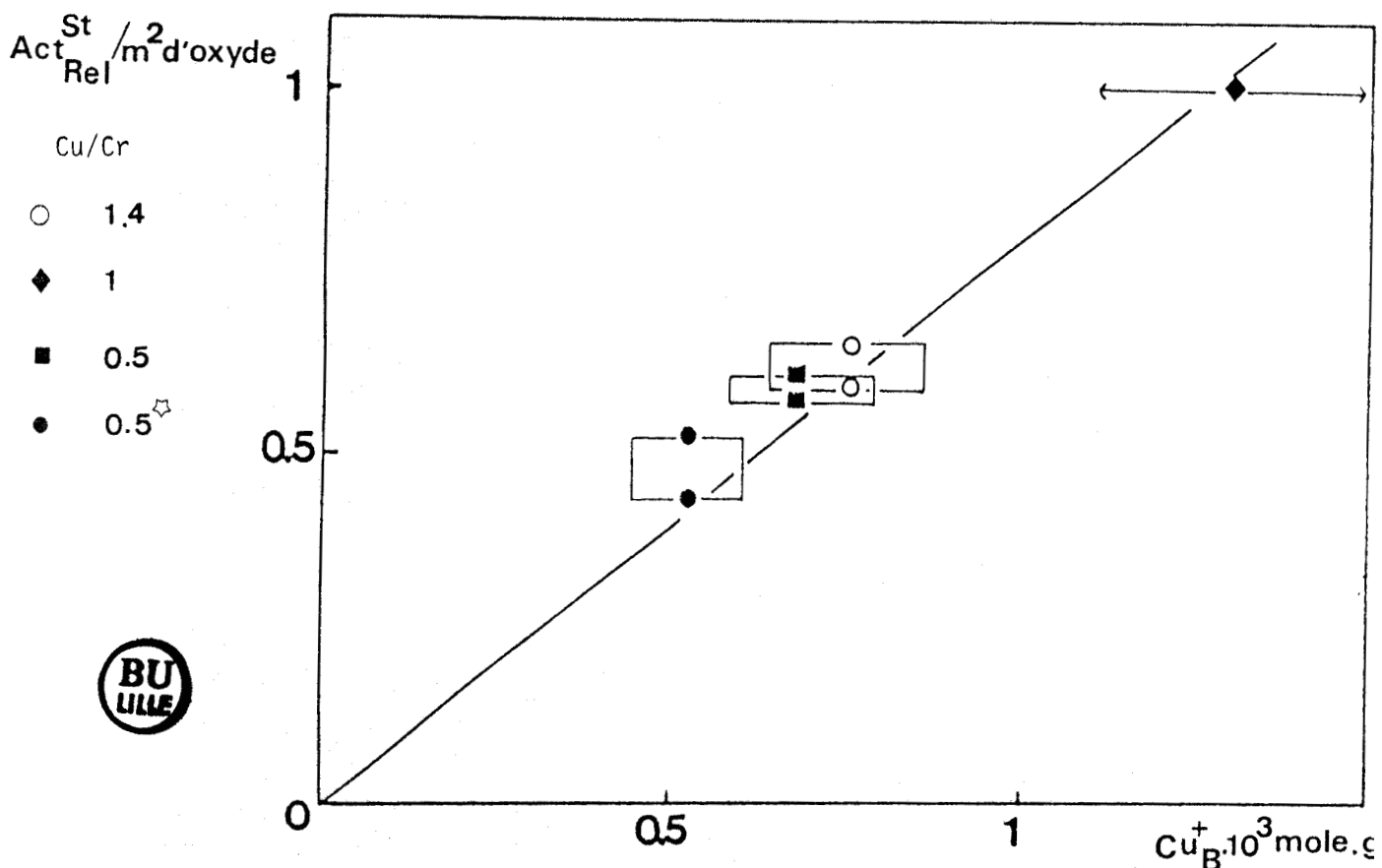


Figure III.8 : Corrélacion entre l'activité d'hydrogénation à l'état stationnaire (isoprène, trans 1,3 pentadiène) par m^2 d'oxyde et la concentration d'ions Cu_B^+ .

II.4.3. Activité d'isomérisation trans \rightarrow cis

Nous avons également essayé d'obtenir des corrélations entre l'activité d'isomérisation et les paramètres caractéristiques du solide. Seule une relation linéaire entre l'activité par m^2 d'oxyde et l'inverse du nombre de groupements hydroxyles par m^2 (Figure III.9) apparaît. Ce résultat implique que les groupes hydroxyles soient des poisons de sites d'isomérisation.

II.5. NATURE DES SITES CATALYTIQUES

Plusieurs propriétés de l'espèce H^* ont pu être précisées, notamment par marquage au deutérium (4). Les précurseurs peuvent en effet être réduits sous atmosphère H_2 ou D_2 et la réaction d'hydrogénation effectuée également sous l'une ou l'autre de ces atmosphères. Par ailleurs, on peut réaliser l'échange entre les espèces OH et OD en soumettant les catalyseurs préalablement dans l'état réduit à une atmosphère de D_2O et H_2O selon le cas. On dispose ainsi d'un nombre varié d'états faisant intervenir H^* , D^* , OH et OD grâce auxquels les points suivants ont pu être établis par L. JALOWIECKI et M. DAAGE (5,6).

Les atomes H^* :

- peuvent être consommés par les diènes sans destruction de sites catalytiques,
- interviennent directement dans les réactions d'hydrogénation sélective, d'isomérisation et d'échange de diènes,
- peuvent être échangés par la phase gaz et leur quantité dépend de cette dernière,
- s'échangent avec les atomes d'hydrogène des groupements hydroxyles,
- sont localisés dans la masse du catalyseur, ce qui induit un phénomène de diffusion entre la masse et la surface.

Par ailleurs, l'étude de la distribution du deutérium montre que la sélectivité de la réaction est orientée par des effets stériques et électroniques et s'interprète par des intermédiaires réactionnels du type

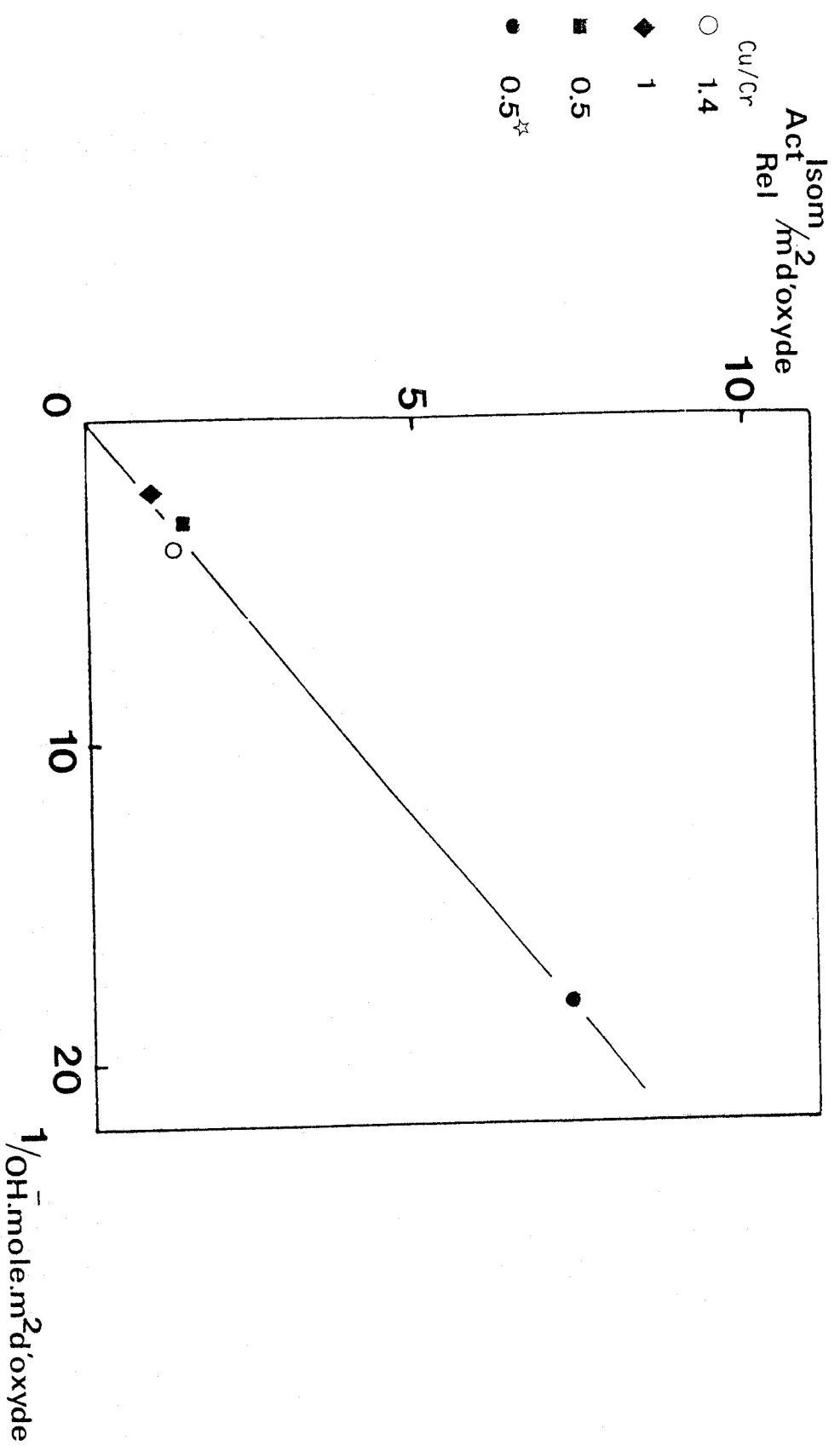
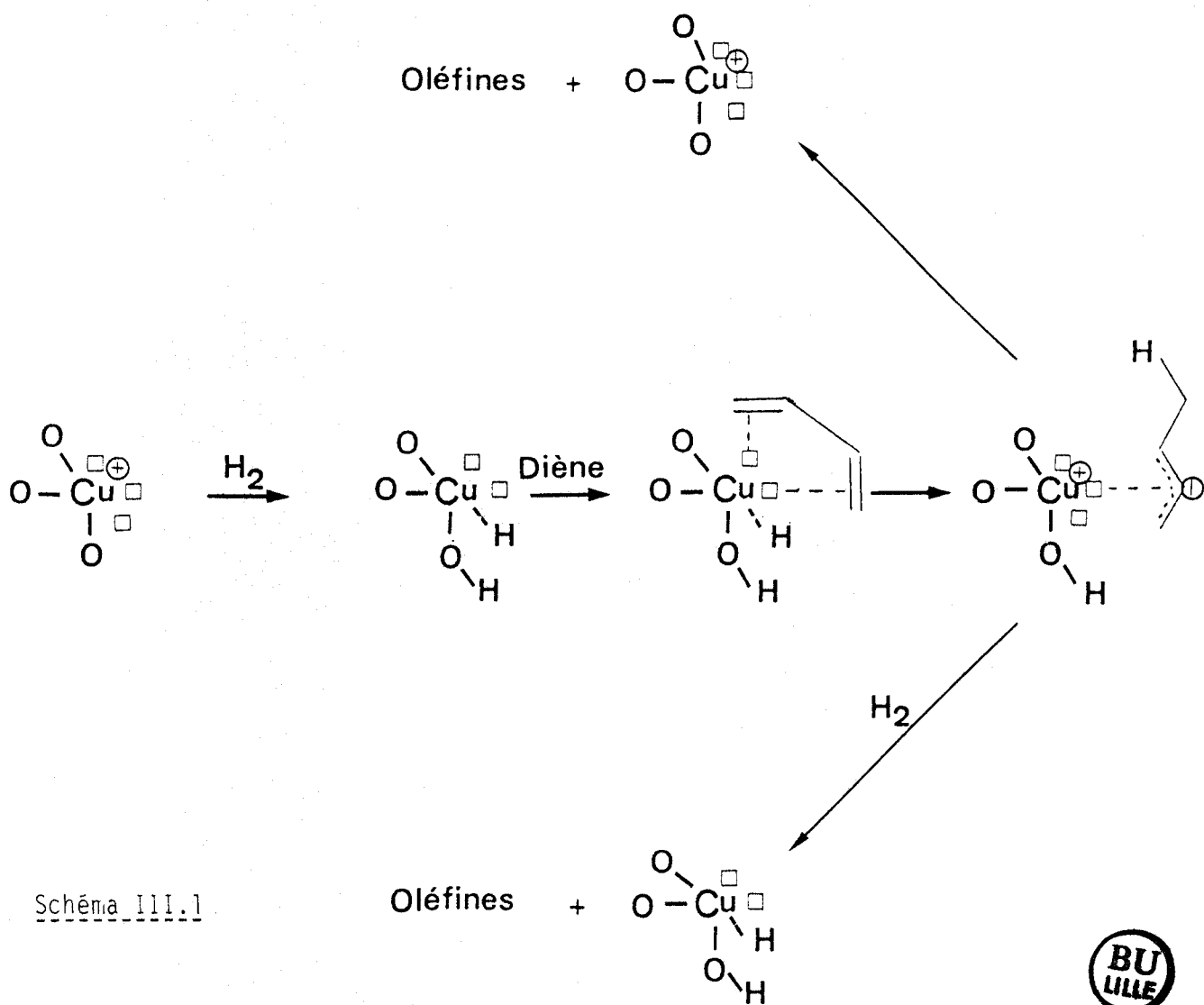


Figure III.9 : Corrélation entre l'activité d'isomérisation du trans 1,3 pentadiène et l'inverse de la concentration d'ions OH^- .

carbanion π allylique (7) qui requièrent nécessairement la présence d'un hydrure. Ceci suppose donc que l'hydrogène moléculaire intervient dans le mécanisme, suivant une coupure hétérolytique, et que le site actif est un hydrure de cuivre stabilisé en site octaédrique ($\text{Cu}_B^+ \sim \text{H}^-$).

L'ensemble du mécanisme réactionnel s'interprète suivant un modèle analogue à celui proposé par SIEGEL pour des réactions d'hydrogénation et d'échange d'alcènes sur des oxydes de chrome et de cobalt (8).

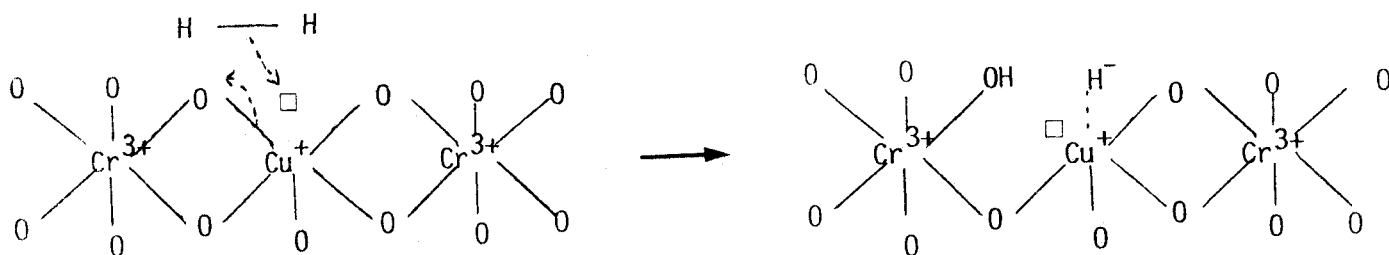
Le schéma est alors le suivant : (Schéma III.1)



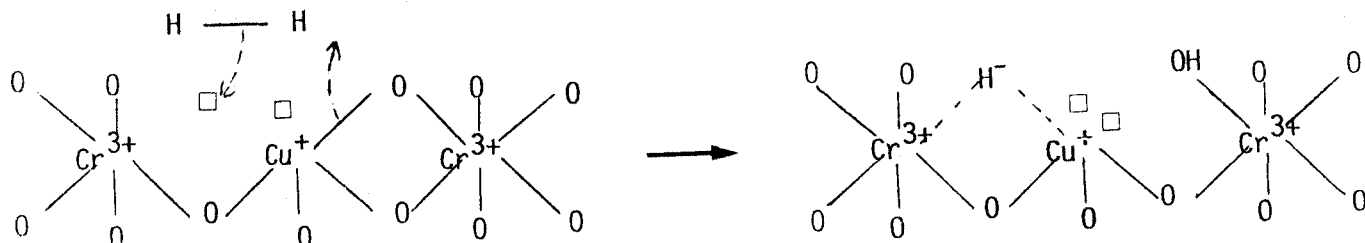
Le mécanisme proposé dans l'hydrogénation de diènes s'applique bien au cas de la rupture hétérolytique de l'hydrogène moléculaire ; cette activation hétérolytique, conduisant à la formation de H^- , implique la rupture d'une liaison M-O (M = Cu ou Cr) et la présence d'une lacune anionique. En effet, la rupture d'une liaison Cu-O est plus probable que celle de Cr-O, compte-tenu des énergies de liaison ; celles-ci sont en effet inversement proportionnelles à la distance entre les ions qui sont respectivement 2,28 et 1,95 (valeurs obtenues à partir des rayons ioniques) (9).

Ainsi, l'activation de l'hydrogène sur les composés Cu-Cr-O peut être schématisée par :

a) Cas où la lacune anionique est associée à un seul cation



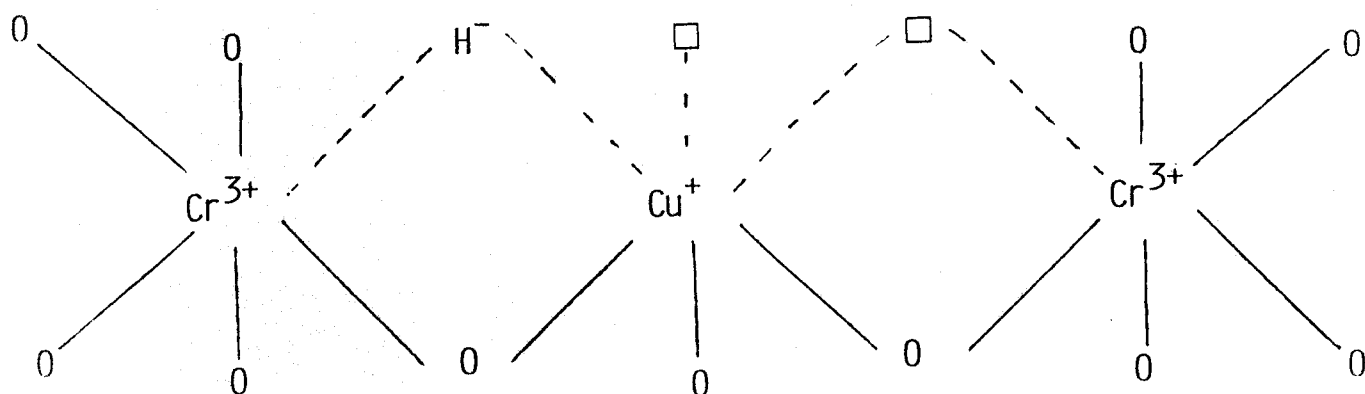
b) Cas où la lacune anionique est associée à deux cations



L'espèce H^- apparaît alors associée aussi bien à un ion Cu^+ qu'à un ion Cr^{3+} ; ceci va dans le même sens que les résultats de M. DAAGE et L. JALOWIECKI, qui montrent que la totalité des sites Cu_B^+ est insuffisante pour stocker l'ensemble des espèces hydrogènes H^* fournies par la phase gaz (5). Ces espèces se situeraient donc dans des lacunes anioniques du solide et par conséquent leur nombre serait fonction de la température de calcination du précurseur oxyde, ce qui est en bon accord avec nos observations expérimentales.

En conclusion, le mécanisme d'hydrogénation nécessite deux insaturations de coordination et un ion H^- (soit trois lacunes anioniques) ; la représentation la plus probable du site catalytique est donc donnée par un ion cuivreux dont les premiers voisins cationiques sont des ions chrome,

soit :



Ce modèle permet également d'expliquer une certaine forme de synergie se traduisant par l'augmentation d'activité (10) pour un oxyde mixte comparé aux oxydes purs correspondants. Dans le cas des composés Cu-Cr-O, l'optimum de la synergie est obtenu par le solide Cu/Cr = 1.

En isomérisation, l'activité évolue en sens inverse du taux d'hydroxylation. Or, ces groupements hydroxyles peuvent être fixés aussi bien sur le cuivre (Cu^+) que sur le chrome (Cr^{3+}). Toutefois, ceux fixés sur le cuivre, contrairement à ceux fixés sur le chrome, sont labiles. Les ions Cr^{3+} sont en effet plus acides que les ions Cu^+ (1) et peuvent fixer les groupes OH plus fortement que ces derniers ; les diènes ne sont pas ou peu capables de les déplacer et la réaction d'isomérisation pourrait avoir sur les sites Cr^{3+} non hydroxylés (11). Le Schéma III.2 illustre le mécanisme de la réaction d'isomérisation du trans 1,3 pentadiène :

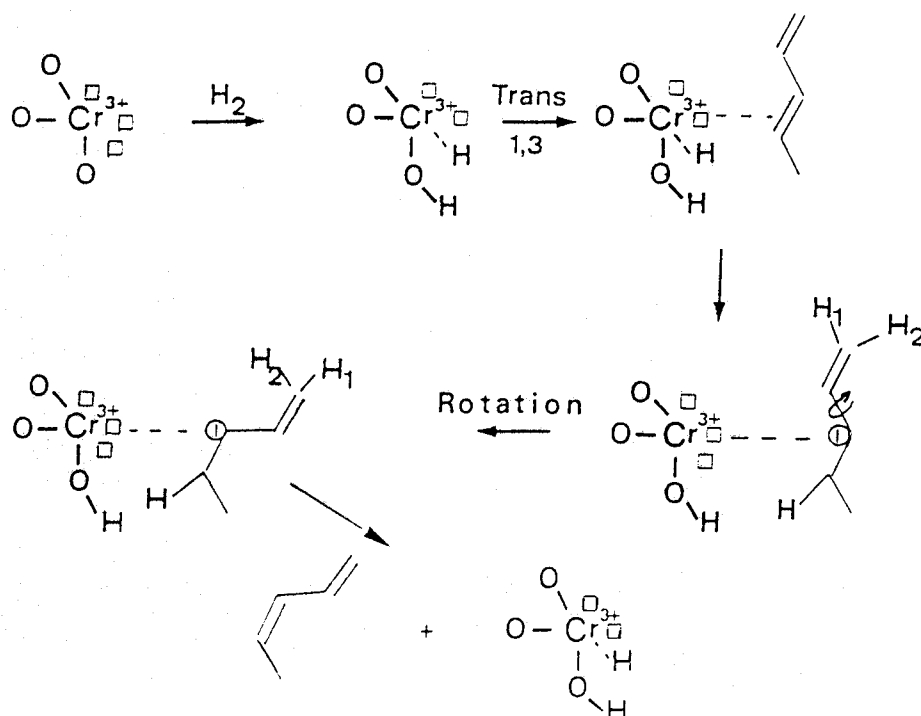


Schéma III.2

Cis 1,3 Pentadiène

III - SYSTEME Cu-Al-O -

III.1. INTRODUCTION

L'aluminate cuivrique présente un certain nombre de points communs avec les solides Cu-Cr-O.

- Les ions cuivriques en environnement octaédrique peuvent être réduits en ions Cu_B^+ (1ère Partie) (12).
- Le solide réduit est également un réservoir d'hydrogène possédant les mêmes propriétés (diffusion masse + surface). Toutefois, sa capacité en hydrogène inclus est environ dix fois moindre (13).
- A la différence du solide Cu-Cr-O de rapport Cu/Cr = 1, dont l'aire spécifique est de $77 \text{ m}^2/\text{g}$, l'aluminate cuivrique possède, après réduction sous H_2 , une aire spécifique de $7 \text{ m}^2/\text{g}$.

III.2. ACTIVITE

Le Tableau III.3 présente les valeurs des activités relatives à 50°C du composé Cu-Al-O pour différentes températures de réduction. Ces valeurs montrent que l'activité est nulle lorsque le catalyseur est réduit à 150°C alors qu'elle est meilleure après traitement à 300°C . Ces résultats sont à relier avec les observations obtenues lors de l'étude de ce solide par S.P.X. sous atmosphère d'hydrogène (1ère Partie) : en effet, après traitement à 150°C , le composé Cu-Al-O ne révèle pas d'espèces réduites ; celles-ci commencent à se former à partir de 250°C , leurs concentrations deviennent importantes à 300°C . L'activité catalytique est donc liée à la réduction d'espèces cuivriques.

Les activités intrinsèques des composés Cu-Al-O (Cu/Al = 0,5) et Cu-Cr-O (Cu/Cr = 1) à 50°C sont présentées dans le Tableau III.4. Nous constatons qu'elles sont semblables mais pour des températures de pré-traitements réducteurs très différentes.

Température de réduction	150° C	250° C	280° C	300° C
Activité relative à 50° C	0	0,4	0,8	1

Tableau III.3 : Activité relative du composé Cu-Al-O à 50° C pour différentes températures de traitement sous H₂.

	Cu/Cr = 1	Cu/Al = 0,5
Température de réduction	150° C	300° C
Aire spécifique après réduction (m ² /g)	77	7
Activité intrinsèque	0,43	0,45

Tableau III.4 : Comparaison des activités intrinsèques des composés Cu-Al-O et Cu-Cr-O.



III.3. DISTRIBUTIONS DES PRODUITS ET NATURE DU SITE CATALYTIQUE

La Figure III.10 représente les variations de la distribution des produits d'hydrogénation de l'isoprène en fonction du taux de conversion (a) dans le cas du composé Cu-Al-O et (b) dans celui du composé Cu-Cr-O. Dans les deux cas on peut observer que le méthyl-2 butène-1 et le méthyl-3 butène-1 sont les produits primaires et que le premier est le produit principal. Seul le méthyl-2 butène-2 apparaît comme un produit secondaire et il résulte certainement d'un processus d'hydrogénation suivie d'une isomérisation. La sélectivité plus importante obtenue pour le méthyl-2 butène-1 peut s'expliquer par l'effet stérique du groupement méthyl sur carbone C_2 et qui rend la double liaison $C_1 = C_2$ nettement moins réactive.

Sur la Figure III.11 nous avons représenté les évolutions de la distribution des produits dans l'hydrogénation de trans 1,3 pentadiène pour les composés Cu-Al-O (a) et Cu-Cr-O (b). Tous les produits obtenus sont primaires. Le pentène-1 est le produit principal et correspond à une hydrogénation-3,4.

Les résultats sont donc tout à fait semblables dans le cas des composés Cu-Cr-O et Cu-Al-O ; nous pouvons en déduire que les mécanismes réactionnels sont similaires sur les deux systèmes. Il en résulte que la substitution du chrome par l'aluminium dans la structure spinelle n'affecte pas le mécanisme et que l'activité d'hydrogénation est également attribuée à la présence d'ions Cu^+ en site octaédrique (même activité intrinsèque Cu-Cr-O et Cu-Al-O). Ces ions résultent de la réduction "in situ" des ions Cu^{2+} en environnement octaédrique à des températures proches de 250-300°C sous hydrogène. Ils restent intégrés au réseau cristallin dans un environnement octaédrique d'ions O^{2-} et OH^- (1ère Partie). La modélisation du site catalytique proposée pour le composé Cu-Cr-O est donc appliquée à celui du composé Cu-Al-O. Ce modèle permet d'expliquer l'effet du support invoqué par TEICHNER sur les catalyseurs Cu/Al_2O_3 ; ce dernier attribue l'activité catalytique à des atomes de cuivre en interaction particulière avec le support, donc avec des ions Al^{3+} (14).

Figure III.10 : Hydrogénation de l'isoprène

a) sur le composé Cu-Al-O

b) sur le composé Cu-Cr-O

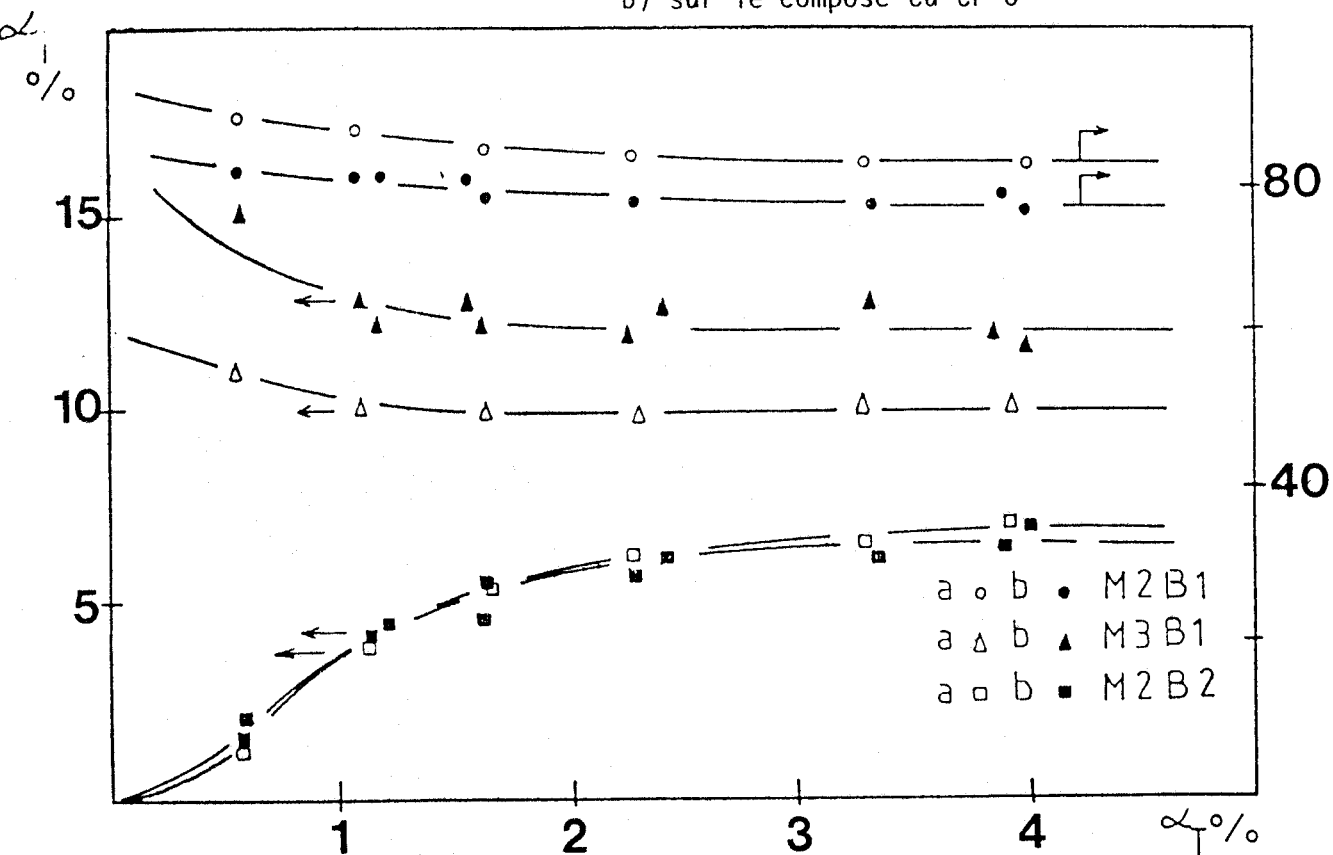
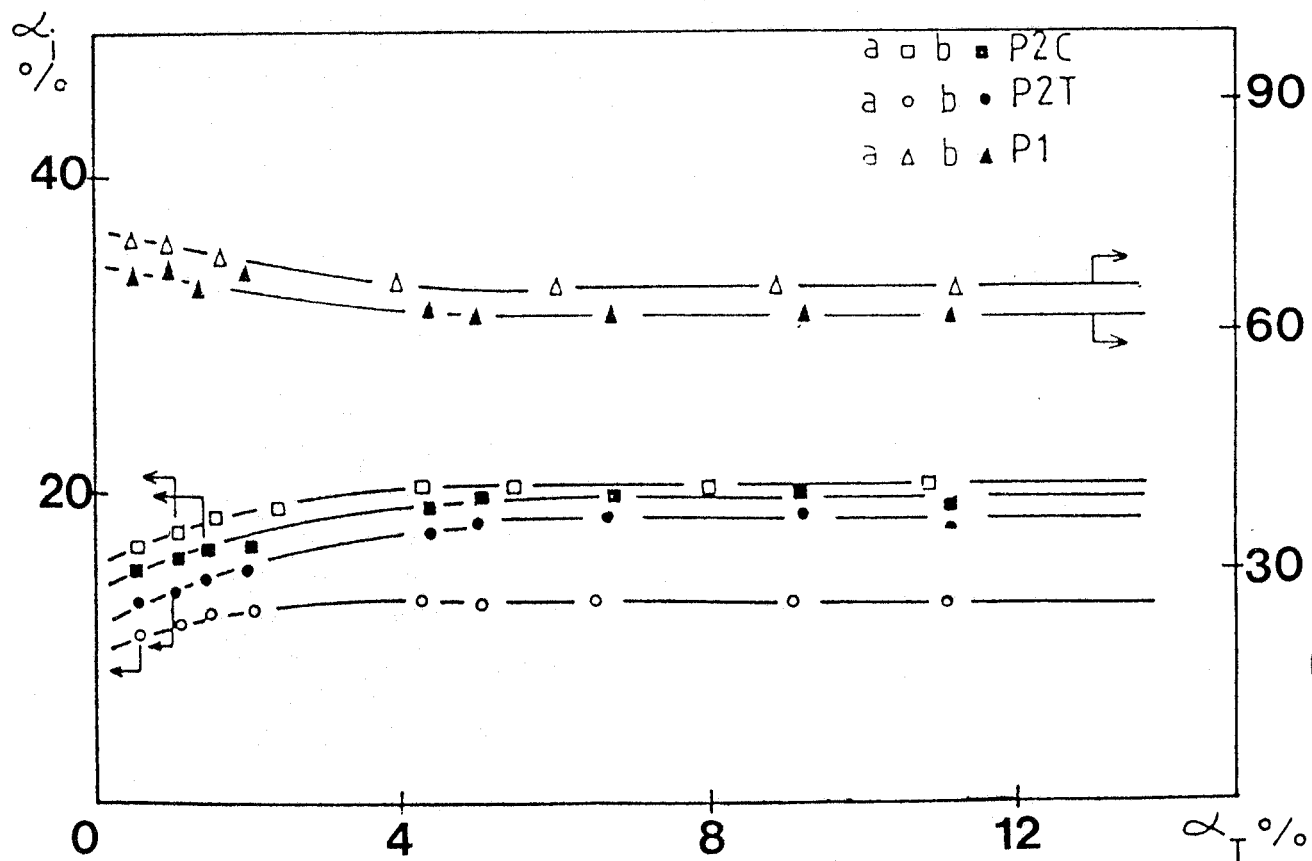


Figure III.11 : Hydrogénation du trans 1,3 pentadiène

a) sur le composé Cu-Al-O

b) sur les composés Cu-Cr-O



IV - SYSTEMES Cu-Th-O -

IV.1. Variation de l'activité pour le composé de rapport Cu/Th = 0,083

Sur la Figure III.12 nous avons représenté la variation de l'activité pour le solide de rapport Cu/Th = 0,083 en fonction du temps sous flux d'hydrocarbure (isoprène). Les réactions ont été faites à 100°C pour deux températures de réduction sous hydrogène. Nous constatons d'une part qu'il y a une diminution de l'activité qui tend ensuite vers un état stationnaire et d'autre part que l'activité de catalyseur est meilleure après réduction à 300°C.

Le Tableau III.5 présente les activités relatives à 100°C pour différentes températures de réduction :

Température de réduction	150°C	250°C	300°C
Activité relative à 100°C	0	0,73	1,0

Tableau III.5

Ces valeurs montrent clairement que l'activité est nulle lorsque le catalyseur est réduit à 150°C alors qu'elle est meilleure après traitement à 300°C ; Ces résultats sont à relier avec les observations obtenues lors de l'étude de ce solide par S.P.X. sous atmosphère d'hydrogène ; en effet, le spectre Cu2p_{3/2} (Figure III.13) après traitement à 150°C ne présente aucune différence par rapport à celui du solide non traité (état initial) ; sa position en énergie de liaison reste la même (933,3 eV) ainsi que la largeur à mi-hauteur (-2,7 eV). Par contre, dans les spectres obtenus après traitement à 250 et 300°C, on peut observer la disparition du pic satellite, caractéristique des seules espèces cuivriques. La position en énergie de liaison (932,8 eV) et la largeur à mi-hauteur proche de 1,8 eV sont représentatives du cuivre réduit. L'activité catalytique est donc attribuée à la réduction d'espèces cuivriques ; les raies Auger CuL₃M_{4,5}M_{4,5} (Figure III.14) montrent en effet la présence du cuivre métal et d'espèces cuivreux en faible proportion.

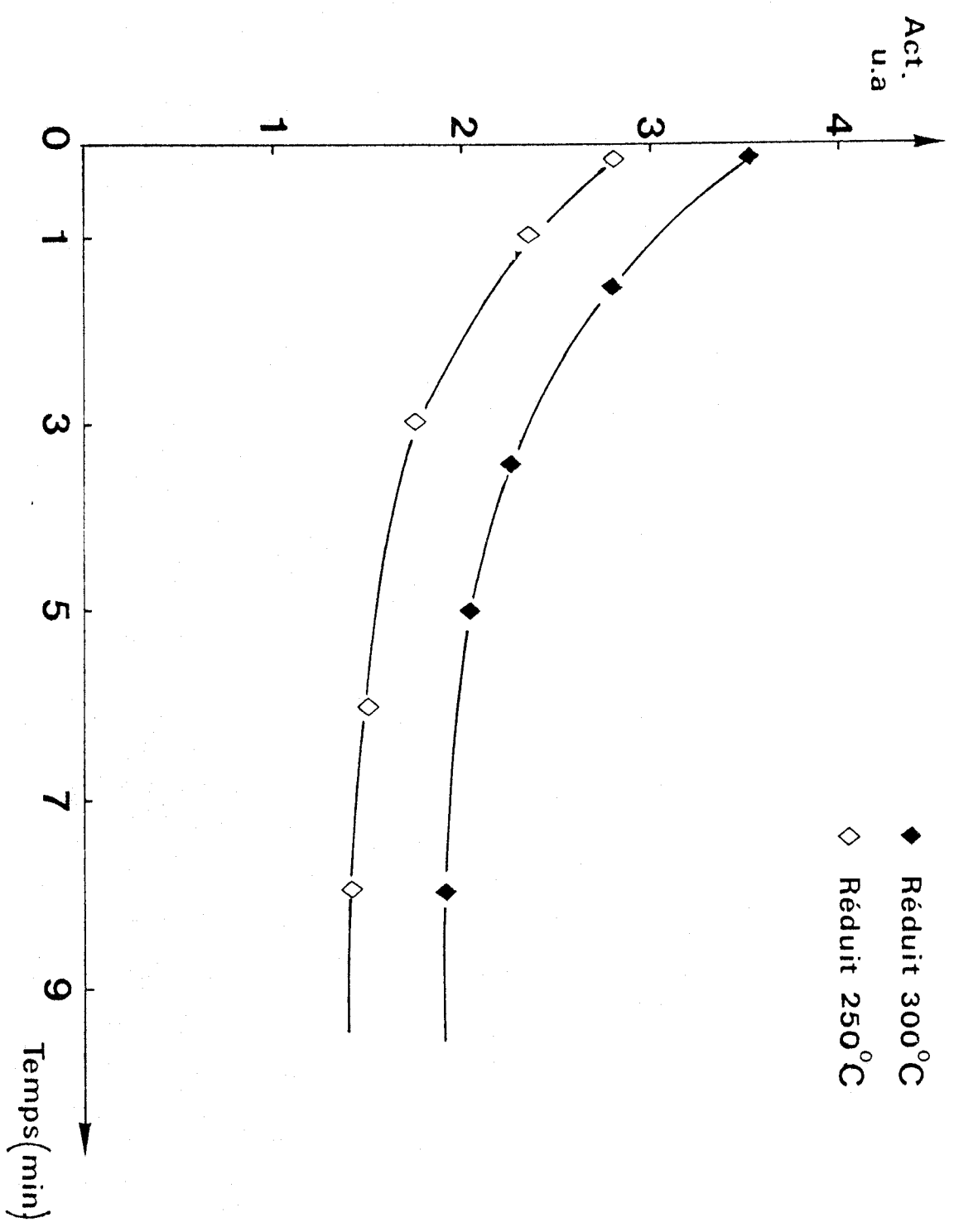


Figure III.12 : Variation de l'activité du composé $\text{Cu}^{\text{Th}} = 0,083$ dans l'hydrogénation de l'isoprène en fonction du temps.

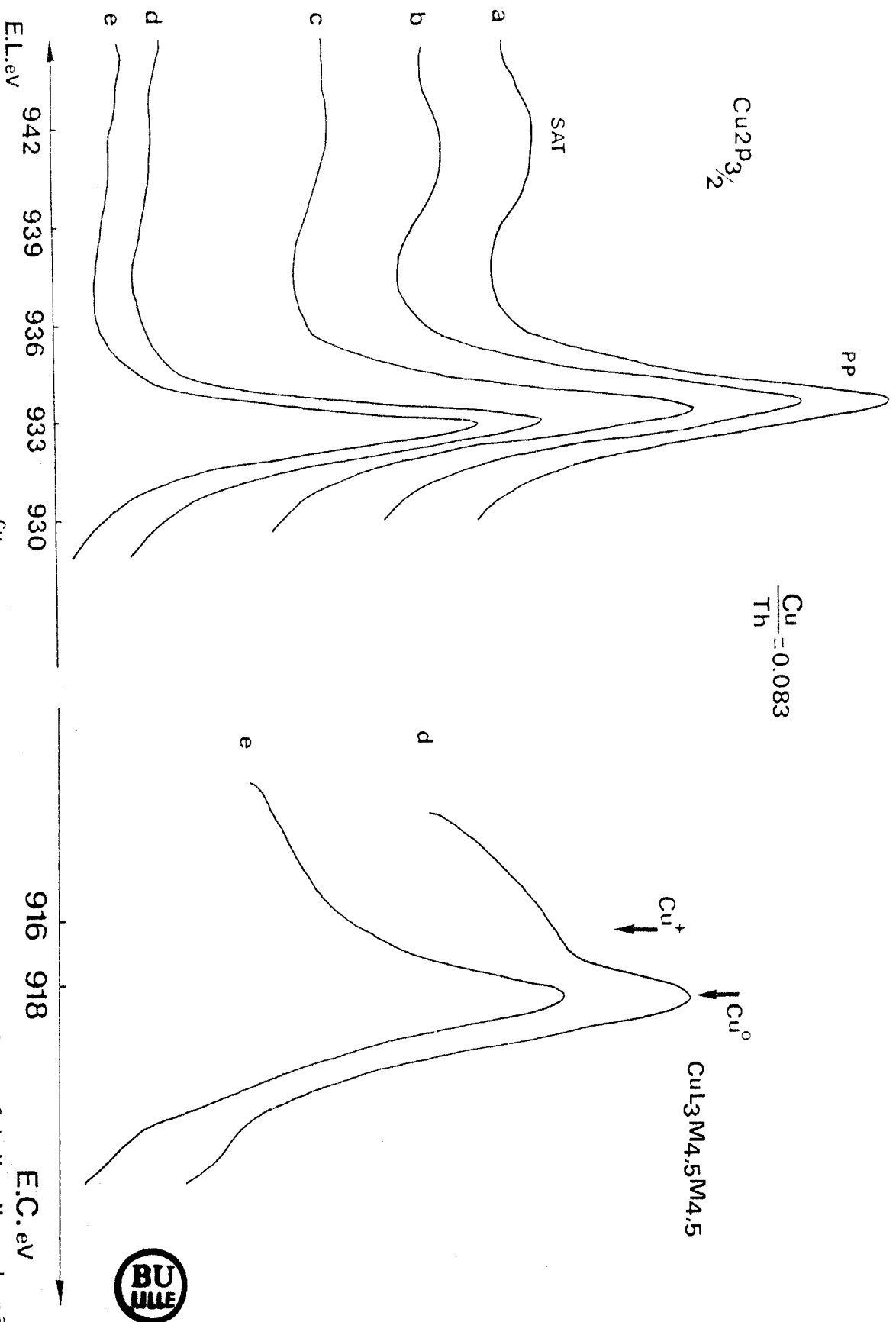


Figure III.13 : Variation du niveau $\text{Cu}_{2\text{P}_{3/2}}$ du composé $\frac{\text{Cu}}{\text{Th}} = 0,083$ en fonction des traitements réducteurs sous H_2 .

Figure III.14 : Spectres Auger $\text{CuL}_{3\text{M}_{4.5}\text{M}_{4.5}}$ du même composé.

(a) : composé non traité
 (b,c,d et e) : après traitements à 150, 200, 250 et 300° C.

IV.2. Comparaison de l'activité des catalyseurs

Nous avons utilisé le montage à deux microréacteurs comme dans le cas des composés Cu-Cr-O ; le but est de comparer l'activité entre des composés avec des rapports Cu/Th variables. Un de ces réacteurs a été chargé avec le catalyseur de rapport Cu/Th = 0,092 comme référence et les résultats d'activité stationnaire sont présentées sous forme de valeur relative par rapport à ce catalyseur.

La Figure III.15 représente l'évolution de l'activité de différents rapports en fonction du flux d'hydrocarbure (isoprène). On constate comme dans le cas des composés Cu-Cr-O des écarts importants à l'état initial et à l'état stationnaire. Ceci indique que la mise en régime des catalyseurs se fait de façon différente. On peut noter que ce genre de variation s'observe pour des charges successives d'hydrocarbure, c'est-à-dire à l'interruption du flux d'hydrocarbure, la surface du catalyseur évolue vers son état initial ; il s'agit des phénomènes réversibles donc superficiels ; ceci est en accord avec la notion d'une surface en interaction dynamique avec la phase gaz.

les valeurs d'activité relative par gramme de catalyseur à l'état stationnaire sont résumées dans le Tableau III.6. Les solides Cu/Th = 0,092 et 0,27 sont les plus actifs :

Cu/Th	0,066	0,083	0,092	0,27
Activité relative/g	0,15	0,47	1,0	0,98

Tableau III.6

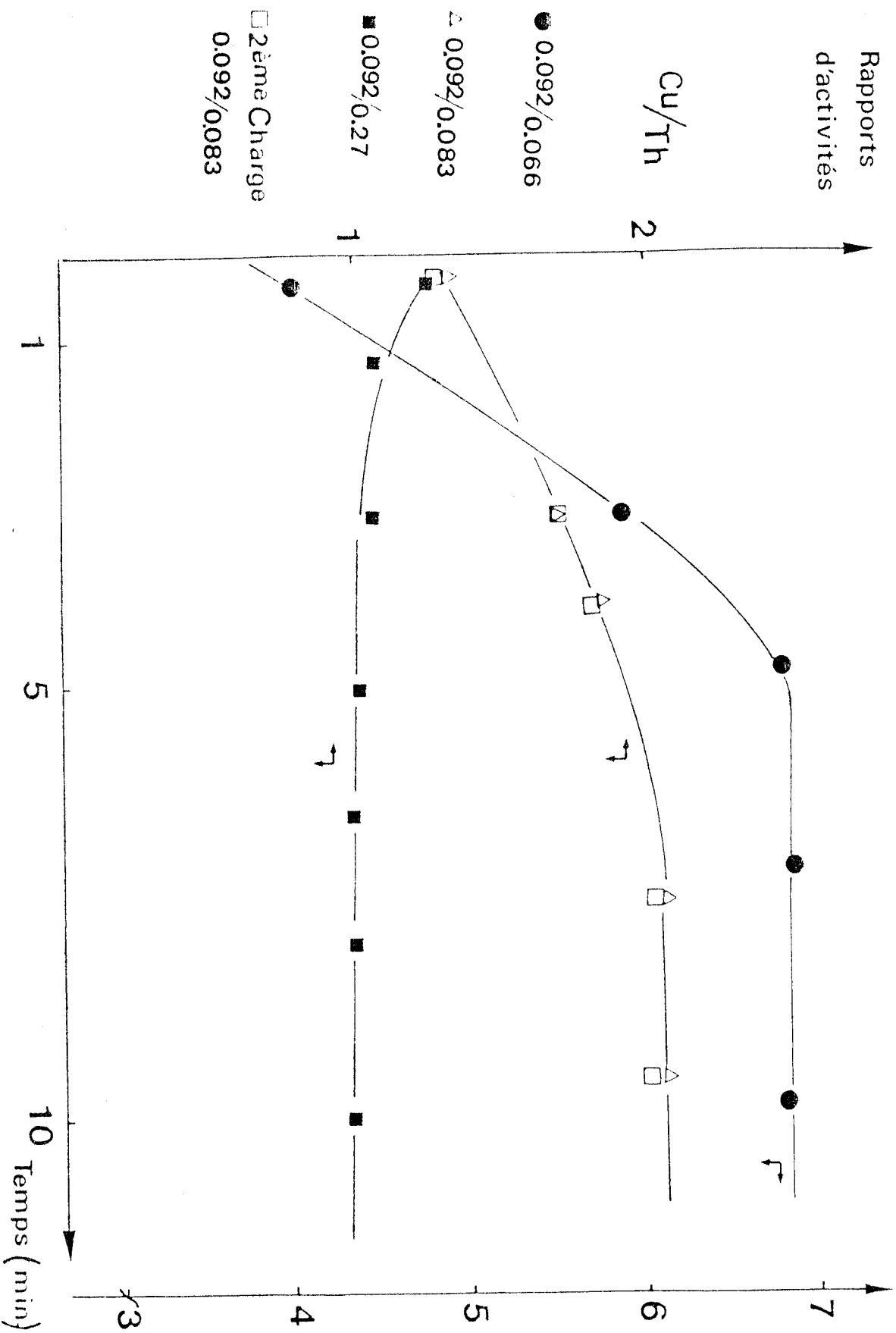


Figure III.15 : Rapports d'activités des composés Cu-Th-O dans l'hydrogénation de l'isoprène.

IV.3. Sélectivité

La sélectivité de l'hydrogénation de diènes en monoènes par rapport à l'hydrogénation totale est supérieure à 95% pour toutes les séries des catalyseurs étudiés.

La Figure III.16 représente les variations de la distribution des produits d'hydrogénation de l'isoprène en fonction du taux de conversion pour le catalyseur de rapport Cu/Th = 0,092. Par extrapolation à conversion nulle et à la différence des systèmes précédents, le méthyl-2 butène-2 apparaît comme un produit primaire, le méthyl-2 butène-1 restant le produit principal. Il faut signaler qu'il s'agit cette fois-ci des catalyseurs où le cuivre est associé à la thorine. Or, certains auteurs ont déjà observé que l'hydrogénation en 1,4 est favorisée sur la throïne (15), oxyde basique (16,17) et existe sur des oxydes amphotères (18).

IV.4 Corrélation activité-structure et nature du site catalytique

Dans les composés Cu-Cr-O nous avons pu corréler l'activité d'hydrogénation à l'état stationnaire aux espèces Cu^+ en site octaédrique. Cette corrélation a été possible puisque la connaissance des solides n'était pas uniquement qualitative. Des formules chimiques ont pu être établies pour chacun d'eux aussi bien à l'état oxydé qu'à l'état réduit.

Pour les systèmes Cu-Th-O, il s'agit d'une étude comparative entre les différents rapports Cu/Th afin de voir le rôle catalytique après réduction de l'espèce Cu^{2+} que nous avons mis en évidence et la forme sous laquelle il agit.

En effet, nous avons tracé sur la Figure III.17, l'activité d'hydrogénation relative à l'état stationnaire par m^2 et par gramme de catalyseur en fonction du rapport nCu/nTh calculé à partir des intensités des signaux S.P.X. après réduction à 300°C ; deux constatations d'après cette courbe :

1° - L'activité varie linéairement pour les trois rapports Cu/Th = 0,066 ; 0,083 ; 0,092, puis elle devient stationnaire pour des rapports plus importants (Cu/Th = 0,27).

2° - La droite ne passe pas par l'origine.

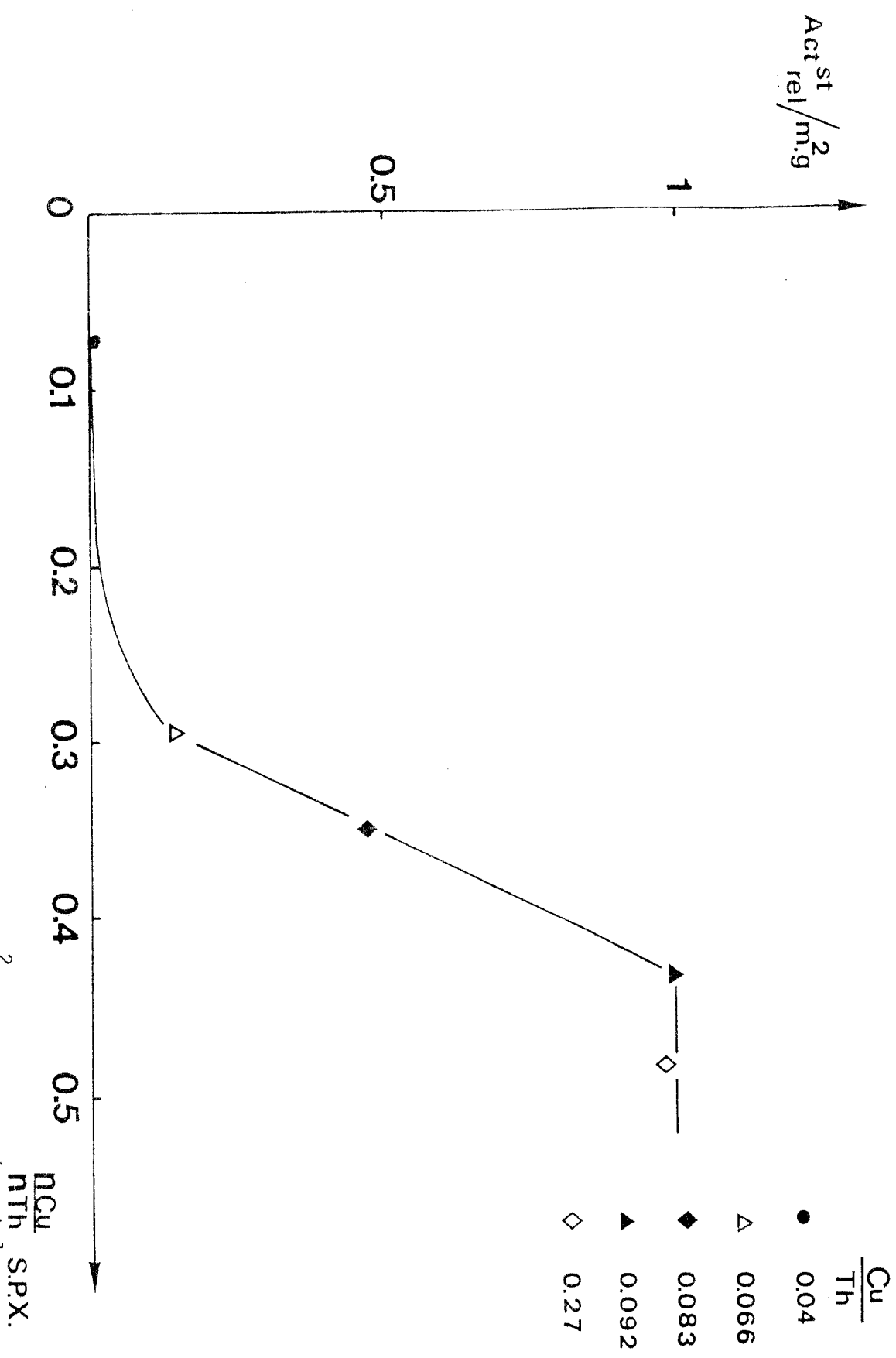


Figure III.17 : Corrélation entre l'activité stationnaire par m^2 et par gramme de catalyseur et le rapport atomique $\frac{n_{Cu}}{n_{Th}}$ déduit à partir des intensités des raies SPX.

Des mesures d'activité, réalisées sur la thorine dans des conditions similaires, montrent qu'elle est inactive ; il est donc raisonnable de penser que l'activité catalytique est liée aux espèces cuivre réduites. Cependant, il faut remarquer : d'une part que l'échantillon $\text{Cu/Th} = 0,04$ possède une activité nulle dans les conditions où les réactions catalytiques ont été réalisées ($\sim 100^\circ\text{C}$) alors qu'il est actif pour des températures supérieures ($\sim 150^\circ\text{C}$) et d'autre part que l'activité est identique pour des rapports $\text{Cu/Th} > 0,092$. La même distribution en produits monohydrogénés laisse penser que l'espèce responsable de la réaction catalytique est identique pour les différents catalyseurs.

D'autres conclusions peuvent être tirées en comparant la courbe d'activité à celle représentant la variation de la composition des solides entre la surface et le volume (1ère Partie), toutes deux possédant un palier pour $\text{Cu/Th} > 0,092$.

En effet, les échantillons $0 < \text{Cu/Th} < 0,092$ se comportent de la même façon à l'état de précurseur oxyde et après traitement sous atmosphère d'hydrogène ; ceci a pu être vérifié en comparant les raies $\text{Cu}2p_{3/2}$ pour les différents rapports. Dans le cas du solide $\text{Cu/Th} = 0,066$, les raies $\text{Cu}2p_{3/2}$ reportées sur la Figure III.18, ne présentent aucune différence par rapport à l'échantillon $\text{Cu/Th} = 0,083$ (Figure III.13) : la position en énergie de liaison (932,8 eV), ainsi que la largeur moins importante des raies ($\sim 1,8$ eV) montrent que la réduction des espèces cuivriques après traitement à 250 et 300°C . Les raies Auger $\text{Cu}L_3M_{4,5}M_{4,5}$ (Figure III.19) sont en accord avec ces observations : cuivre métal en grande proportion avec la présence toutefois d'espèces cuivreux. Les mêmes caractéristiques pour les raies $\text{Cu}2p_{3/2}$ ont été également observées après traitement à 250 et 300°C pour les solides $\text{Cu/Th} = 0,04$ et $0,092$.

Par contre, pour des rapports plus importants ($\text{Cu/Th} = 0,27$), deux états de réduction de cuivre à l'état métallique ont été mis en évidence : en effet, les raies $\text{Cu}2p_{3/2}$ (Figure III.20), après traitement à 250 et 300°C sous hydrogène, sont larges (~ 3 eV) ; la disparition du pic satellite montre clairement la réduction d'espèces cuivriques à la surface. Cette raie résulte de la superposition de deux pics dont celui de plus grande énergie de liaison se situe à la même position ($\sim 932,8$ eV) que pour les échantillons précédents. Ces observations sont en parfait accord avec les raies Auger $\text{Cu}L_3M_{4,5}M_{4,5}$ (Figure III.21) qui montrent d'une façon indénia-

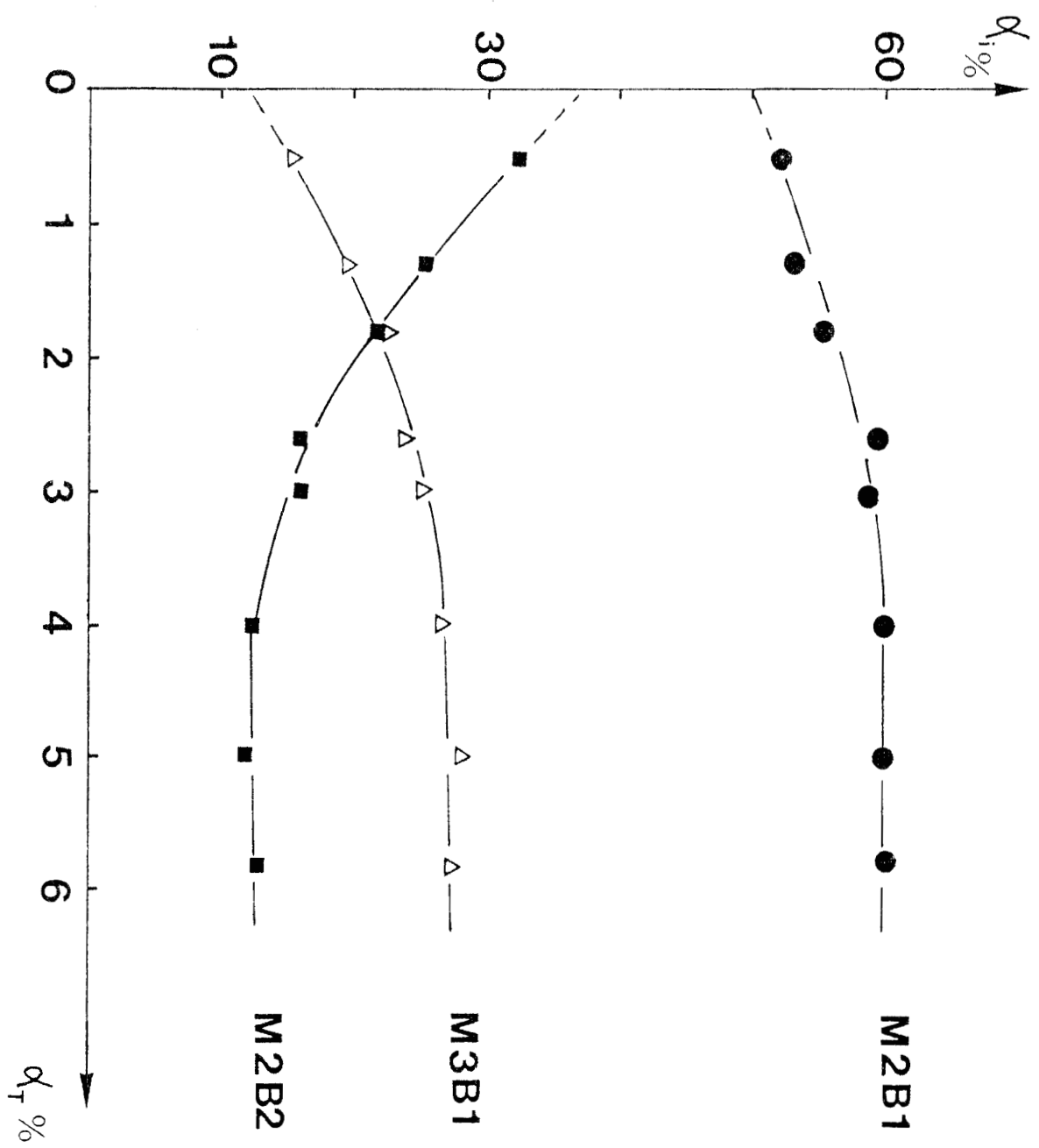


Figure III.16 : Hydrogénation de l'isoprène sur les composés Cu-Th-0.

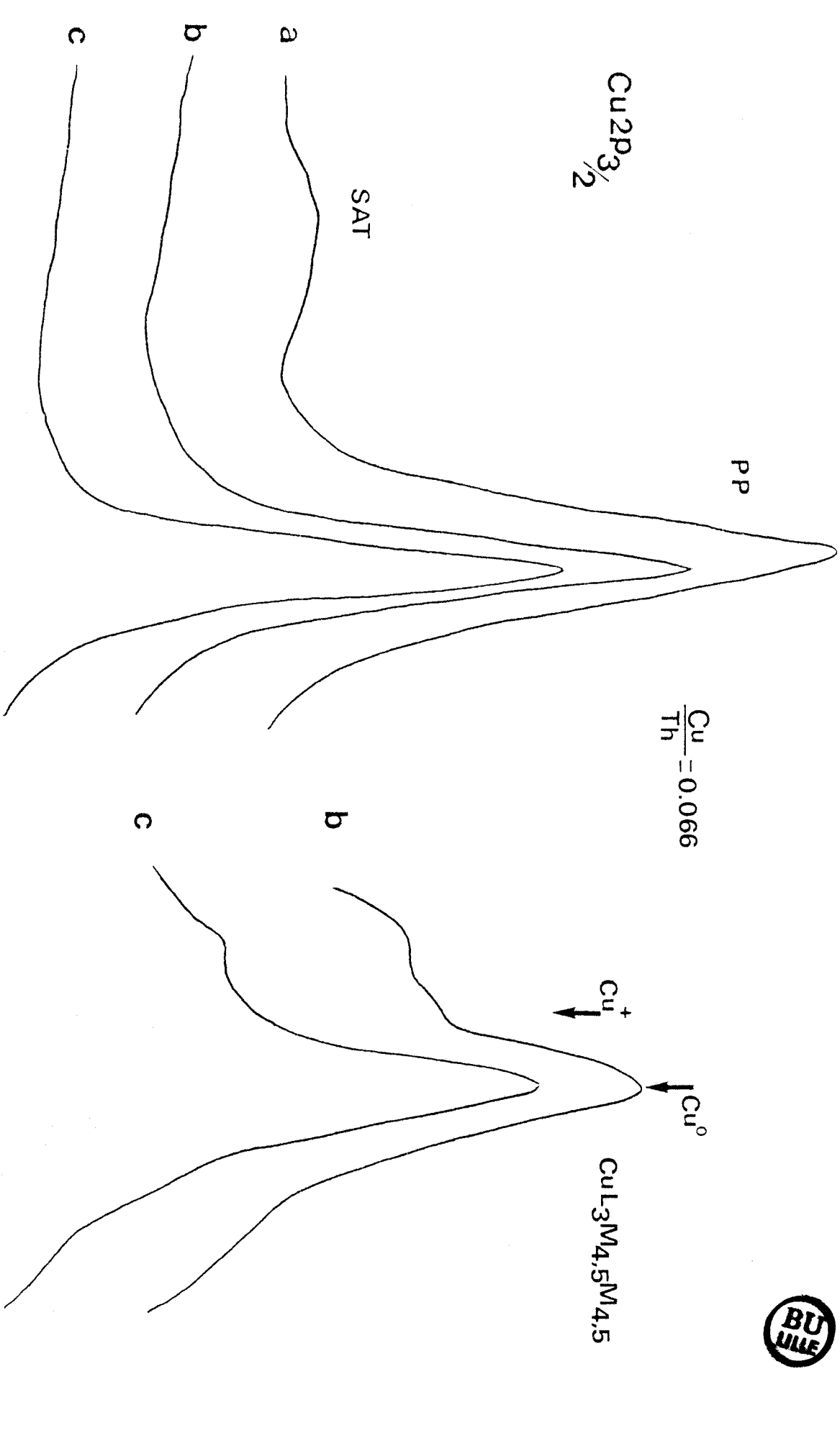


Figure III.18 : Variation du niveau $\text{Cu} 2\text{P}_{3/2}$ du composé $\frac{\text{Cu}}{\text{Th}} = 0,066$ en fonction des traitements réducteurs sous H_2 .

Figure III.19 : Spectres Auger $\text{Cu} L_{3,4,5} M_{4,5}$ du même composé.

(a) : composé non traité

(b et c) : après traitements à 250 et 300° C.

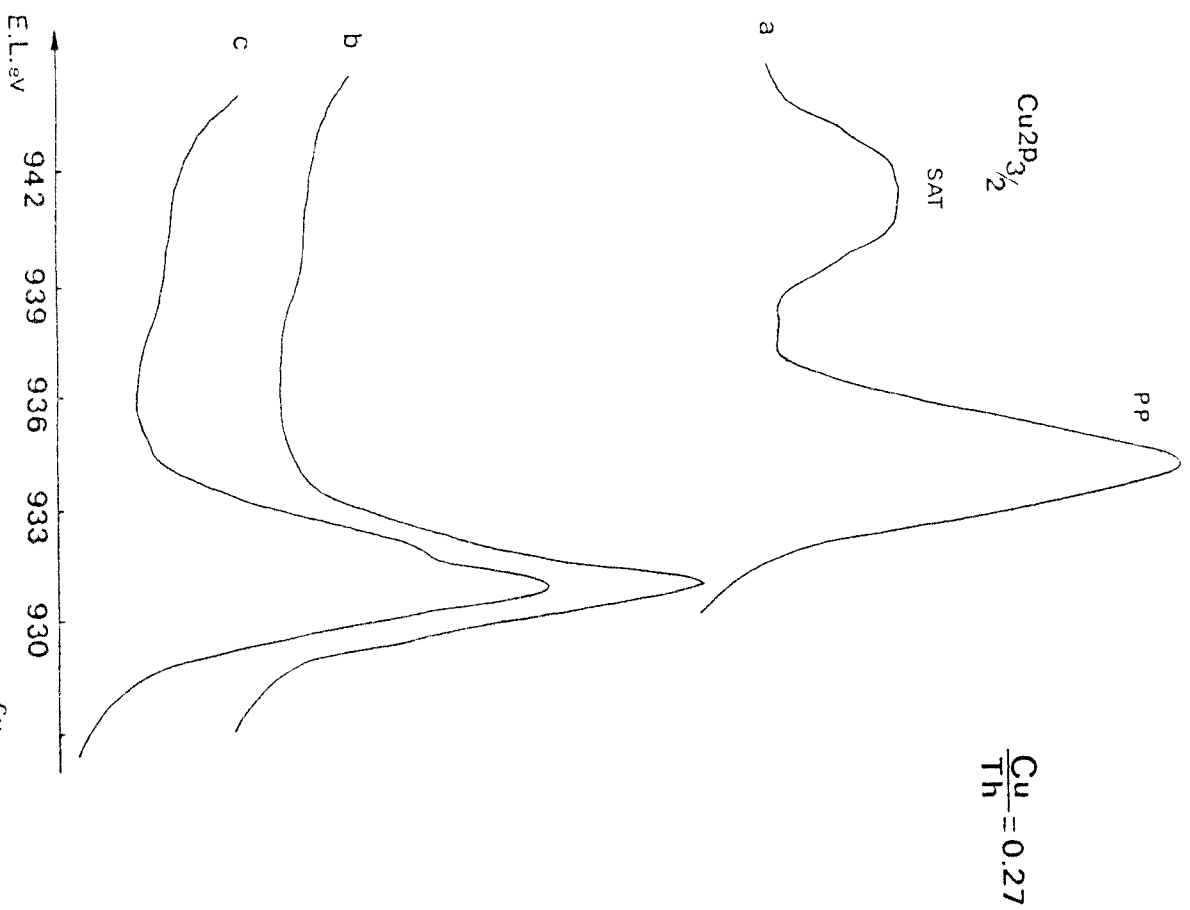


Figure III.20 : Variation du niveau $\text{Cu}2\text{P}_{3/2}$ du composé $\frac{\text{Cu}}{\text{Th}} = 0,27$ en fonction des traitements réducteurs sous H_2 .

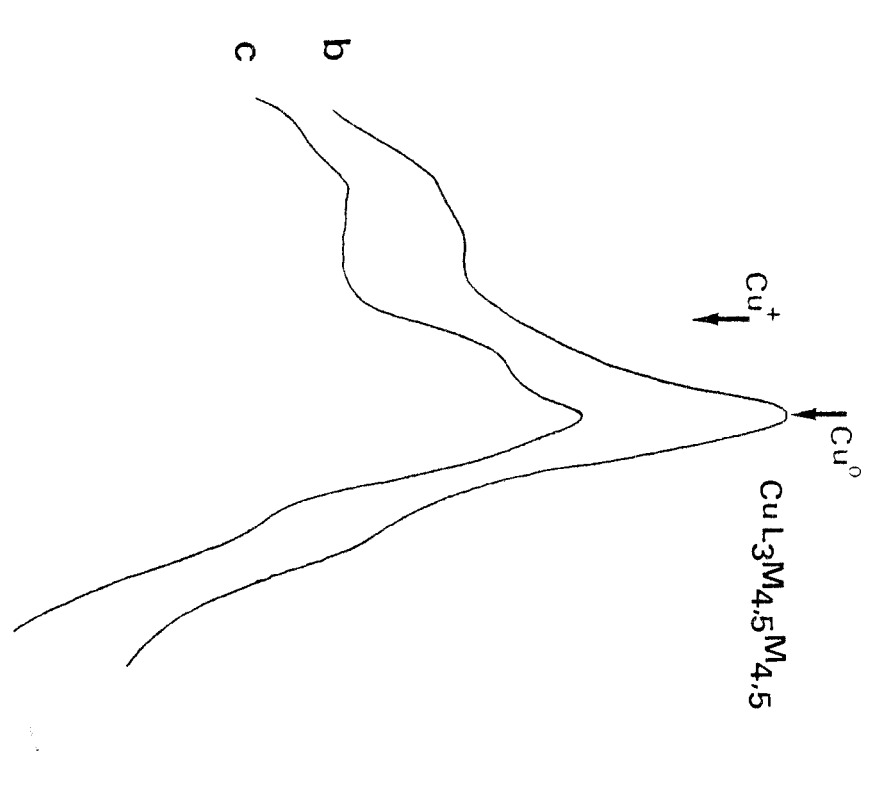


Figure III.21 : Spectres Auger $\text{CuL}_3\text{M}_{4,5}\text{M}_{4,5}$ du même composé.

(a) : composé non traité
(b et c) : après traitements à 250 et 300° C

ble les deux espèces de cuivre réduit : l'une correspondant à l'espèce cuivre présente à des faibles teneurs (Cu_x), l'autre à celle provenant de la réduction de l'oxyde cuivrique. L'activité de cet échantillon, identique à celle du solide de rapport $\text{Cu/Th} = 0,092$ doit donc être attribuée aux espèces cuivre réduites (Cu_x). Cette hypothèse est renforcée par le fait que la saturation en Cu_x est atteinte pour des rapports $\text{Cu/Th} \sim 0,1$ auxquels devrait correspondre l'activité la plus importante. La forme sous laquelle le cuivre agit sera discutée ci-dessous ; le cuivre se trouve en effet dans les solides à l'état de Cu^0 et Cu^+ .

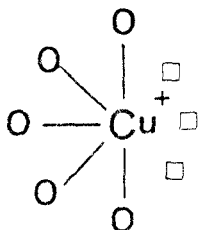
Dans le cas de chromite cuivreux CuCrO_2 , des tests catalytiques d'hydrogénation de diènes ont permis de déterminer la température à partir de laquelle le catalyseur est actif ; celle-ci est élevée : 220°C . Ces réactions ont été effectuées après réduction du solide à 200°C sous hydrogène. L'analyse thermogravimétrique du chromite cuivreux sous hydrogène montre que cette température correspond à la réduction du solide avec formation du cuivre métal. Ceci nous permet d'attribuer l'activité catalytique à 220°C au cuivre métallique. Or, pour les composés Cu-Th-O , les réactions catalytiques ont été réalisées à des températures inférieures ($\sim 100^\circ\text{C}$) et l'activité par conséquent ne peut être liée aux espèces cuivre métallique.

D'autres explications permettent de mettre en évidence le rôle de cuivre monovalent dans l'activité catalytique ; en effet, la quantité de cuivre métal est plus importante pour l'échantillon $\text{Cu/Th} = 0,27$ que pour celui de rapport $\text{Cu/Th} = 0,092$; or, l'activité est quasiment la même et celle-ci devrait correspondre aux espèces cuivre monovalent. A cela il faut ajouter que l'activité est nulle pour les solides à très faibles teneur en cuivre et une faible activité apparaît pour $\text{Cu/Th} \sim 0,066$, celle-ci augmente considérablement pour des rapports $\text{Cu/Th} \sim 0,1$. Ce comportement peut être expliqué par le fait que l'activité catalytique n'est pas liée au cuivre métallique. L'analyse S.P.X. a permis de détecter le cuivre métallique même pour l'échantillon à très faibles teneurs ($\text{Cu/Th} = 0,04$).

On peut donc conclure que l'activité est liée aux espèces cuivre monovalent, en quantités très faibles pour des rapports atomiques $\text{Cu/Th} < 0,066$, leurs concentrations deviennent importantes pour $0,083 \leq \text{Cu/Th} \leq 0,092$. Ces ions Cu^+ résultent de la réduction "in situ" des ions Cu^{2+} en environnement octa-coordiné. Ils restent intégrés au réseau cristallin dans le même environnement d'ions O^{2-} et OH^- .

Dans le cas où ces solides sont considérés comme des réservoirs d'hydrogène, le même mécanisme d'hydrogénation proposé pour les systèmes précédents Cu-Cr-O et Cu-Al-O pourrait donc être appliqué aux composés Cu-Th-O, bien que le cuivre ne soit pas dans le même environnement. Des études futures permettraient de répondre à cette question et de renseigner sur la capacité de stockage d'hydrogène par ces solides.

Toutefois, la chimisorption de diène sur le site catalytique nécessite un certain nombre d'insaturation et la géométrie d'un tel site peut être décrite par :



V - CONCLUSION -

Tous les catalyseurs que nous avons étudiés sont à considérer comme des systèmes biphasiques constitués de cuivre métallique supporté sur différentes phases oxydes.

Dans le cas des composés Cu-Cr-O et Cu-Al-O, nous avons pu montrer que la phase active est constituée non pas de cristallites de cuivre métal, mais plutôt par la surface de la matrice oxyde ; le site catalytique peut alors être décrit par l'association d'un ion Cu^+ en site octaédrique et d'une espèce H^- . De plus, un mécanisme réactionnel a été proposé.

Pour les composés Cu-Th-O, l'activité est également liée aux espèces cuivre monovalent ; celles-ci résultent de la réduction des espèces cuivriques, localisées en position substitutionnelle du thorium dans le réseau de la thorine. Une modélisation du site catalytique dans l'hydrogénation de diènes a été décrite par analogie aux systèmes précédents : il s'agit d'un cuivre monovalent octa-coordiné, possédant trois insaturations de coordination.

Dans le cadre de catalyseurs supportés, TEICHNER a interprété l'activité des catalyseurs à base de cuivre par des atomes superficiels en interaction particulière avec le support (14,19,20). Cette interprétation n'est pas totalement incompatible avec nos résultats, à la différence près que les atomes particuliers sont des ions Cu^+ dans des environnements bien spécifiques.

CHAPITRE IV

--00000000--

REACTION CO + H₂

REACTION $\text{CO} + \text{H}_2$

--0000000--

I. INTRODUCTION

La réduction catalytique du monoxyde de carbone par l'hydrogène peut conduire à la formation de divers composés (21) :

- La méthanolation,
- La méthanation,
- Les synthèses Fischer-Tropsch (F.T.) qui conduisent à des mélanges d'hydrocarbures (oléfines - paraffines) et/ou de composés oxygénés,
- L'isosynthèse qui, réalisée sous très haute pression et à des températures élevées, donne des hydrocarbures saturés branchés, des oléfines et des aromatiques.

Les figures IV.1 et IV.2 résument les produits obtenus en synthèse CO/H_2 suivant les catalyseurs et les conditions opératoires. On peut remarquer que la synthèse du méthanol est réalisée :

- Sous haute pression : 300-400 atm./325-375° C sur un catalyseur $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$; le procédé a été industrialisé dès 1921 par B.A.S.F.
- Sous basse pression : 50-100 atm./230-270° C sur des catalyseurs à base de cuivre, de zinc et d'aluminium ou de chrome, industrialisé en 1968 par I.C.I.

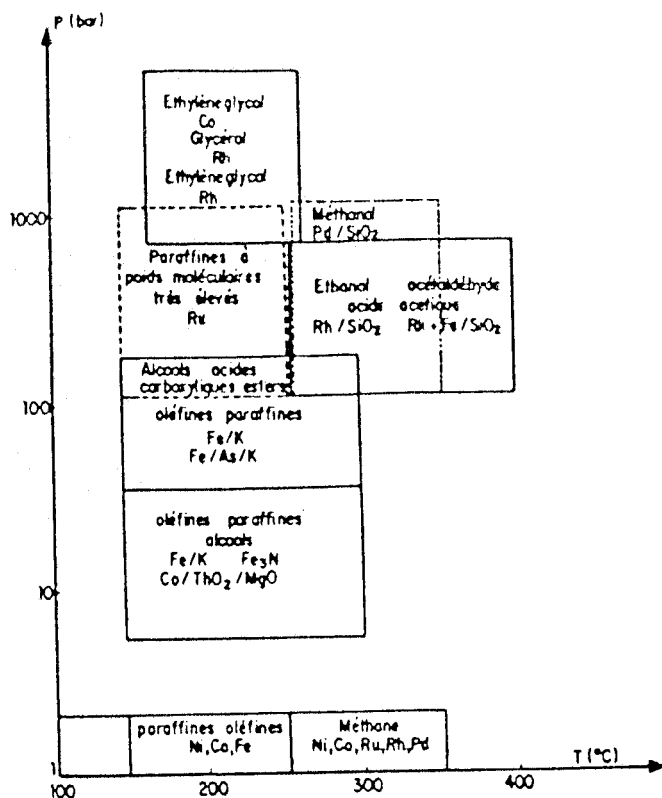


Figure IV.1 : Produits obtenus sur métaux de transition en synthèse CO/H₂.

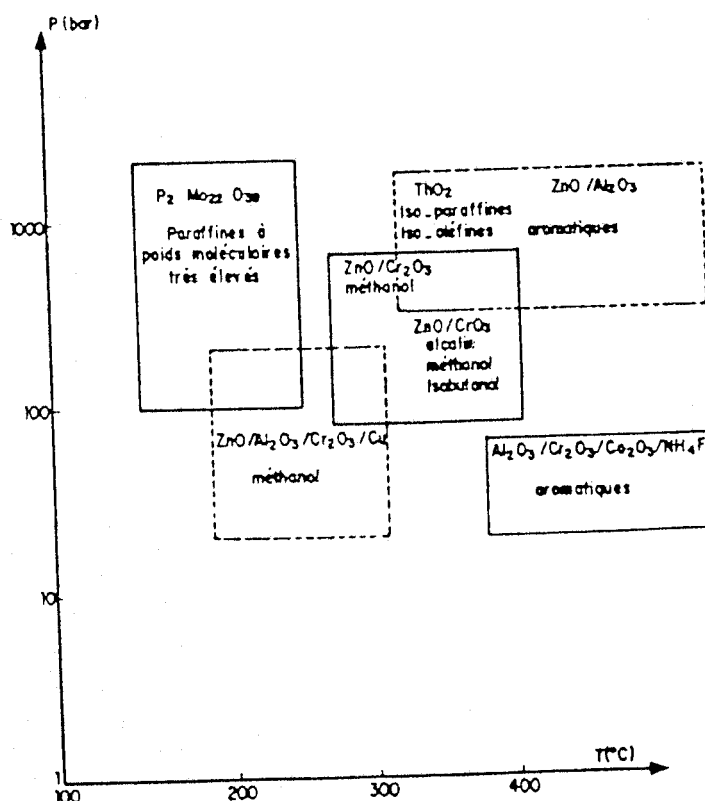


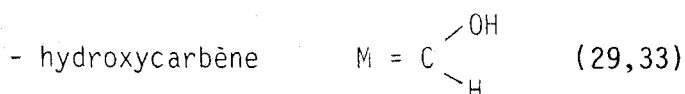
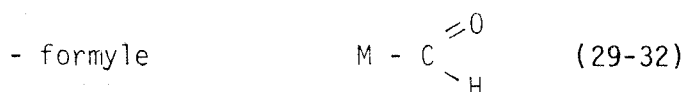
Figure IV.2 : Produits obtenus sur phases oxydes en synthèse CO/H₂.

L'emploi de ces températures élevées est justifié par une activité très moyenne de ces catalyseurs, notamment de ceux ne contenant pas le cuivre ; ce dernier apparaît donc comme un excellent promoteur des systèmes $\text{ZnO/Cr}_2\text{O}_3$ et $\text{ZnO/Al}_2\text{O}_3$ pour la synthèse du méthanol. De plus ces catalyseurs ne sont pas parfaitement sélectifs et des sous-produits comme le diméthyléther et le formiate de méthyle peuvent exister.

La réaction simple en apparence,



a fait l'objet de nombreuses revues en catalyse hétérogène (22-28) mais son mécanisme n'est pas encore bien compris. La grande majorité des mécanismes de surface fait intervenir des espèces intermédiaires de types :



qui ont pu être caractérisées en chimie organométallique.

Une autre question se pose au niveau de l'élément actif dans la synthèse du méthanol ; le cuivre monovalent a souvent été invoqué comme site actif de base (39-50), alors que certains auteurs attribuent l'activité au cuivre métallique (51-54).

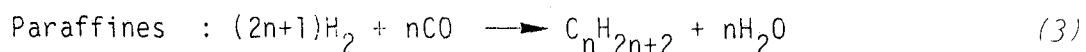
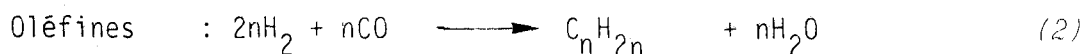
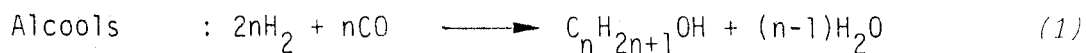
Ce chapitre porte donc sur l'étude de nos solides dans la réaction $\text{CO} + \text{H}_2$ afin de tenter de définir le site actif et de proposer un mécanisme réactionnel pour la synthèse du méthanol.

II. CONSIDÉRATIONS THERMODYNAMIQUES

Nous venons de voir que les alcools et les hydrocarbures peuvent

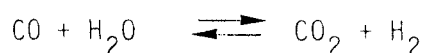
être obtenus par hydrogénation de monoxyde de carbone, donnant soit du gaz carbonique ou plus généralement de l'eau comme sous-produits de la réaction.

Les réactions suivantes peuvent être écrites pour représenter les différents processus (55) dans le cas où l'eau est le sous produit principal :



Des réactions secondaires peuvent se produire :

1° - Réaction de conversion du CO (Water Gaz Shift) (56,57)



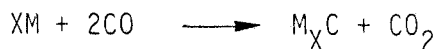
2° - Réaction de BOUDOUARD ou BELL :



3° - Dépôts de coke



4° - Formation de carbure



Pour les réactions (1,2,3), nous pouvons déduire les énergies libres standard de formation en fonction de la température (55) :

$$\Delta G_1^\circ = 38,386 n + 11,098 + \left(\frac{5,982 n - 0,144}{100} \right) T \quad \text{Kcal/mole}$$

$$\Delta G_2^\circ = \Delta G_1^\circ + 6,547 - 3,29 \cdot 10^{-2} \quad \text{Kcal/mole}$$

$$\Delta G_2^\circ = \Delta G_1^\circ + 24,06 + 0,03 T \cdot 10^{-2} \quad \text{Kcal/mole}$$

De la figure IV.3, représentant l'énergie libre de formation par atome de carbone on constate que :

- La formation de tous les composés représentés est exothermique aux températures les plus basses et devient moins probable lorsqu'on élève la température.

- Il y a une diminution du nombre de molécules. Toutes les réactions sont donc favorisées par des températures basses et des pressions élevées.

- Par ordre de stabilité croissante, nous avons en fait : alcools < oléfines < paraffines. La synthèse du méthanol se trouve être la plus défavorisée sur le plan thermodynamique. Partant d'un mélange $H_2/CO = 1$ TILLEMETZ (58) calcule que pour une pression de 1 atm., les principaux produits devraient être : CH_4 , CO_2 et graphite.

D'autres considérations thermodynamiques (59) montrent que dans les conditions usuelles F.T. ($225 < T(^{\circ}C) < 480$) et ($1 < P(atm) < 200-300$) :

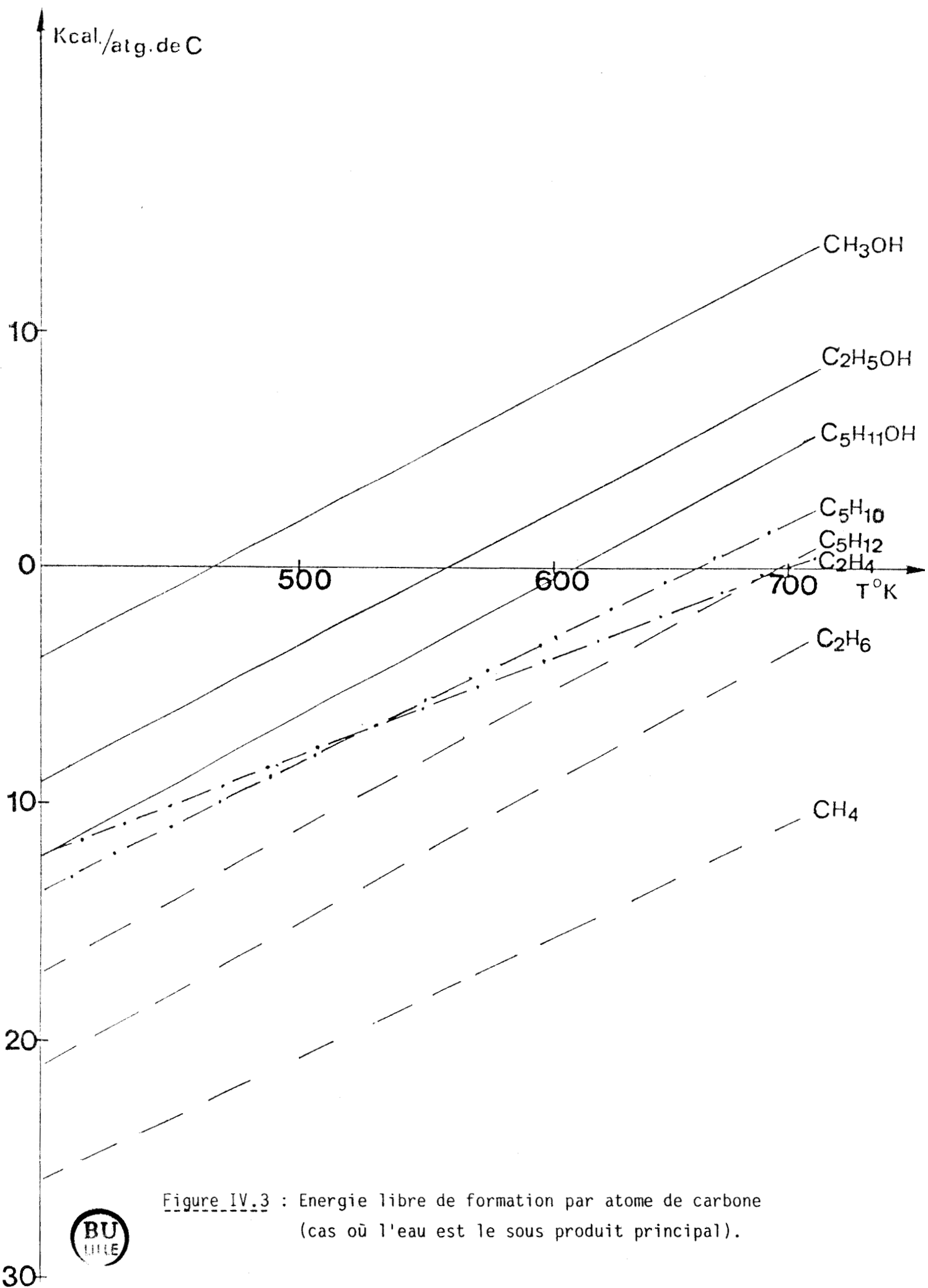
- * Les paraffines ne sont pas des produits primaires de la réaction, méthane excepté.

- * Les oléfines et les alcools sont des produits primaires, se formant de manière compétitive ou parallèle.

- * Les alcools ne sont favorisés par rapport aux oléfines qu'à basse température ($100^{\circ}C - 150^{\circ}C$) ou vers ($300 - 350^{\circ}C$) sous haute pression ($> 150 \text{ Atm.}$); leur formation est purement cinétique. Par contre vers $300^{\circ}C$ ($50 - 150 \text{ atm.}$), les alcools coexistent avec des oléfines de même nombre de carbone à l'équilibre thermodynamique.

III. S Y S T E M E S Cu-Cr-O

Les tests catalytiques ont été effectués à pression atmosphérique. La description du dispositif expérimental et des conditions d'analyses sont données en annexe VI.



III.1. ACTIVITE ET DISTRIBUTION DES PRODUITS

Les catalyseurs ont été réduits à 150° C sous hydrogène et les réactions catalytiques ont été faites sous mélange $H_2/CO = 2$ à 250° C.

Sur les figures IV.4. A,B,C, nous avons représenté la conversion en chacun des produits en fonction du temps sous flux de gaz de synthèse. On constate que les catalyseurs Cu/Cr évoluent de la même façon :

- Il y a une augmentation de la conversion en méthanol, diméthyléther et hydrocarbure pour atteindre un état stationnaire.

- Il y a une diminution de la conversion en dioxyde de carbone qui évolue aussi vers un état stationnaire.

- Tous les produits de la réaction sont primaires excepté le diméthyl-éther qui peut provenir d'une déshydratation du méthanol.

Quant aux hydrocarbures formés, il s'agit de méthane en grande proportion avec des traces d'éthane et de propane.

D'après la figure IV.5 où nous avons représenté la conversion en (MeOH+DME) en fonction du temps, on peut constater qu'à l'état stationnaire le catalyseur Cu/Cr = 1 est le plus actif. Il faut signaler que les taux de transformation sont faibles (< 3 %).

III.2. INFLUENCE DES PARAMETRES OPERATOIRES

Dans un article de synthèse, SCHULZ résume les tendances caractéristiques des synthèses CO/H_2 sur un catalyseur à base de fer ou de cobalt (60). Ses conclusions sont rassemblées dans le tableau IV.1 où figure l'influence des différents paramètres opératoires.

Dans le cas des composés Cu-Cr-O, nous avons étudié l'effet de la température et de la vitesse spatiale ($V.V.H$ en h^{-1}) du mélange réactionnel H_2/CO sur la sélectivité des produits pour le catalyseur de rapport Cu/Cr = 1.

a) L'influence de la température du mélange (H_2/CO) est illustrée par la figure IV.6.

Les conditions opératoires sont les suivantes : catalyseur pré-traité à 150° C sous H_2 - $H_2/CO = 2$ et $V.V.H. = 850 h^{-1}$. On constate qu'à l'accroissement de température correspond une diminution de sélectivité

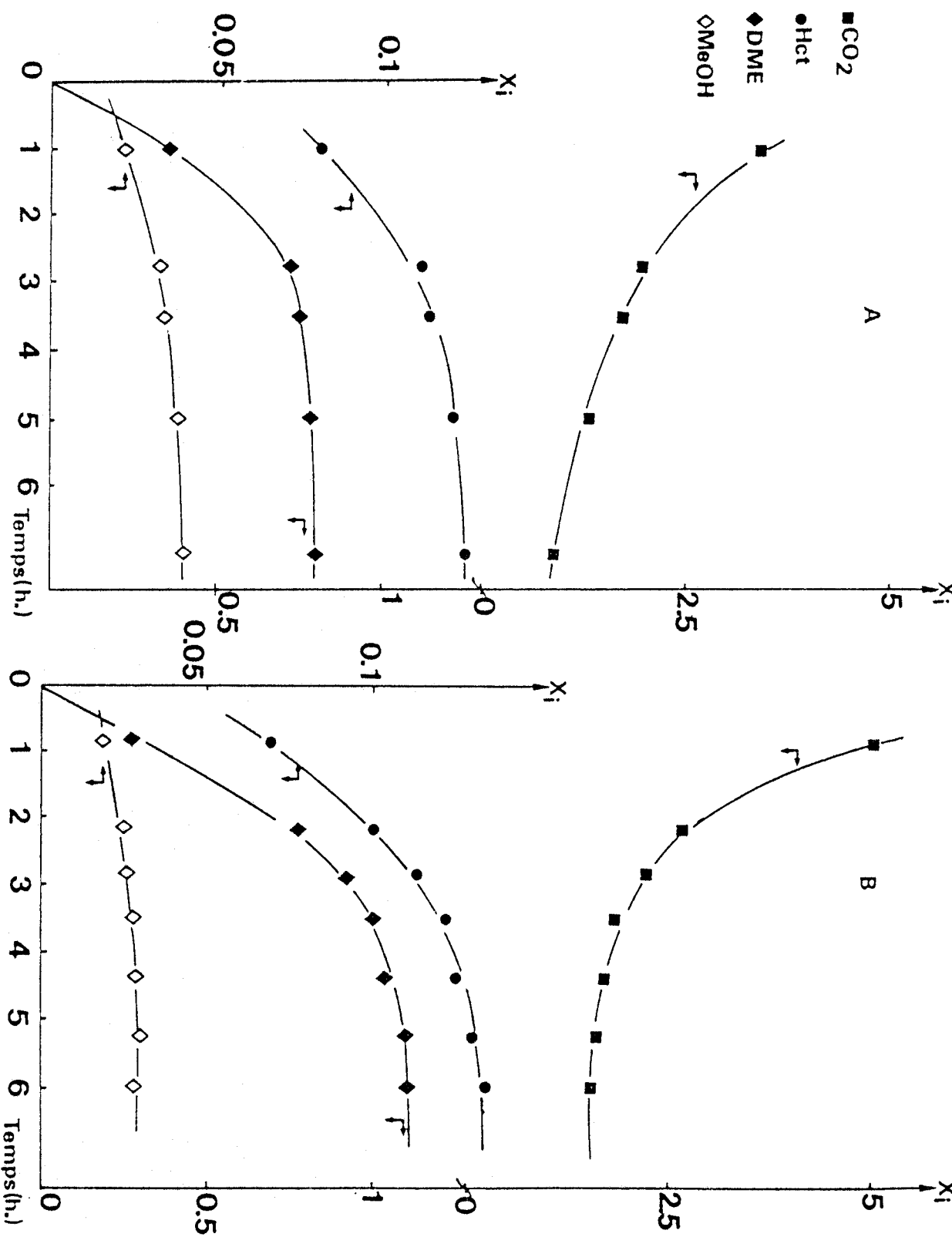


Figure IV.4 : Evolution des conversions avec le temps pour les composés de rapports :

A) $\frac{Cu}{Cr} = 0,5$

B) $\frac{Cu}{Cr} = 1$

■ CO₂
 ● Hct
 ◆ DME
 ◇ MeOH

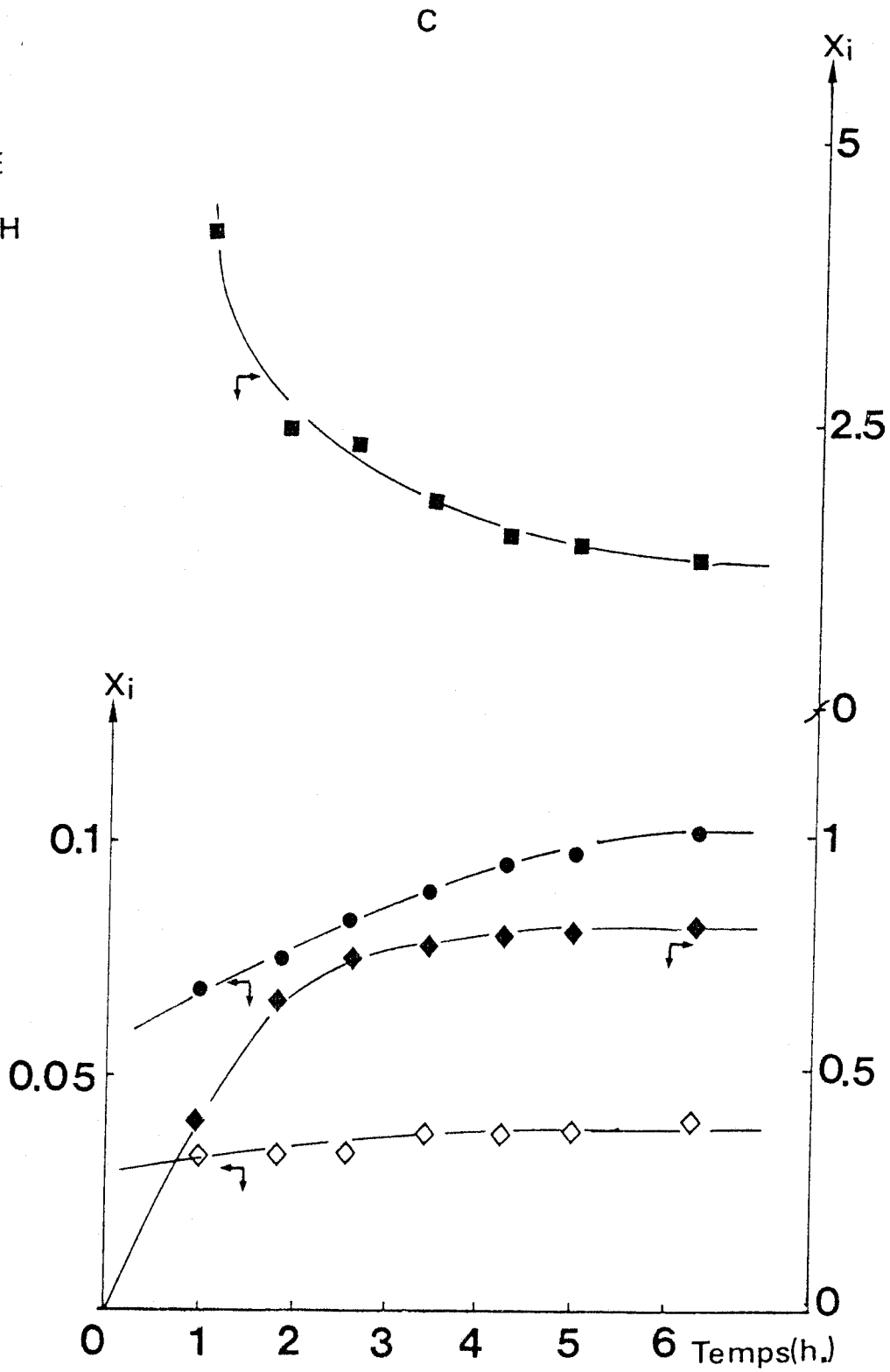


Figure IV.4C : Evolution des conversions avec le temps
 pour le composé de rapport $\frac{Cu}{Cr} = 1,4$.

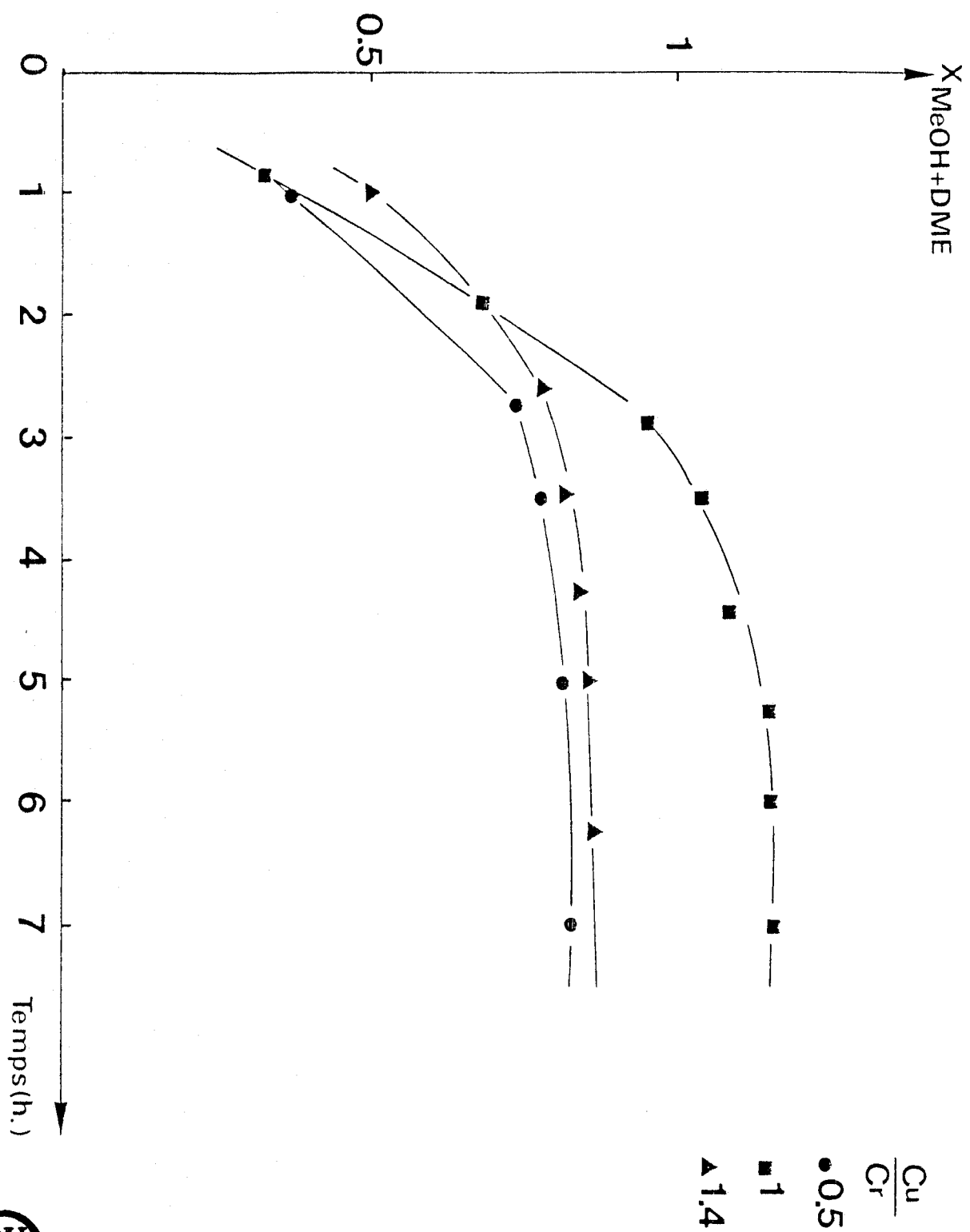


Figure IV.5 : Evolution de la conversion en (MeOH+DME) avec le temps.

Paramètres	Longueur de chaîne	Taux de ramification	Sélectivité oléfines	Sélectivité alcools	Dépôt de "carbure"	Sélectivité en méthane
Température	<	>	≈	<	>	>
Pression	>	<	≈	>	≈	≈
H ₂ /CO	<	>	<	<	<	>
Conversion	≈	≈	<	<	>	>
Vitesse spatiale	≈	≈	>	>	≈	<
Dopage alcalin	>	<	>	>	>	<

> = accroissement avec l'accroissement du paramètre

< = diminution avec l'accroissement du paramètre

≈ = relation complexe

Tableau IV.1 : Influence des paramètres réactionnels sur la sélectivité en synthèse Fischer-Tropsch sur catalyseurs à base de fer.



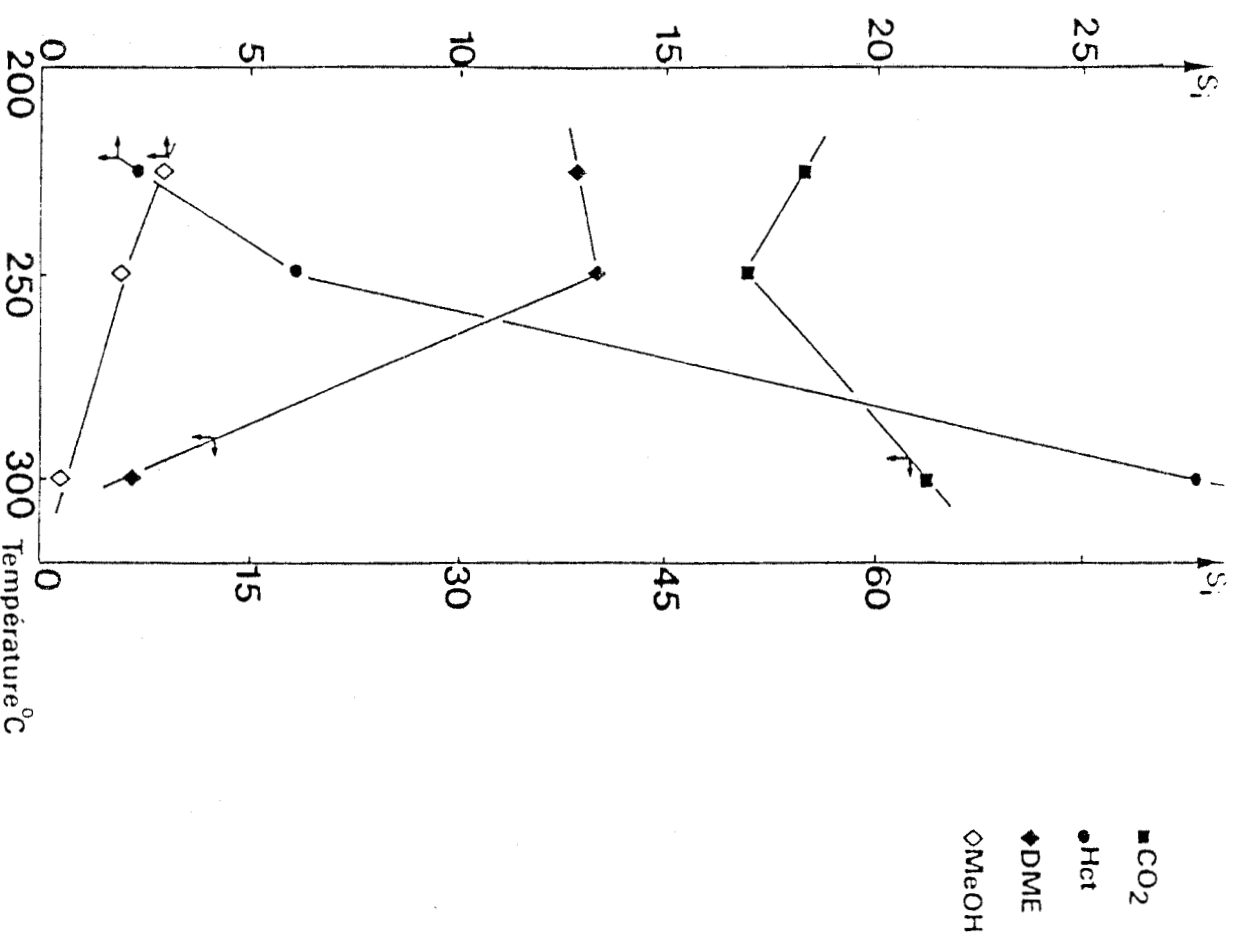


Figure IV.6 : Evolution des conversions avec la température du mélange H_2/CO .

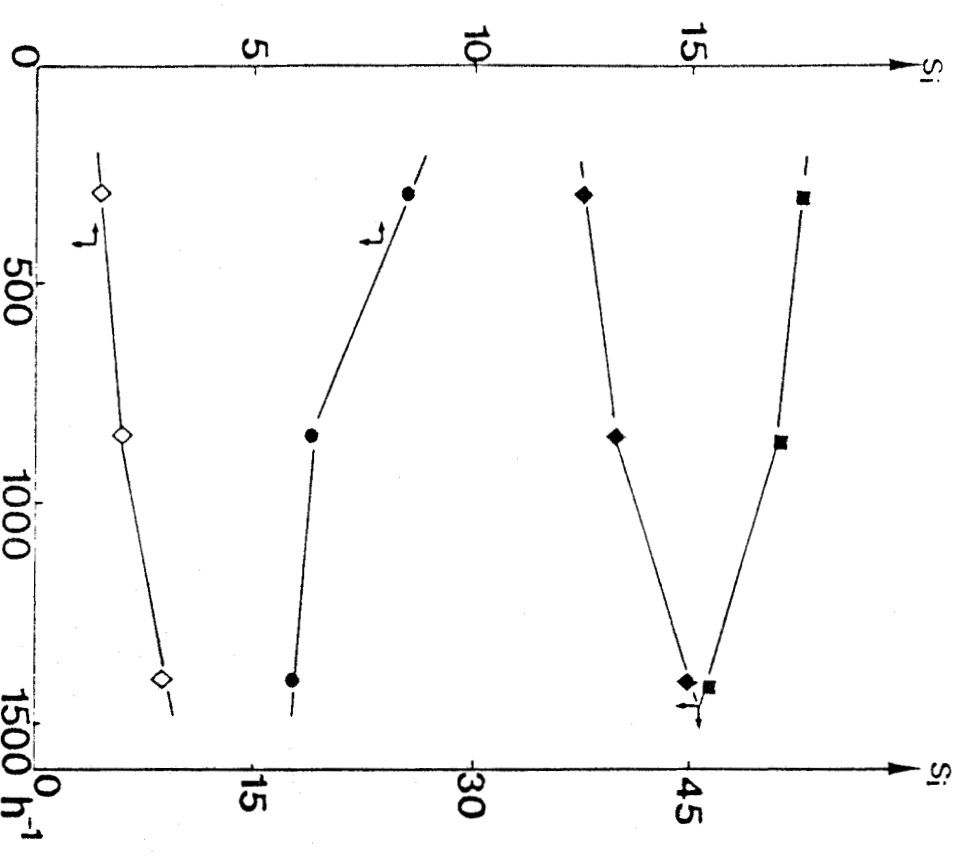


Figure IV.7 : Evolution des conversions avec la vitesse spatiale du mélange H_2/CO .

de la production (MeOH+DME) au profil des autres produits. Il apparaît d'autre part que la sélectivité en méthane augmente considérablement.

b) L'influence de la vitesse spatiale (V.V.H. en h^{-1}) sur la sélectivité des produits est illustrée par la figure IV.7. Les conditions opératoires sont les suivantes : catalyseur prétraité à $150^{\circ} C$ sous H_2 : $H_2/CO = 2$ à $250^{\circ} C$. On constate que la sélectivité en (MeOH+DME) augmente pour des temps de contact faibles par contre la production de méthane varie dans le même sens que le temps du contact.

Il semble donc que pour privilégier la formation du (MeOH+DME) par rapport aux hydrocarbures, on ait plus intérêt à travailler à des basses températures avec des vitesses spatiales importantes (résultat en bon accord avec celui de SCHULZ (tableau IV.1)).

IV. DISTRIBUTION DES PRODUITS POUR LES DIFFERENTS CATALYSEURS

Dans le tableau IV.2 est reportée la sélectivité des produits à l'état stationnaire pour les composés Cu-Cr-O (Cu/Cr = 1), Cu-Al-O (Cu/Al = 0,5) et Cu-Th-O (Cu/Th = 0,092)

Les conditions opératoires sont les suivantes :

$P = 1 \text{ atm.}$ - $H_2/CO = 2$ à $250^{\circ} C$ et $V.V.H. = 850 \text{ h}^{-1}$

il faut ajouter que ces solides ont été préréduits sous flux d'hydrogène et la température de réduction est différente suivant la nature du solide.

La présence des espèces Cu^{+} et Cu° a été mise en évidence pour chaque système après chaque température de réduction.

On peut constater :

- que le système Cu-Th-O est le plus sélectif en méthanol, mais malheureusement il se forme du dioxyde de carbone en grande quantité.

- que dans le cas des composés Cu-Cr-O, la formation du dioxyde de carbone est moins importante. On obtient autant de produits hydrogénés que de CO_2 : la quasi-totalité du méthanol formé se déshydrate pour produire le diméthyléther.

- que l'aluminate cuivrique est aussi sélectif en méthanol qu'en méthane.

Composé	Température de prétraitement sous H_2 /° C	Sélectivités %				
		CH_3OH	CH_4	HCC_2^+	DME	CO
Cu-Cr-0	150	2	6	traces	41	51
Cu-Al-0	300	6	5	4	10	75
Cu-Th-0	250	5	2	traces	2	91

Tableau IV.2 : Sélectivités des produits pour les composés
Cu-Cr-0, Cu-Al-0 et Cu-Th-0.

Il faut remarquer que le taux de dioxyde de carbone est élevé pour tous les systèmes ; celui-ci peut correspondre à la réaction de conversion du monoxyde de carbone ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) d'une part et à la réaction de BOUDOUARD ($2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$) d'autre part.

D'ailleurs, après traitement sous mélange réactionnel H_2/CO l'étude S.P.X. a montré la formation d'un dépôt de carbone à la surface du catalyseur.

V. CORRELATION ACTIVITE - STRUCTURE

Dans le cas des composés Cu-Cr-O, nous avons essayé de corréler l'activité en méthanol plus le diméthyléther avec la structure des échantillons Cu/Cr = 0,5, 1 et 1,4.

Après la réaction du monoxyde de carbone et de l'hydrogène, les solides sont exposés à l'air. Grâce à la connaissance approfondie des caractéristiques de ces solides, l'analyse S.P.X. a permis de déterminer la proportion des espèces Cu^+ en site octaédrique par rapport au cuivre total ; en effet, les composés Cu-Cr-O contiennent des espèces cuivriques en site tétraédrique (Cu_A^{2+}) et octaédrique (Cu_B^{2+}). Sous hydrogène, la réduction des ions Cu_A^{2+} conduit directement au cuivre métal, celle des ions Cu_B^{2+} à l'espèce Cu_B^+ . Après remise à l'air, les espèces Cu_B^+ mises en évidence à l'état réduit sont réoxydées en ions Cu_B^{2+} dans le site octaédrique ; ce qui se traduit par une augmentation de la raie satellite. Le cuivre métal peut s'oxyder à la surface en oxyde cuivreux ce qui ne modifie pas la structure satellite de la raie.

Connaissant le rapport d'intensité du pic satellite sur le pic principal, on peut en déduire la proportion d'ions Cu_B^{2+} par rapport au cuivre total : $\text{Cu}_B^{2+}/\text{Cu}_t$.

Le tableau IV.3 représente l'activité catalytique à l'état stationnaire par m^2 en méthanol plus le diméthyléther et les concentrations des espèces $\text{Cu}_B^+/\text{Cu}_t$ pour les différents catalyseurs. Une bonne proportionnalité est obtenue et il semblerait donc que les sites actifs pour la formation de méthanol plus le diméthyléther seraient des ions Cu^+ en environnement octaédrique.

Cu/Cr	Act. (MeOH+DME)/m ² (± 0,002)	Cu _B ⁺ /Cu _t ⁺) _{SPX} (± 0,02)
0,5	0,020	0,32
1	0,035	0,55
1,4	0,023	0,40

Tableau IV.3

Température de calcination/° C	Act.MeOH(mole/m ² .sec) (± 0,002)	Cu ⁺ /(Cu ^o +Cu ⁺) SPX (± 0,02)
300	0,017	0,17
350	0,020	0,21
400	0,010	0,05
500	0,007	0,04

Tableau IV.4 (réf. 44)

Ces résultats sont en parfait accord avec ceux d'APAI et coll. (44, 45) où, sur des systèmes $\text{Cu-Cr}_2\text{O}_3$, ont trouvé une corrélation entre l'activité en méthanol et la proportion de Cu^+/Cu_t , déterminée par S.P.X. En effet, la concentration en ions Cu^+ dépend de la température de calcination (tableau IV.4) et cette variation de la concentration mesurée a pu être comparée à la variation d'activité.

Bien que l'on ait obtenu une corrélation entre l'activité en méthanol plus le diméthyléther et la proportion des espèces Cu_B^+ en site octaédrique par rapport au cuivre total déterminée par S.P.X. (tableau IV.3), il faut signaler que, dans le cas présent, il s'agit de systèmes avec des concentrations en cuivre variables. Il est donc indispensable de corréler l'activité aux paramètres du solide à l'état réduit. L'étude S.P.X. et la diffraction X montrent que la structure spinelle est conservée sous mélange réactionnel H_2/CO dans le cas du solide prétraité sous hydrogène (1ère partie). La figure IV.8 montre une remarquable linéarité entre l'activité stationnaire par m^2 en méthanol plus le diméthyléther et la concentration en espèces Cu_B^+ par gramme. On confirme donc que les sites Cu_B^+ en site octaédrique sont responsables de la formation du méthanol plus le diméthyléther.

VI. MECANISME REACTIONNEL

Comme dans l'hydrogénation de diènes, nous venons de montrer que l'activité catalytique pour la formation du méthanol est liée aux espèces Cu^+ en site octaédrique.

D'après SELWOOD (61), l'obtention d'une telle activité nécessite la présence d'un certain nombre d'insaturation de coordination.

SIEGEL (8) a par ailleurs, proposé une classification où apparaît la relation entre la structure du site et la réponse que cela entraîne face à une réaction caractéristique (tableau V.5). Cette classification montre que l'adsorption du monoxyde de carbone est possible sur un site possédant au moins une insaturation de coordination. En ce qui concerne les systèmes Cu-Cr-O , Cu-Al-O et Cu-Th-O , on a montré la présence d'ions Cu^+ en environnement octaédrique pour les solides Cu-Cr-O et Cu-Al-O et en environnement octa-coordiné pour les composés Cu-Th-O , après réduction

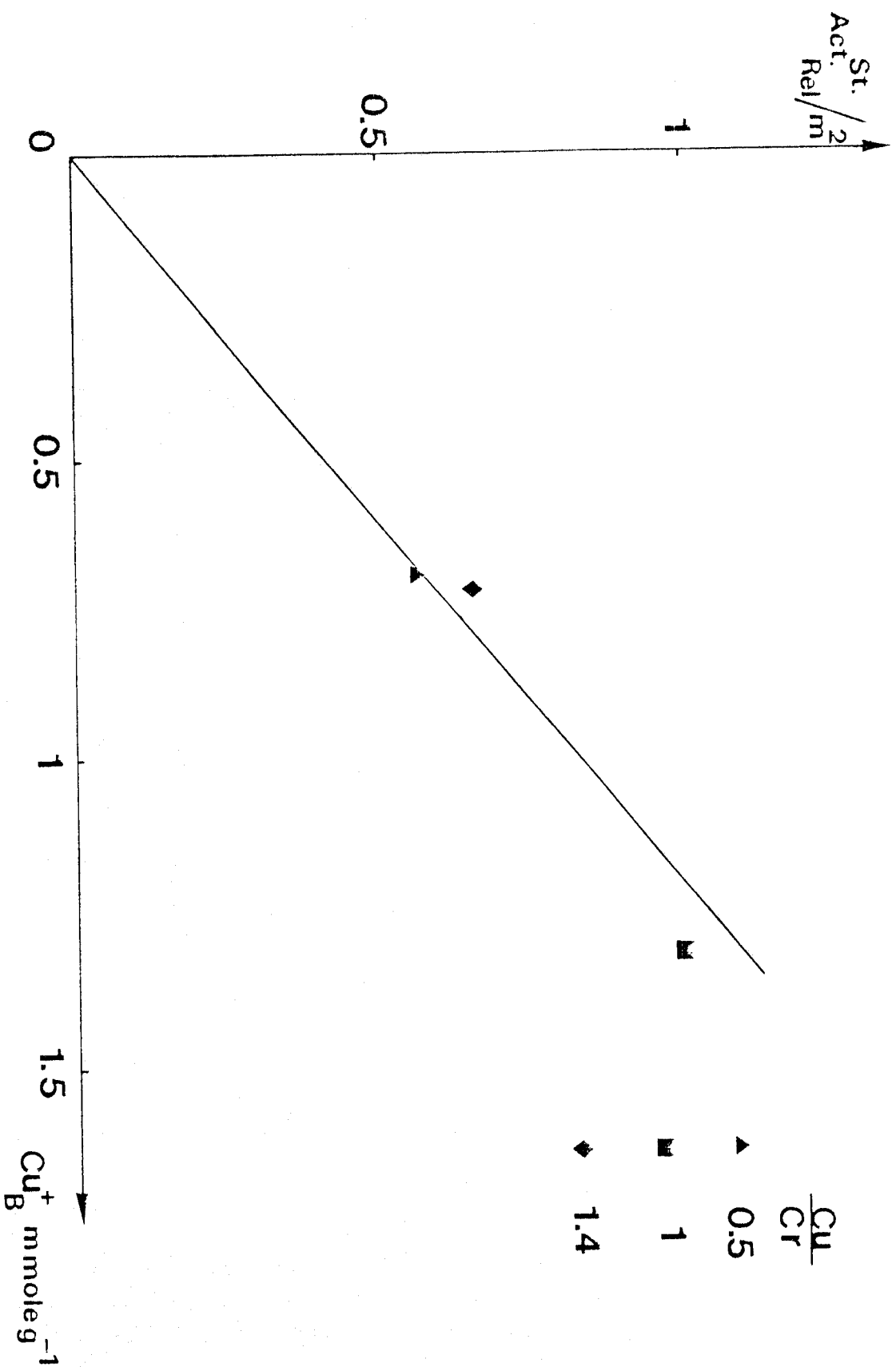


Figure IV.8 : Corrélation entre l'activité en (MeOH + DME) et la concentration des ions Cu_B^+ .

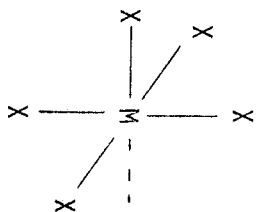
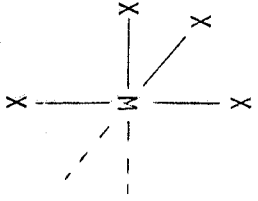
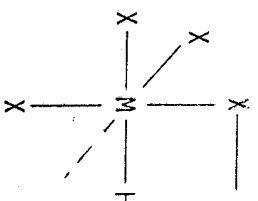
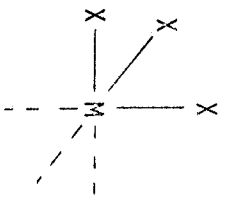
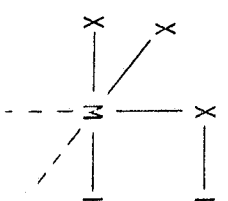
Réaction caractéristique	Désignation et représentation				
					
adsorption de CO ou C ₂ H ₄	+	+	+	+	+
adsorption de H ₂	-	+	-	+	+
échange H ₂ - D ₂	-	-	-	-	+
hydrogénation des alcènes	-	-	-	+	+
échange C ₂ H ₄ - D ₂	-	-	-	+	+
isomérisation des alcènes ou échange C ₂ H ₄ - C ₂ D ₄	-	-	+	-	+

Tableau IV.5 : Relation entre la structure des sites et leurs réponses aux réactions caractéristiques.

sous hydrogène. Dans le cas des composés spinelles et dans les conditions de température pour la mesure d'activité, le monoxyde de carbone s'adsorbe lorsque le cuivre est présent à l'état réduit (Cu^0 , Cu^+) ; l'activité étant liée aux espèces cuivre monovalent, il est probable que l'adsorption se fait sur les sites Cu^+ . Le schéma IV.1 illustre le mécanisme proposé pour la synthèse du méthanol ; celui-ci implique la fixation d'un hydrure sur le monoxyde de carbone et il comporte les étapes suivantes :

1° - Réduction sous H_2 : un hydrogène est associé à un ion Cu_B^+ en site octaédrique, l'autre à l'oxygène du réseau.

2° - Adsorption de CO : celle-ci peut se faire de différentes façons (voies A, B et C).

3° - Hydrogénation des intermédiaires aboutissant :

- . voie A vers les espèces méthoxy ($-\text{OCH}_3$)
- . voie B vers les espèces hydroxyméthyle ($-\text{CH}_2\text{OH}$)
- . voie C vers les espèces formyle ($-\text{CHO}$)

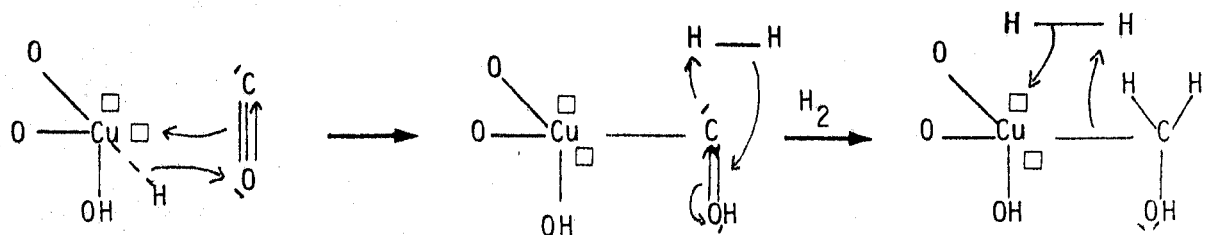
4° - Désorption du méthanol et régénération du site initial après hydrogénation.

Ainsi l'adsorption du monoxyde de carbone se fait sans cassure de la liaison C-O :

- La voie A entraîne une évolution vers les espèces méthoxy, ceci en accord avec le mécanisme de SAPIENZA (62) ; cette espèce a été caractérisée par infra-rouge sur l'oxyde de zinc (63).

- La voie B conduit à des groupements hydroxyméthyle ; de tels groupements ont été synthétisés dans des composés organométalliques, mais il apparaît que leur réduction conduit aux groupements méthyle (34-36), précurseurs de la formation du méthane.

- La voie C, mettant en évidence les espèces formyle comme intermédiaire pour la synthèse du méthanol, a été proposée par KLIER (27) et BOWKER (64). Ce dernier avait signalé que sur un catalyseur ICI, un mécanisme passant par le formyle existait en plus du mécanisme faisant intervenir un formiate ; l'espèce formyle a été également mise en évidence par DELUZARCHE et coll sur Nickel (piégeage chimique) (65) et par LAVALLEY et coll sur ZnO et Cu/ZnO (spectroscopie infra-rouge) (66,67).



(B) CO

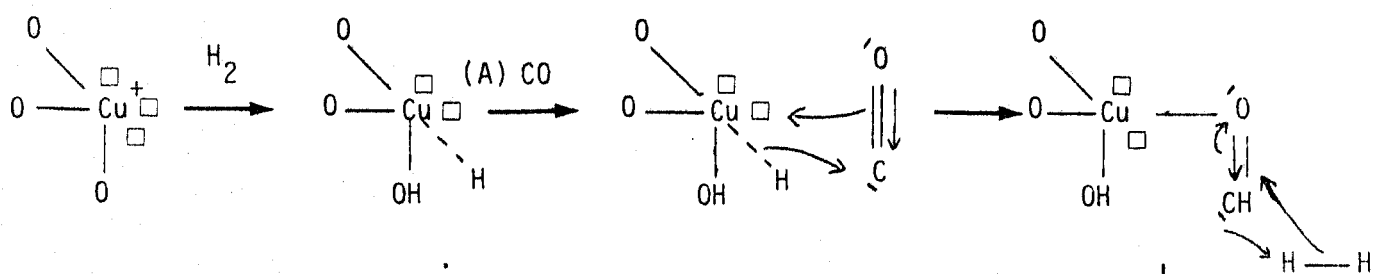
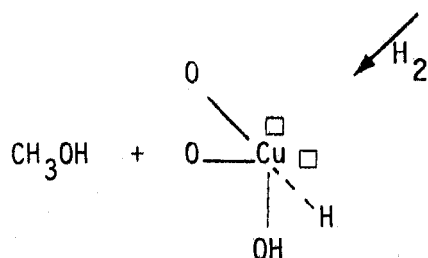
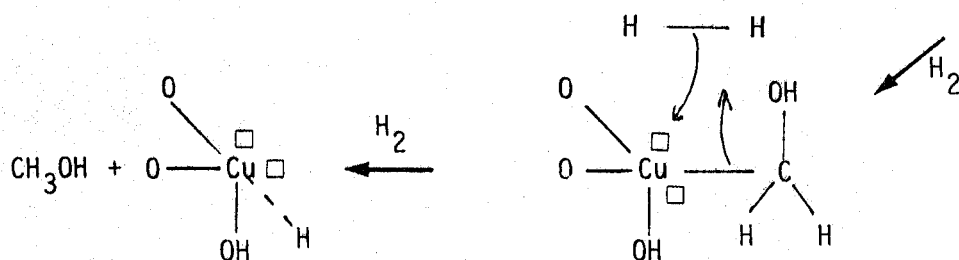
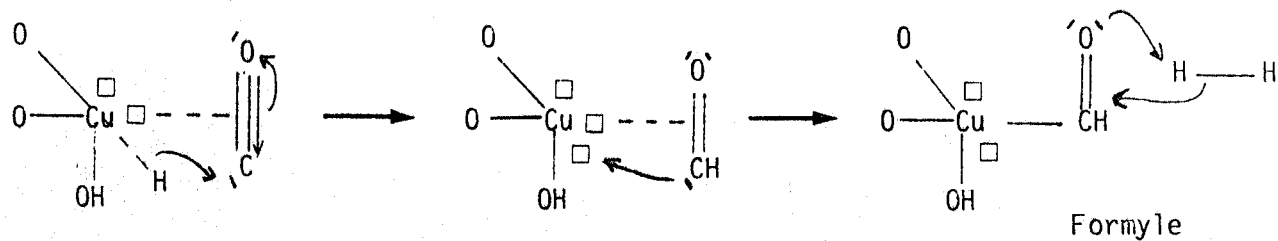
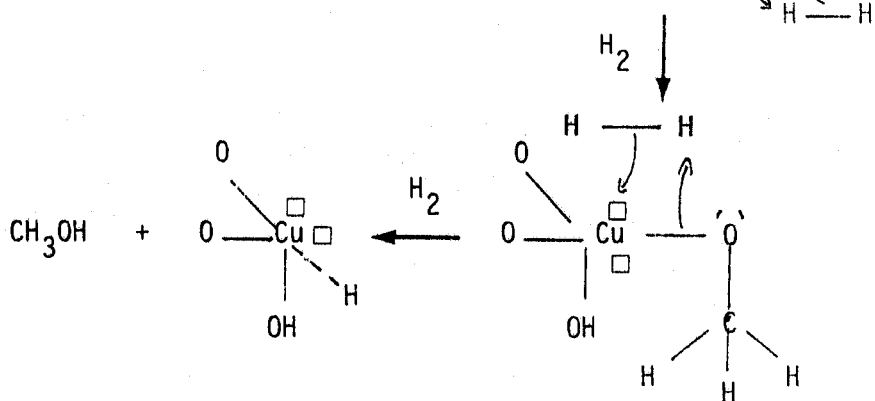


Schéma IV.1

(C) CO



VII. CONCLUSION

Dans ce chapitre, on a montré que dans le cas des composés Cu-Cr-O, le rapport Cu/Cr = 1 est le plus actif dans la conversion du monoxyde de carbone en méthanol. Cette activité est fonction des espèces Cu⁺ en site octaédrique.

Pour les autres composés Cu-Al-O et Cu-Th-O, il apparaît par analogie aux systèmes Cu-Cr-O que l'activité est liée aux espèces cuivre monovalent.

On peut alors proposer un schéma réactionnel pour la synthèse du méthanol. Des intermédiaires de types formyle, hydroxyméthyle et méthoxy ont été envisagés, l'étape initiale aboutissant à ses différents intermédiaires implique la fixation d'un hydrogène sous forme hydrure sur le monoxyde de carbone. Ainsi, il apparaît comme dans le mécanisme proposé pour l'hydrogénation de diènes la nécessité de réduire les solides avant de réaliser les tests catalytiques ; ces systèmes se comportent en effet comme des réservoirs d'hydrogène.

Dans les conditions où les réactions sont faites (P = 1 atm.), il se forme du gaz carbonique en grande quantité ; cependant, il faut remarquer que dans le cas des composés Cu-Cr-O, les produits oxygénés sont aussi importants. Une diminution du caractère acide de ces solides permettrait probablement d'augmenter la sélectivité en méthanol (68). Pour obtenir un meilleur rendement, des conditions de travail plus dures seraient certainement mieux adaptées ($50 < P(\text{atm}) < 100$) et ($230 < T(^{\circ}\text{C}) < 280$).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) R.L. BURWELL, G.L. HALLER, K.C. TAYLOR et J.F. READ
Adv. in Catalysis 20, 1 (1969).
- (2) J. HABER
"Surface Properties and Catalysis by Non-Metals" NATO - ASI, LILLE (1982).
- (3) R. BECHARA, G. WROBEL, M. DAAGE et J.P. BONNELLE
Appl. Catal. 16, 15 (1985)
- (4) L. JALOWIECKI
Thèse de Troisième Cycle, LILLE N° 1145 (1984).
- (5) L. JALOWIECKI, M. DAAGE, J.P. BONNELLE et A.H. TCHEN
Appl. Catal. 16, 1 (1985).
- (6) M. DAAGE
Thèse d'Etat, LILLE N° 573 (1983).
- (7) M. DAAGE et J.P. BONNELLE
Appl. Catal. 16, 355 (1985).
- (8) S. SIEGEL
J. Catal. 30, 139 (1973).
- (9) N.N. GREENWOOD
"Ionic Crystals Lattice Defects and non Stoichiometry" Butterworths,
LONDON (1968).
- (10) V.N. IPATIEFF, B.B. CORSON et J.D. KURBATOV
J. Phys. Chem. 44, 670 (1940).
- (11) R. HUBAUT, M. DAAGE et J.P. BONNELLE
Appl. Catal. 22, 243 (1986).
- (12) R.M. FRIEDMAN, J.F. FREEMAN et F.W. LYTTLE
J. Catal. 55, 10 (1978).

- (13) L. JALOWIECKI, G. WROBEL, M. DAAGE et J.P. BONNELLE
J. Catal. (soumis à publication).
- (14) M.B. TAGHAVI, G. PAJONK et S.J. TEICHNER
Bull. Soc. Chim. Fr. 7-8, I 285 (1978).
- (15) Y. IMIZU, K. TANABE et H. HATTORI
J. Catal. 56, 303 (1979).
- (16) a) P. CANESSON et M. BLANCHARD
J. Catal. 42, 205 (1976).
b) K. THOMKE
Proc. Int. Congr. Catal. 6th, 1976. 1, 303 (1977).
- (17) J. LAMOTTE, J.C. LAVALLEY, E. DRUET et E. FREUND
J. Chem. Soc. Faraday. Trans. I, 79, 2219 (1983).
- (18) K. TANAKA et T. OKUHARA
J. Catal. 65, 1 (1980).
- (19) G. PAJONK, M.B. TAGHAVI et S.J. TEICHNER
Bull. Soc. Chim. Fr. 5-6, 983 (1975).
- (20) M.B. TAGHAVI, G. PAJONK et S.J. TEICHNER
J. Coll. Int. Sci. 71, 451 (1979).
- (21) R.P.A. SNEEDEN
L'Actualité Chimique 1, 31 (1979).
- (22) G. NATTA
Catalysis, III, 349 (1955).
- (23) G. HENRICI-OLIVE et S. OLIVE
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15 (3), 136 (1976).
- (24) E.L. MUETTERTIES et J. STEIN
Chem. Rev. 79, 479 (1979).
- (25) H.H. KUNG
Catalysis Rev. Sci. Eng. 22 (2), 235 (1980).

- (26) C.K.ROFER-DEPOORTER
Chem. Rev. 81, 447 (1981).
- (27) K. KLIER
Adv. Catalysis 31, 243 (1982).
- (28) P. CHAUMETTE et F. HUGUES
Revue I.F.P. 40 (1), 91 (1985).
- (29) J.A. GLADYSZ
Adv. Organometallic Chem. 20, 1 (1982).
- (30) P.J. FAGAN, K.G. MOLOY et T.J. MARKS
J. Amer. Chem. Soc. 103, 6959 (1981).
- (31) B.B. WAYLAND et B.A. WOODS
J. Chem. Soc. Chem. Comm. p. 700 (1981).
- (32) B.B. WAYLAND, A. DUTTAHMED et B.A. WOODS
J. CHEM. Soc. Chem. Comm. p. 142 (1983).
- (33) W. TAM, G.Y. LIN, W.K. WONG, W.A. KIEL, V.K. WONG et J.A. GLADYSZ
J. Amer. Chem. Soc. 104, 141 (1982).
- (34) C.P. CASEY, M.A. ANDREWS et J.E. RINZ
J. Amer. Chem. Soc. 101, 741 (1979).
- (35) C.P. CASEY, M.A. ANDREWS et D.R. Mc ALISTER
J. Amer. Chem. Soc. 101, 3371 (1979).
- (36) C.P. CASEY, M.A. ANDREWS, D.R. Mc ALISTER, W.D. JONES et S.G. HARSY
J. Mol. Catal. 13, 43 (1981).
- (37) J.M. MANRIQUEZ, D.R. Mc ALESTER, R.D. SANNER et J.E. BERCAW
J. Amer. Chem. Soc. 100, 2716 (1978).
- (38) G. FACHINETTI, C. FLORIANI, A. ROSELLI et S. PUCCI
J. Chem. Soc. Chem. Comm. p. 269 (1978).

- (39) R.G. HERMAN, K. Klier, G.W. SIMMONS, B.P. BINN, J.B. BULKO et
T.P. KOBYLINSKI
J. Catal. 56, 407 (1979).
- (40) S. MEHTA, G.W. SIMMONS, K. Klier et R.G. HERMAN
J. Catal. 57, 339 (1979).
- (41) O.Yu. PRUDNIKOVA, O.V. MAKAROVA et T.M. YURIEVA
React. Kinet. Catal. Lett. 14, 413 (1980).
- (42) S.V. KETCHIK, T.P. MINYUKOVA, L.I. KUZNETSOVA, L.M. PLAYSOVA,
T.M. YURIEVA et G.K. BORESKOV
React. Kinet. Catal. Lett. 19, 345 (1982).
- (43) E. DRUET
Thèse de Docteur Ingénieur - E.N.S.P.M (1982).
- (44) G. APAI, J.R. MONNIER et M.J. HANRAHAN
J. Chem. Soc. Chem. Comm. p. 212 (1984).
- (45) J.R. MONNIER, M.J. HANRAHAN et G. APAI
J. Catal. 92, 119 (1985).
- (46) J.R. MONNIER, G. APAI et M.J. HANRAHAN
J. Catal. 88, 523 (1984).
- (47) G. APAI, J.R. MONNIER et D.R. PREUSS
J. Catal. 98, 563 (1986).
- (48) F.P. DALY
J. Catal. 89, 131 (1984).
- (49) Y. OKAMOTO, K. FUKINO, I. IMANAKA et S. TERANISHI
J. Phys. Chem. 87, 3740 (1983).
- (50) Y. OKAMOTO, K. FUKINO, T. IMANAKA et S. TERANISHI
J. Phys. Chem. 87, 3747 (1983).
- (51) W.L. MARSDEN, M.S. WAINWRIGHT et J.B. FRIEDRICH
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 19, 551 (1980).

- (52) A.J. BRIDGEWATER, M.S. WAINWRIGHT, D.J. YOUNG et J.P. ORCHARD
Appl. Catal. 7, 369 (1983).
- (53) J.B. FRIEDRICH, M.S. WAINWRIGHT et D.J. YOUNG
J. Catal. 80, 1 (1983).
- (54) T.H. FLEISCH et R.L. MIEVILLE
J. Catal. 90, 165 (1984).
- (55) G. NATTA, U. COLOMBO, I. PASQUON
Catalysis, V, 131 (1957).
- (56) a) A. UENO, T. ONISHI et K. TAMARU
Trans. Faraday Soc. 66, 756 (1970).
b) K. TAMARU et T. ONISHI
Appl. Spectr. Rev. 9, 147 (1975).
c) A. UENO, T. YAMAMOTO, T. ONISHI et K. TAMARU
Bull. Chem. Soc. Japan 42, 3040 (1969).
- (57) A. DELUZARCHE, R. KIEFFER et M. PAPADOPOULOS
C.R. Acad. Sci. Série C 25, 287 (1978).
- (58) K.D. TILLMETZ
Chem. Ing. Tech. 48, 1065 (1976).
- (59) E. FREUND et G. THOMAS
Rapport I.F.P. 24.242, juin(1976).
- (60) H. SCHULZ
Pure Appl. Chem. 51, 2225 (1979).
- (61) P.W. SELWOOD
J. Amer. Chem. Soc. 92, 39 (1970).
- (62) R.S. SAPIENZA, L.D. SPAULDING, L.R. LYNCH et M.S. SARSOME
Report 1978, BNL 24427, CONF 780 902.

- (63) J. SAUSSEY, J.C. LAVALLEY, T. RAIS, A. CHAKOR-ALAMI, J.P. HINDERMAN
et A. KIENNEMANN
J. Mol. Catalysis, 26, 159 (1984).
- (64) M. BOWKER, H. HOUGHTON et K.C. WAUGH
J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 77, 3023 (1981).
- (65) A. DELUZARCHE, J.P. HINDERMAN et R. KIEFFER
Tetrahedron Lett. 31, 2787 (1978).
- (66) J. SAUSSEY, J.C. LAVALLEY, J. LAMOTTE et T. RAIS
J. Chem. Soc. Chem. Comm. p. 278 (1982).
- (67) J.C. LAVALLEY, J. SAUSSEY et T. RAIS
J. Mol. Catal. 17, 289 (1982).
- (68) YU.A. RYNDIN, R.F. HICKS, A.T. BELL et YU.I. YERMAKOV
J. Catal. 70, 287 (1981).

CONCLUSION GENERALE

--0000000--

CONCLUSION G E N E R A L E

--0000000--

Notre travail a contribué à l'étude physico-chimique et catalytique des composés à base de cuivre associés à différents cations tels que : le chrome, l'aluminium et le thorium.

La méthode de coprécipitation par l'ammoniaque à partir des solutions de nitrates a été adaptée pour tous les systèmes.

L'étude physico-chimique a montré qu'à l'état oxyde, les composés Cu-Cr-O et Cu-Al-O sont des oxydes de structure spinelle ; les ions cuivriques sont présents en sites tétraédriques et octaédriques, leurs proportions dans les deux sites ont pu être déterminées. Par contre, les solides Cu-Th-O n'ont pas une structure bien définie et l'utilisation des différentes techniques physico-chimiques telles que : la diffraction X, la résonance paramagnétique électronique, la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X et la spectroscopie de rétrodiffusion ionique ont permis de définir une espèce cuivre particulière notée Cu_X^{2+} . Les propriétés les plus importantes de cette espèce sont les suivantes :

1° - L'espèce cuivrique Cu_X^{2+} est différente de celle présente dans l'oxyde cuivrique.

2° - La liaison $\text{Cu}_X^{2+} - \text{O}$ possède un caractère covalent marqué.

3° - Elle est très probablement localisée à la surface en position substitutionnelle du thorium dans le réseau de la thorine et donc dans un site de symétrie orthorhombique.

De plus, ces solides sont hétérogènes et suivant le rapport atomique Cu/Th des modèles ont été proposés :

- Pour des rapports atomiques Cu/Th < 0,1, seule l'espèce Cu_x^{2+} est présente.

- Pour des rapports Cu/Th plus importants, la limite de solubilité dans la thorine est atteinte et le cuivre en excès précipite sous forme de cristallites d'oxyde de cuivre qui se déposent en blocs à la surface du composé.

A l'état réduit, le comportement des couches superficielles des composés spinelles a été suivi en fonction de traitements réducteurs sous hydrogène, sous monoxyde de carbone et sous mélange réactionnel H_2/CO ; nous avons étudié qualitativement et dans certains cas quantitativement la réductibilité des ions Cu^{2+} dans leurs différents environnements ; l'ensemble de ces résultats a permis de dégager les points suivants :

i) **Sous hydrogène**, la réduction des ions Cu^{2+} donne des ions Cu^+ dans des environnements tétraédriques et octaédriques d'ions O^{2-} et OH^- ; en même temps, il y a formation du cuivre métallique, la seule différence entre les deux systèmes est la température de réduction qui est plus élevée pour le composé Cu-Al-O (~ 300° C) alors que celle des composés Cu-Cr-O est proche de 150° C.

ii) **Sous monoxyde de carbone**, la réduction des espèces cuivriques nécessite des températures plus élevées ; en même temps, il y a formation de résidus carbonés à la surface des composés. L'adsorption du monoxyde de carbone sous forme moléculaire a été constatée lorsque le solide est à l'état réduit ; ceci a été clairement vérifié pour le composé Cu-Al-O.

iii) **Sous mélange H_2/CO** , l'effet d'un traitement réducteur sous hydrogène avant d'introduire le mélange réactionnel est important. En effet, dans ce cas, la structure spinelle est conservée avec formation du cuivre métallique alors que sans prétraitement la structure spinelle est fortement modifiée, le cuivre métal est plus apparent et le dépôt en carbone est plus important : d'où la nécessité d'activer le solide par un traitement réducteur sous hydrogène (150° C et 300° C respectivement pour les composés Cu-Cr-O et Cu-Al-O) avant d'introduire le mélange

réactionnel.

En effet, la rétention d'une structure définie dans ces composés est essentielle, car l'étude catalytique a montré que :

Dans l'hydrogénation de diènes :

- La sélectivité en monoènes par rapport à l'hydrogénation totale est supérieure à 95 % pour tous les solides étudiés.

- L'activité catalytique n'est pas corrélable au cuivre métallique mais elle dépend :

a) des espèces Cu^+ en site octaédrique dans le cas des composés Cu-Cr-O et Cu-Al-O ; ces ions résultent de la réduction des espèces cuivriques en environnement octaédrique ; ils restent intégrés au réseau cristallin dans le même environnement d'ions O^{2-} et OH^- .

b) des espèces Cu_x^+ dans le cas des composés Cu-Th-O ; ces ions proviennent de la réduction des espèces Cu_x^{2+} en position substitutionnelle du thorium dans le réseau de la thorine.

Il a pu être établi par ailleurs que dans le cas des composés spinelles, le site actif est un hydrure de cuivre en site octaédrique et sa structure a pu être modélisée par analogie avec les sites proposés par SIEGEL sur les oxydes de chrome et de cobalt. Pour les composés Cu-Th-O, la présence d'un site similaire avec un cuivre octa-coordiné, possédant trois insaturations de coordination est donc à envisager.

Dans la réaction $\text{CO} + \text{H}_2$, l'activité en méthanol dépend aussi de la concentration des espèces cuivre monovalent. De plus, un schéma réactionnel, mettant en évidence des intermédiaires de types formyle, méthoxy et hydroxyméthyle a été proposé. Toutes les voies aboutissant à ces différentes espèces impliquent la fixation d'un hydrogène sous forme hydrure sur la molécule du monoxyde de carbone.

Ainsi, on a pu montrer que dans les deux types de réactions catalytiques (hydrogénation de diènes, réaction $\text{CO} + \text{H}_2$), le site actif est un cuivre monovalent stabilisé en environnement octaédrique dans les composés spinelles. Par analogie et en accord avec les résultats expérimentaux, un modèle similaire peut être proposé dans le cas des composés Cu-Th-O (Cu_x^+ octa-coordiné).

L'étape importante avant de démarrer les réactions catalytiques consiste en l'activation des solides par un traitement réducteur sous hydrogène à des températures bien définies. Ces solides peuvent alors agir comme des réservoirs d'hydrogène.

A la lumière de cette étude, différents points de la littérature peuvent maintenant être clarifiés d'une part :

- Le comportement particulier des composés Cu-Cr-O vis-à-vis de l'hydrogène comparé aux catalyseurs Ni, Pt ou Rh supportés, signalé par KORITALA (1).

- Le maximum d'activité pour le solide de rapport Cu/Cr ~ 1 , observé par ADKINS (2). Rappelons que le catalyseur Cu/Cr = 1 est le plus actif dans le cas des composés Cu-Cr-O.

- L'activité plus importante pour un oxyde mixte comparé aux oxydes purs correspondants (3).

- L'effet du support invoqué par TEICHNER dans le cadre de catalyseurs supportés ; celui-ci attribue l'activité d'hydrogénation à des atomes de cuivre en contact avec le support (4).

- La préconisation de l'ion Cu^+ comme site actif dans l'hydrogénation de diènes, la conversion du monoxyde de carbone et la synthèse du méthanol.

Il faut cependant être prudent dans l'extention de notre modèle à tous les cas de l'hydrogénation de polyènes et de la synthèse à partir de $\text{CO} + \text{H}_2$, en effet les conditions industrielles dans lesquelles les catalyseurs sont testés sont différentes et il est possible que les états soient autres.

En tout cas, la plupart des catalyseurs industriels de structure spinelle comportent un 3ème cation. Son rôle semble donc de favoriser l'inversion et en particulier d'augmenter et de stabiliser la proportion d'espèces cuivriques en site octaédrique dans le précurseur oxyde ; ceci permet donc une concentration plus importante des sites $\text{Cu}_B^+ - \text{H}^-$ à l'état réduit. Les résultats de F.M. CAPECE et coll (5) concernant le système Cu-Cr-Mn-O où la réduction montre une plus grande stabilité de l'espèce cuivre monovalent que dans le cas des oxydes mixtes exempts de manganèse pourraient ainsi être expliqués.

D'autre part, elle a permis de dégager des axes futurs :

- concernant les composés spinelles, en ajoutant un 3ème cation à caractère basique (Mg^{2+} , Zn^{2+} ...) dont le double but :

* d'avoir une concentration plus importante des sites $Cu_B^+ - H^-$ et en conséquence une meilleure activité.

* de diminuer le caractère acide et d'obtenir donc une meilleure sélectivité en méthanol. Pour favoriser la production d'alcools supérieurs, des promoteurs alcalins sont à envisager.

- concernant les composés Cu-Th-O, en envisageant d'autres catalyseurs de grandes aires spécifiques et de les comparer aux systèmes supportés (Cu/ThO₂).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) S. KORITALA, E. SELKE et H.J. DUTTON
J. Amer. Oil. Chem. Soc. 50, 310 (1973).
- (2) H. ADKINS, E.E. BURGOYNE et H.J. SCHNEIDER
J. Amer. Chem. Soc. 72, 2626 (1950).
- (3) V.N. IPATIEFF, B.B. CORSON et J.D. KURBATOV
J. Phys. Chem. 44, 670 (1940).
- (4) M.B. TAGHAVI, G. PAJONK et S.J. TEICHNER
Bull. Soc. Chim. Fr 7-8, 1.285 (1978).
- (5) F.M. CAPECE, V. DI CASTRO, C. FURLANI, G. MATTOGNO, C. FRAGALE,
M. GARGANO et M. ROSSI
J. Electr. Spectr. and Relat. Phenom. 27, 119 (1982).

A N N E X E S

--oooOooo--

	Page
<u>A N N E X E I</u> : SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS.....	1
I.1. INTRODUCTION.....	1
I.2. PRINCIPE DE LA SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS.....	1
I.3. ANALYSE S.P.X.....	2
I.3.1. Principe de la mesure, niveau de référence. Cas des gaz et des solides.....	4
I.3.2. Libre parcours moyen - Fond continu.....	6
I.3.3. Caractéristiques du spectre de photoémission.....	7
I.3.3.1. Différents types de signaux observés.....	7
I.3.3.2. Théorie générale de la séparation multi- plet, de processus "Shake up" et "Shake- off".....	8
I.3.3.3. Shake up. Transitions monopolaires.....	11
I.3.3.4. Caractéristiques d'un pic photoélectronique	12
I.3.3.5. Traitement des spectres S.P.X. Décomposition des raies $\text{Cu}2p_{3/2}$	17
 <u>A N N E X E I I</u> : APPAREILLAGE.....	 21
II.1. SOURCE.....	21
II.2. ANALYSEUR.....	21

II.3. SYSTEME DE DETECTION ET D'ACQUISITION.....	22
II.4. SYSTEME DE POMPAGE.....	23
II.5. TRAITEMENT DE L'ECHANTILLON.....	23
II.6. DISPOSITION DE L'ECHANTILLON.....	23
 <u>A N N E X E I I I</u> : RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE..	25
III.1. PRINCIPE ELEMENTAIRE DE LA R.P.E.....	25
III.2. INTERACTIONS DE L'ELECTRON CELIBATAIRE.....	25
III.3. TRAITEMENT DES SPECTRES R.P.E.....	27
III.4. APPAREILLAGE.....	28
 <u>A N N E X E I V</u> : SPECTROSCOPIE DE RETRODIFFUSION IONIQUE..	31
IV.1. RETRODIFFUSION.....	31
IV.2. ANALYSE QUALITATIVE.....	31
IV.3. ANALYSE QUANTITATIVE.....	32
IV.4. ANALYSE EN EROSION.....	33
IV.5. APPAREILLAGE.....	33
 <u>A N N E X E V</u> : DHYDROGENATION DE DIENES.....	35
V.1. MONTAGE CATALYTIQUE.....	35
V.2. ANALYSE DES PRODUITS.....	36

V.3. EXPRESSION DES RESULTATS.....	36
V.3.1. Conversion.....	36
V.3.2. Activité.....	37
 A N N E X E V I : HYDROGENATION DU MONOXYDE DE CARBONE....	 39
VI.1. DISPOSITIF EXPERIMENTAL.....	39
VI.2. ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE.....	39
VI.3. EXPRESSION DES RESULTATS.....	40
 BIBLIOGRAPHIE.....	 41

A N N E X E I

ooOoo

SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS

1.1 - INTRODUCTION

La spectroscopie de photoélectrons est une technique permettant d'aborder quelques problèmes fondamentaux en catalyse :

1) la nature des espèces chimiques présentes à la surface des catalyseurs.

2) les concentrations relatives des éléments composant le solide étudié ; en particulier sont-elles identiques en surface et dans le volume ?

3) quels sont les degrés d'oxydation, les environnements chimiques (symétrie et nature du (des) coordinat(s) des différents éléments ?

Nous rappelons ici le principe de cette spectroscopie ainsi que les paramètres expérimentaux et leur signification physique, pour l'identification des espèces en S.P.X.

1.2 - PRINCIPE DE LA SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS

La spectroscopie de photoélectrons repose sur l'effet photoélectrique. Quand un rayonnement électromagnétique d'énergie $h\nu$ frappe un échantillon, il peut entraîner le départ d'un électron avec une énergie cinétique E_c (figure 1.1). Le principe de la conservation de l'énergie permet d'établir une relation simple entre l'énergie cinétique des électrons émis et leur énergie de liaison E_l .

$$h\nu = E_c + E_l$$

L'énergie de recul de l'atome étant négligeable, la grandeur mesurée dans ce type d'analyse est l'énergie cinétique

des électrons émis. Elle permet la détermination de l'énergie de liaison. Cette énergie dépend de l'environnement chimique et de la structure des composés étudiés.

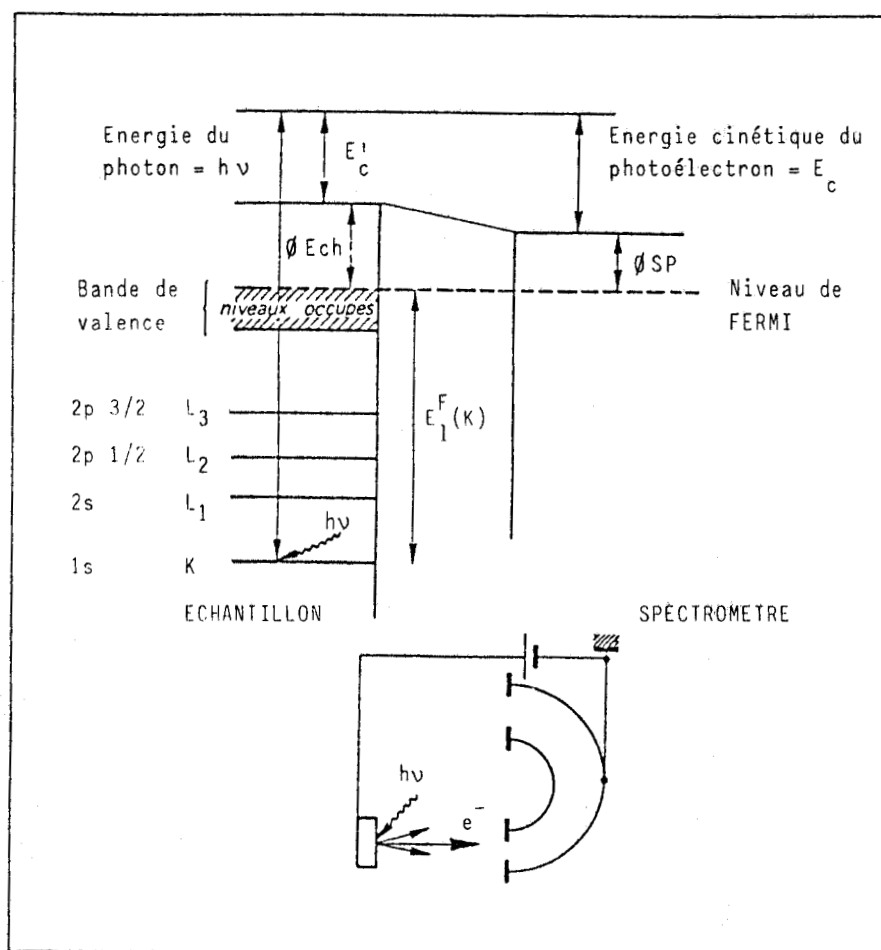


Figure I.1 : Schéma de principe de la spectroscopie de photoélectrons.



I.3 - ANALYSE S.P.X.

Les niveaux d'énergie électroniques d'une molécule peuvent être classés en deux catégories : figure 1.2.

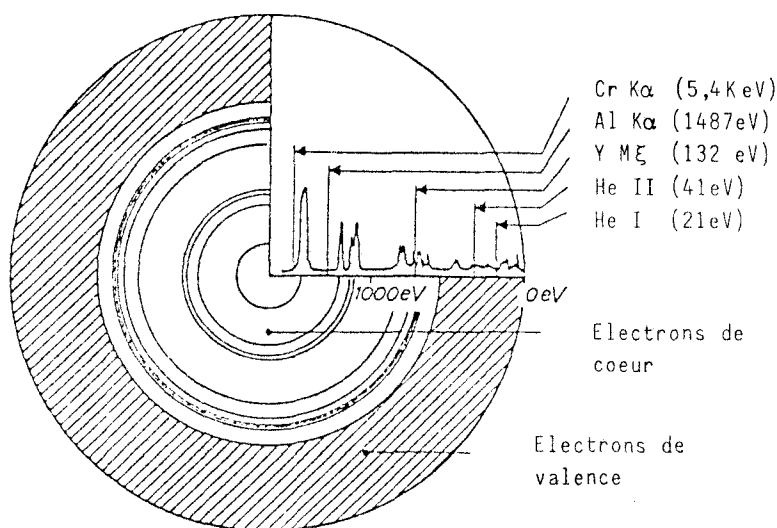


Figure 1.2 : Schéma précisant l'énergie d'excitation de plusieurs sources permettant d'atteindre les différents niveaux électroniques (d'après K. Siegbahn, réf. 1).

Il y a d'une part la zone des "électrons externes de valence" dont l'énergie de liaison est typiquement de 0 à 20 eV. Ces électrons sont ceux qui participent à la liaison des atomes entre eux. Ils appartiennent aux orbitales moléculaires ou aux bandes de valence dans le cas des solides.

Il y a d'autre part, la zone des "électrons internes de coeur" qui sont très localisés dans l'atome et dont l'énergie de liaison s'étend d'une vingtaine d'eV à plusieurs keV. Ces électrons gardent leur caractère atomique dans le solide ou la molécule mais leur énergie est influencée par la distribution des électrons de valence sur cet atome et les atomes voisins.

Suivant la nature du rayonnement utilisé, une distinction est faite entre deux types de spectroscopies de photoélectrons : la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (S.P.X.) ou par ultraviolet (S.P.U.) regroupées sous le nom E.S.C.A. (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). Toutes deux basées sur le principe

décrit précédemment.

L'ensemble de nos travaux a été réalisé sur des solides et avec la technique S.P.X. L'énergie d'excitation utilisée pour l'émission d'un photoélectron est la raie k_{α} de l'aluminium ($h\nu = 1486,6$ eV). Elle permet d'analyser tous les électrons dont l'énergie de liaison est inférieure à cette valeur. C'est-à-dire d'une part les électrons de valence et d'autre part certains électrons de coeur.

1.3.1) Principe de la mesure, niveau de référence. Cas des gaz et des solides

La loi de la conservation de l'énergie dans l'effet photoélectrique permet d'écrire pour un atome, la relation :

$$h\nu + E_i = E_c + E_f(k)$$

$h\nu$: Energie de photons incidents ($k_{\alpha_{Al}} = 1486,6$)

E_i : Energie totale de l'atome dans l'état initial avant irradiation

E_c : Energie cinétique de photoélectrons

$E_f(k)$: Energie totale de l'atome dans l'état final atteint par photoionisation, c'est-à-dire avec une vacance par le départ d'un photoélectron k .

L'énergie de liaison d'un électron est par définition l'énergie nécessaire pour l'amener à l'infini avec une énergie cinétique nulle. Soit $E_1^V(k)$ cette énergie :

$$E_1^V(k) = E_f(k) - E_i$$

L'indice v signifie que le niveau de référence de l'énergie de liaison est le niveau du vide, lorsque l'on a affaire à un atome ou à une molécule libre. Cette définition n'est d'ailleurs utilisable que dans le cas des gaz, permettant alors d'obtenir une relation directe entre l'énergie cinétique de photoélectrons émis et leur énergie de liaison.

$$h\nu = E_c + E_1^V(k)$$

Dans le cas d'échantillons solides, la relation n'est

plus aussi simple. L'échantillon est relié électriquement au spectromètre et reste à un potentiel fixe. Quand l'équilibre thermodynamique est établi entre l'échantillon et le spectromètre, leurs niveaux de Fermi sont alors identiques (figure 1.1) (2). Lorsque le photoélectron passe de l'échantillon dans l'analyseur, il subit une différence de potentiel égale à $(\phi_{\text{Ech}} - \phi_{\text{SP}})$ où :

- ϕ_{SP} est l'énergie d'extraction encore appelée fonction de travail du spectromètre : c'est l'énergie minimale nécessaire à un électron pour sortir du spectromètre.

- ϕ_{Ech} est l'énergie d'extraction par rapport à l'échantillon. La fonction d'extraction étant définie comme la différence d'énergie entre le niveau du vide et le niveau de Fermi. L'énergie cinétique du photoélectron à l'intérieur de l'analyseur E_c est relié à l'énergie cinétique de ce photoélectron à la sortie de l'échantillon E'_c par

$$E_c = E'_c + (\phi_{\text{Ech}} - \phi_{\text{SP}})$$

L'énergie de liaison dans un composé solide peut donc facilement être mesurée par rapport au niveau de Fermi de l'échantillon. Soit $E_1^F(k)$, l'indice F indiquant le choix du niveau de Fermi comme référence.

$E_1^F(k)$ est donc reliée à l'énergie cinétique mesurée E_c par :

$$E_1^F(k) = h\nu - E_c - \phi_{\text{SP}}^*$$

* La fonction ϕ_{SP} peut être déterminée, à priori, avec un étalon convenable. Cependant, pour des échantillons isolants ou semi-conducteurs, le problème est plus compliqué, car s'y ajoute le phénomène d'effet de charge dont la reproductibilité est difficilement contrôlable. En effet le processus de photoéjection des électrons crée des charges positives à la surface du matériau ; Dans le cas d'un échantillon conducteur, celles-ci sont neutralisées par contact électrique entre masse et échantillon, mais si ce dernier est mauvais conducteur, les charges électriques superficielles créent un potentiel qui ralentit les photoélectrons et par conséquent déplacent les pics vers les plus faibles énergies cinétiques. Cette difficulté est résolue en utilisant soit :

- un élément interne à l'échantillon subissant le même effet de charge (cet élément peut être le carbone de contamination pic C1s à 285 eV)

- ou un élément stable insensible chimiquement tel que :

.le $\text{Cr } 2p_{3/2}$ au degré d'oxydation III dans le cas des composés Cu-Cr-O

.l' $\text{Al } 2s$ au degré d'oxydation III dans le cas des composés Cu-Al-O

.le $\text{Th } 4f_{7/2}$ au degré d'oxydation IV dans le cas des composés Cu-Th-O.

1.3.2) Libre parcours moyen - fond continu

Le libre parcours moyen entre deux chocs inélastiques dépend de l'énergie cinétique du photoélectron émis. Ces énergies comprises entre 0 et 1500 eV imposent des libres parcours (λ) de l'ordre de quelques angströms (5 à 30 Å) (3) ; Ce qui assure une sensibilité de surface très grande et rend la technique S.P.X. propre à résoudre un grand nombre de problème de surface.

En première approximation λ est une "fonction universelle" de l'énergie cinétique des électrons (4) (figure 1.3). En effet, vers les énergies les plus faibles, l'énergie devient insuffisante pour exciter les principaux processus de diffusion inélastique et λ croît, de même en allant vers les énergies les plus grandes, la section efficace pour les processus inélastiques diminue parce que l'énergie électronique est de plusieurs ordres de grandeurs plus grande que l'énergie de résonance. Cette courbe "universelle" présente donc un minimum vers $E_c \sim 100$ eV, λ est alors de l'ordre de 4-5 Å. La forme de cette courbe est remarquablement similaire à celle prévue par Quinn (5) à partir des calculs basés sur l'excitation de plasmon comme mécanisme de perte énergétique primaire.

L'analyse S.P.X. s'effectue sous vide poussé (10^{-9} mbar), mais le photoélectron peut exciter des électrons secondaires ou de plasmons. Le spectre de photoélectron contiendra donc un fond continu qui résulte des processus de collisions inélastiques.

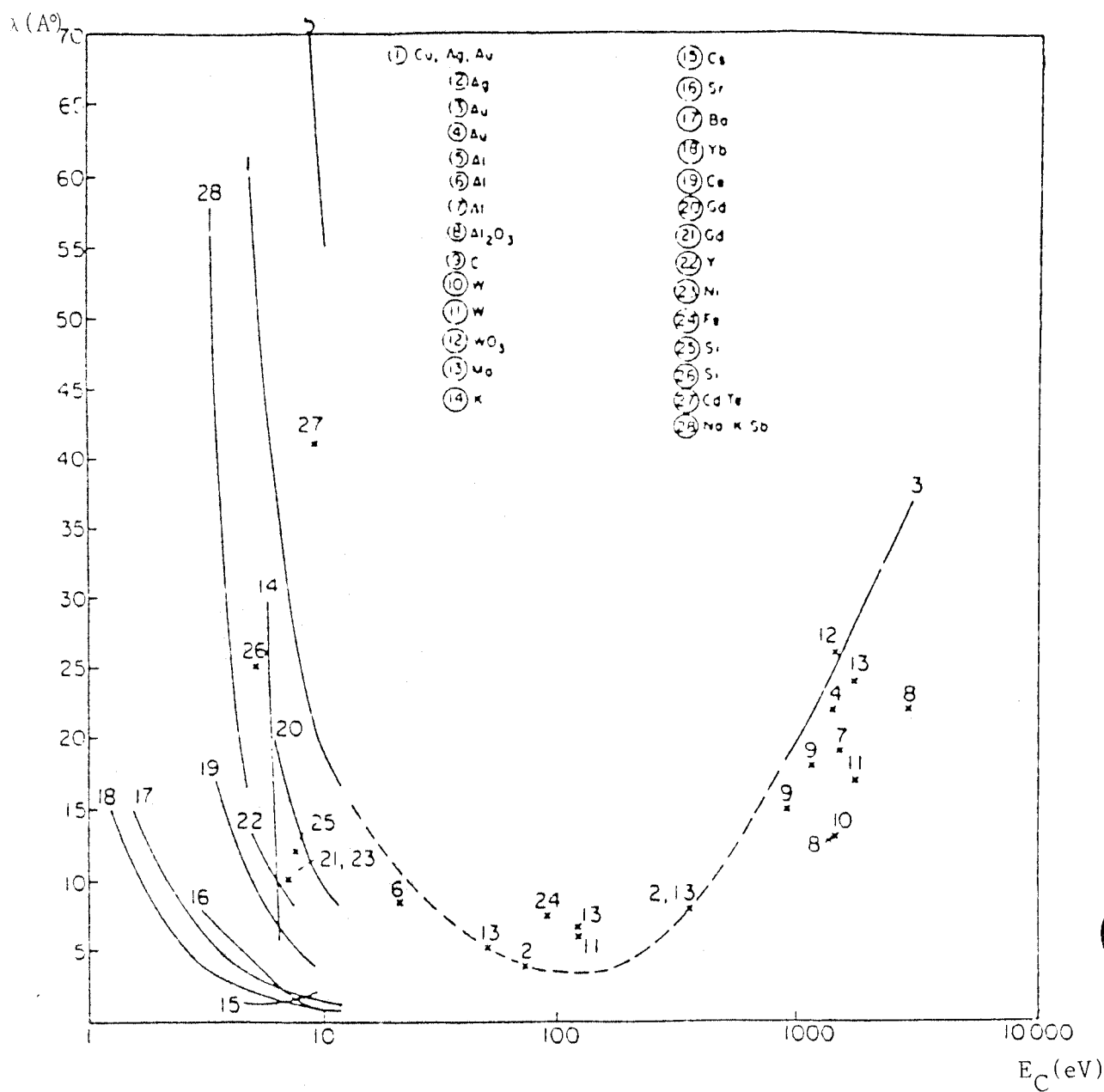


Figure 1.3 : Libre parcours moyen, pour divers matériaux, en fonction de l'énergie cinétique des électrons au dessus du niveau de Fermi (réf. 4).

1.3.3) Caractéristiques du spectre de photoémission

1.3.3.1 - Différents types de signaux observés :

Lorsqu'on considère la photoémission, il faut tenir compte des différents processus liés à l'éjection d'un photoélectron et en particulier de la réponse des autres électrons : relaxation et désexcitation. Deux modèles extrêmes permettent de décrire le système après éjection d'un photoélectron : Approximation soudaine et Approximation adiabatique.

Dans un premier cas, on considère que le système n'est pas perturbé par le départ d'un photoélectron en d'autre terme que les orbitales restent inchangées. L'énergie de ce photoélectron représente l'énergie déterminée par le théorème de Koopmans (6). C'est l'approximation soudaine.

Dans le deuxième type d'approximation, on considère au contraire que toutes les orbitales moléculaires ont eu le temps de se relaxer (7-10) avant le départ du photoélectron qui quitte alors l'atome avec une énergie cinétique augmentée de l'énergie de relaxation. Il s'agit ici de relaxation adiabatique. Expérimentalement, ceci se traduit par l'apparition d'un signal à une énergie cinétique supérieure ou inversement à une énergie de liaison apparente inférieure à l'énergie déterminée par le théorème de Koopmans dans l'approximation des orbitales gelées, l'écart entre l'énergie de liaison mesurée et l'énergie de Koopmans représentant l'énergie de relaxation (figure 1.4).

La réorganisation de ces électrons peut de plus s'accompagner dans certains cas de l'excitation d'un électron de valence sur un niveau vide ou dans le continuum, ce qui nous amène à expliquer les "effets Shake up et Shake off".

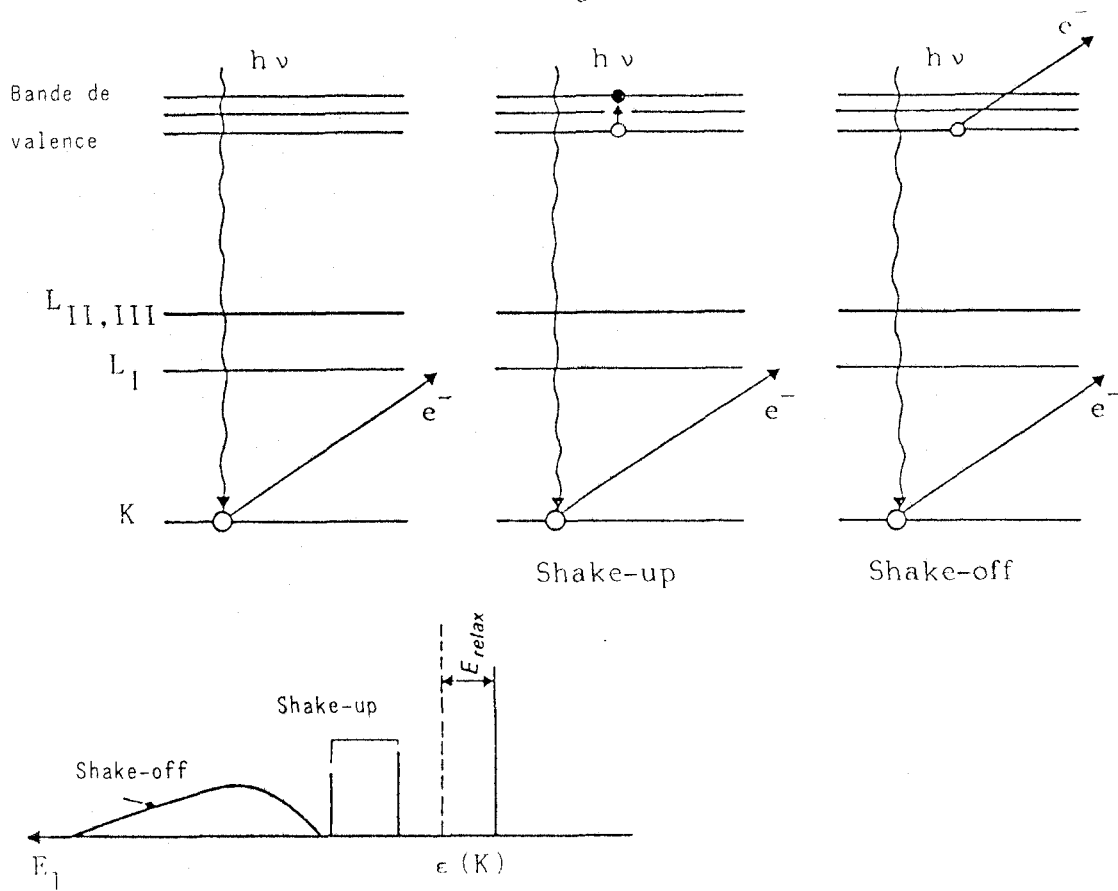


Figure 1.4 : Processus de photoionisation. Ce processus peut être accompagné de shake-up et shake-off.

I.3.3.2 - Théorie générale de la séparation multiplet, de processus "Shake up" et "Shake off"

L'énergie de liaison E_1^F est caractérisée par les nombres quantiques n, l, j : elle est égale à la différence

$$E_1^F(n, l, j) = E_f - E_i$$

E_i : énergie de l'état initial avant ionisation

E_f : énergie de l'état final après ionisation (éjection d'un photoélectron de la sous-couche n, l)

Compte tenu de la précision de la mesure énergétique obtenue par S.P.X. ($\sim 0,1$ eV), il est raisonnable de considérer que la valeur de E_i est unique. Par contre, il est possible qu'à l'état final correspondent plusieurs énergies $E_f(1), E_f(2) \dots$; ce qui permet la détection de plusieurs pics dont les énergies de liaisons seront égales à :

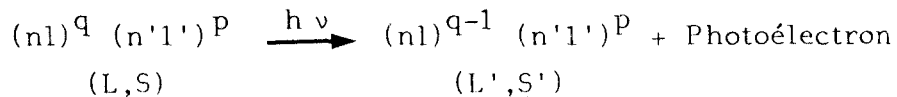
$$E_1^F(1) = E_f(1) - E_i(1)$$

$$E_1^F(2) = E_f(2) - E_i(2)$$

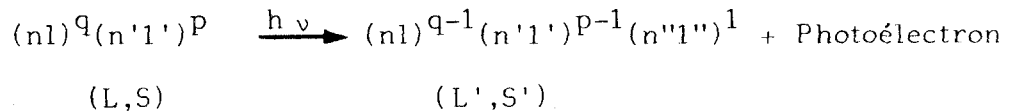
Telle est l'origine des différents pics satellites observés. Ce sont les différences au niveau du processus de photoémission proprement dit qui permettent de distinguer entre l'effet multiplet le "Shake up" et le "Shake off".

En reprenant la notation de Fadley (11), nous avons les trois possibilités suivantes :

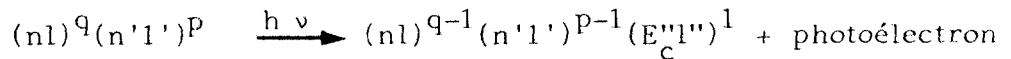
Effet multiplet :



Processus "Shake up" :



Processus "Shake off" :



Dans le cas de l'effet multiplet, un "seul électron" subit une transition. Ce sont les différentes valeurs possibles du moment orbital L' et de spin S' qui donnent des états finaux différents. Dans le cas de "Shake up" et "Shake off", il y a double excitation : simultanément à l'éjection d'un photoélectron, un deuxième électron subit une transition à l'état $n'' l''$ lié (Shake up) ou à l'état $E_c^{l'}$ libre (Shake off). Ce fait se traduira donc par une diminution de l'énergie cinétique du photoélectron faisant apparaître des satellites du côté des basses énergies cinétiques du pic principal ; A noter que dans le cas du "Shake off", il n'apparaîtra pas de pics définis mais plutôt un massif plus ou moins étendu en énergie (figure 1.4).

Il faut signaler aussi les processus de désexcitation de l'atome "ionisé" : il s'agit de l'effet Auger et de l'émission X. Ces processus de désexcitation sont schématisés sur la figure 1.5.

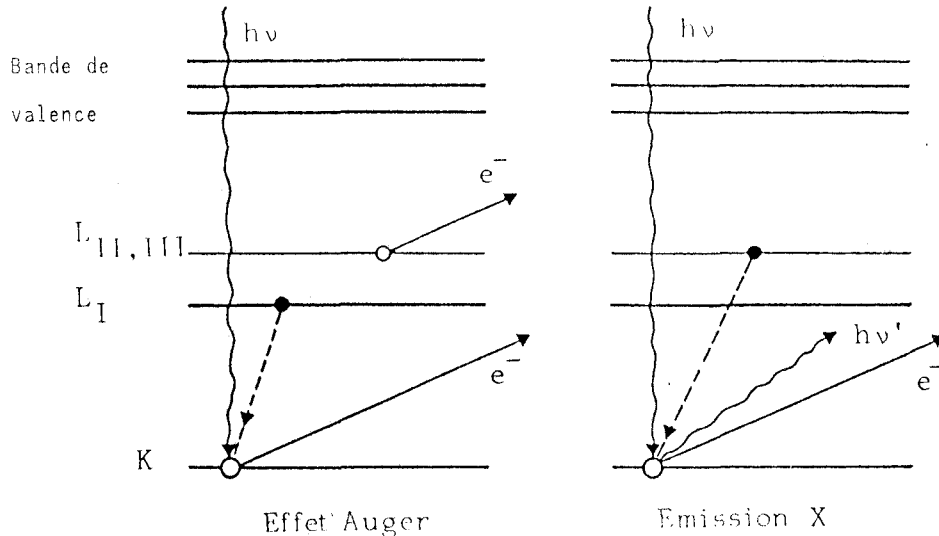


Figure 1.5 : Processus de désexcitation par effet Auger et émission X.

Dans le processus de désexcitation par effet Auger, un électron d'une orbitale plus externe que l'orbitale ionisée vient combler la vacance. L'excès d'énergie provoque alors l'éjection d'un deuxième électron appelé électron Auger. Une caractéristique de ces électrons est que les énergies cinétiques sont indépendantes de l'énergie d'excitation utilisée pour la photoéjection, contrairement au cas du photoélectron.

Dans le deuxième processus, le réarrangement se traduit par l'émission d'un rayonnement X : $h\nu'$; ce phénomène est sans influence sur le spectre de photoémission S.P.X. En considérant le solide, il faut tenir compte d'autres processus : un électron excité à l'intérieur d'un solide a une très forte probabilité de perdre une fraction de son énergie par excitation d'électrons secondaires ou plasmons. Le spectre de photoémission contient alors un fond continu d'électrons secondaires et de structures de pertes d'énergie par plasmons.

Avant de préciser les caractéristiques d'un signal photoélectronique, nous allons revenir sur les règles de sélection régissant les transitions de type Shake-up.

1.3.3.3 - Shake-up, Transitions monopolaires

Considérons un système à N électrons dans son état fondamental. Il est décrit par la fonction d'onde totale $\psi_0(N)$ qui est solution de l'équation de Schrödinger

$$H_0(N) \psi_0(N) = E_0^N \psi_0(N)$$

Dans le cadre de l'approximation soudaine, on considère que l'éjection d'un électron ne perturbe pas les autres électrons. Le nouveau système à $(N-1)$ électrons peut être décrit par une nouvelle fonction d'onde totale $\psi^*(N-1)$.

$\psi_i^*(N-1)$ n'est pas généralement une fonction propre du nouvel hamiltonien mais elle peut s'exprimer en combinaison linéaire des fonctions propres $\psi_k(N-1)$ de l'hamiltonien $H_i(N-1)$:

$$\begin{aligned} \psi_i^*(N-1) &= \sum_k C_{ik} \psi_k(N-1) \\ k &= 0, 1, 2, \dots \end{aligned}$$

où les coefficients C_{ik} sont de la forme

$$C_{ik} = \langle \psi_i^*(N-1) | \psi_k(N-1) \rangle$$

La probabilité de trouver le système à $(N-1)$ électrons dans un état k défini représente le carré des C_{ik}

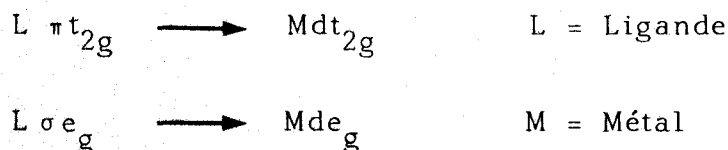
$$P_{ik} = |C_{ik}|^2 = |\langle \psi_i^*(N-1) | \psi_k(N-1) \rangle|^2$$

L'opérateur qui régit ces transitions est l'opérateur unitaire. De telles transitions dites "monopolaires" ne sont permises qu'entre état de même symétrie et qui suivent les règles suivantes pour les atomes :

$$\Delta L = \Delta S = \Delta J = \Delta M_L = \Delta M_S = \Delta M_J = 0$$

Pour les composés des métaux de transitions auxquels nous nous intéressons, l'effet du "Shake-up" est lié à l'excitation

d'un électron de valence par transfert de cet électron soit du cortège électronique de l'élément émetteur vers le ligande (12,13) soit au contraire du ligande vers l'élément émetteur (14-16). Les transitions électroniques impliquées par un "transfert de charge" métal-ligande ou ligande-métal ne peuvent mettre en jeu que des orbitales de même symétrie (16) par exemple :



Nous nous contenterons d'énoncer ici les principales règles obtenues à partir de la théorie et des résultats expérimentaux concernant les spectres photoélectroniques de composés de métaux de transition.

1) Aucun pic satellite décelable pour des composés à orbitales d remplies (ex : Cu, Cu⁺, Zn²⁺ ...) (17,18)

2) Satellites présents pour des composés à orbitales d vides (ex : TiO₂, Sc₂O₃) (19)

3) Pas de raies satellites notables dans les métaux purs

4) Raies satellites peu intenses dans les composés diamagnétiques (20)

5) Structures satellites intenses dans les substances paramagnétiques et pour des composés possédant des ligandes à champ fort, c'est-à-dire ceux permettant un transfert croissant de leurs électrons à l'ion métallique central (21)

6) Pour un ion métallique donné, l'écart pic satellite-pic principal est caractéristique du ligande (20-22)

7) Enfin et surtout une règle essentielle pour nous : Pour un ion métallique donné, le rapport intensité du pic satellite/intensité du pic principal dépend du ligande (20-22) et pour un ligande donné est spécifique de son environnement autour du cation central (18,23,24).

I.3.3.4 - Caractéristiques d'un pic photoélectronique

Un pic photoélectronique est caractérisé essentiellement

par trois grandeurs qui sont :

- sa position
- sa largeur à mi-hauteur
- et son intensité

a) Position - Déplacement chimique

La position d'un pic photoélectronique représente l'énergie de liaison d'un électron dans une configuration électronique donnée. Toute modification de cette configuration électronique pouvant résulter d'un changement d'état chimique se traduit par une redistribution des électrons de valence. Cette redistribution perturbe le potentiel des électrons internes et s'accompagne d'une modification de leur énergie de liaison. L'énergie de liaison d'un électron d'une orbitale donnée et par définition la différence des énergies totales de l'état initial et de l'état final :

$$E_1 = E_{\text{tot}}^f - E_{\text{tot}}^i$$

Une manière de calculer l'énergie E_1 est de l'exprimer sous la forme suivante :

$$E_1 = E_{\text{tot}}^{f \text{ HF}} - E_{\text{tot}}^{i \text{ HF}} + \Delta E^{\text{corr}} + \Delta E^r \quad (1)$$

où $E_{\text{tot}}^{f \text{ HF}}$ et $E_{\text{tot}}^{i \text{ HF}}$ sont les énergies totales HARTREE-FOCK non relativistes respectivement pour l'état final et l'état initial.

ΔE^{corr} représente la variation de l'énergie de corrélation électron-électron

et ΔE^r la variation correspondante de l'énergie relativiste tenant compte en particulier de l'interaction spin-orbite.

En appliquant le théorème de Koopmans qui prend l'énergie de liaison égale à la valeur négative de l'énergie HARTREE-FOCK ϵ^{HF} de l'orbitale dans son état fondamental, il faut intervenir dans le bilan des énergies une quantité E_R appelée énergie de réorganisation ou de relaxation. Cette grandeur correspond à l'énergie qu'acquiert l'ion final lorsque les orbitales voisines se réarrangent jusqu'à obtenir une énergie minimale : la relation précédente (1) devient alors :

$$E_1 = -\epsilon^{HF} + E_R + \Delta E^{corr} + \Delta E^r \quad (2)$$

De tels calculs ab initio ne peuvent s'appliquer qu'à des atomes ions ou molécules simples (25).

Le déplacement chimique d'une orbitale d'un atome considéré dans deux états chimiques différents s'exprime donc par :

$$\Delta E_1 = -\Delta\epsilon^{HF} + \Delta E_R + \Delta^2 E^{corr} + \Delta^2 E^r \quad (3)$$

$\Delta^2 E^{corr}$ et $\Delta^2 E^r$ sont des quantités négligeables et le déplacement chimique dépend de :

- $\Delta\epsilon^{HF}$ caractéristique des propriétés du composé étudié dans son état fondamental.

- et ΔE_R fonction du processus de photoionisation.

Généralement, la variation d'énergie de relaxation étant négligeable et la relation (3) se traduit à :

$$\Delta E_1 = -\Delta\epsilon^{HF}$$

b) La largeur à mi-hauteur

La largeur à mi-hauteur d'un signal résulte de la convolution de plusieurs contributions :

- la largeur naturelle du niveau atomique considéré dans le solide ΔE , sa valeur est donnée par le principe d'incertitude d'HEISENBERG, $\Delta E \cdot \Delta t \geq h$ où Δt est la durée de vie de l'état ionisé.

- Les effets d'élargissement instrumentaux :

- . largeur de la raie excitatrice $\sim 0,7$ eV $K\alpha$ de Mg

- $\sim 0,8$ eV $K\alpha$ de Al

- . largeur apportée par l'analyseur $\sim 0,4$ eV

- les effets structuraux liés à l'existence de plusieurs sites cristallographiques inéquivalents

- l'effet de charge

- enfin la présence de plusieurs états finaux possibles.

Tel est le cas par exemple des métaux de transition où : soit le moment orbital angulaire L soit le moment de spin S est différent de zéro ; l'éjection d'un électron de nombre quantique (n.l.s.) conduit à un ion dont le moment orbital angulaire L' et le moment de spin S' sont tels que :

$$| L - 1 | \leq L' < L + 1$$

$$S' = S \pm 1/2$$

$$S' \geq 0$$

Ceci se traduit dans un tel système par la présence de plusieurs signaux ou par un élargissement du signal qui présente alors une asymétrie.

c) Intensité

L'intensité d'un signal S.P.X. dépend non seulement de la concentration d'un élément déterminé mais aussi d'un certain nombre de paramètres expérimentaux et instrumentaux, il s'écrit :

$$I = F.n.\sigma.\lambda.T. \left(1 - \exp^{-\frac{Z}{\lambda \sin \theta}}\right) \quad (i)$$

avec :

F : flux de photons incidents

n : nombre d'atomes par unité de volume de l'élément

σ : section de capture ou probabilité d'émission d'un photoélectron

λ : libre parcours moyen ou la profondeur d'échappement du photoélectron

T : facteur de transmission de spectromètre

Z : profondeur analysée

θ : angle d'émission de photoélectrons par rapport à la surface de l'échantillon.

Pour les valeurs des sections efficaces dépendant d'énergie d'excitation et du niveau électronique, on utilise généralement les calculs théoriques de SCOFIELD (26), mais on dispose aussi des valeurs expérimentales (27,28).

Pour les libres parcours moyen $\lambda(E)$, les calculs théoriques (28) supposent l'expression :

$$\lambda(E) = \frac{E}{a + (L.g.E + b)} \quad \text{où :}$$

a et b sont des paramètres dépendant de la concentration des électrons. Cette expression est applicable à tous les matériaux (29) y compris les métaux de transition, les métaux nobles et les terres rares. Il est souvent exprimé par une expression empirique donnée par EBEL (30) à partir des résultats de D. PENN.

$$\lambda(E) = a E^{0,77} \quad \text{où :}$$

a est une constante qui dépend du matériau.

Quant au facteur de transmission pour notre spectromètre il s'écrit (31) :

$$T(E) \approx E$$

L'expression (i) dans le cas d'un matériau d'épaisseur infinie s'écrit (32) :

$$I_i = F.n.\sigma.\lambda.T.$$

Le facteur F est difficile à évaluer dans l'absolu, néanmoins il est supposé constant dans toute la matière. On se sert donc du rapport d'intensité entre les réponses de deux niveaux de deux éléments A et B du matériau, on a alors :

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{n_A \sigma_A \lambda_A T_A}{n_B \sigma_B \lambda_B T_B}$$

Quand il s'agit des composés chimiquement proches (même structure cristalline...), la quantité :

$$\frac{\sigma_A \lambda_A T_A}{\sigma_B \lambda_B T_B} \quad \text{est une constante ce qui donne :}$$

$$\frac{I_A}{I_B} = K \frac{n_A}{n_B}$$

et le rapport d'intensité des espèces A et B pourra être considéré comme une mesure quantitative de ces concentrations (33-35).

1.3.3.5 - Traitement des spectres S.P.X. Décomposition des raies Cu2p_{3/2}

Un spectre photoélectronique peut contenir plusieurs espèces. Dans ce cas, il faut estimer les caractéristiques des pics correspondants et résoudre le spectre en ses composantes. Ceci est rendu possible grâce à un traitement informatique. La partie "estimation" dépend :

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

Le spectre ainsi décomposé est comparé au spectre expérimental auquel il doit parfaitement s'identifier. On conçoit qu'il puisse y avoir plusieurs possibilités de décomposer un pic, mais le nombre de solutions chimiquement acceptable est en réalité très faibles et toutes sont très proches l'une de l'autre (36).

Nous allons décrire ci-dessous les principales caractéristiques dans la décomposition de raies Cu2p_{3/2} pour nos systèmes Cu-Cr-O et Cu-Al-O.

Les oxydes de type spinelle dans lesquels les cations métalliques peuvent être dans des environnements tétraédriques et octaédriques d'ions oxygène donnent des spectres S.P.X. ne présentant pas en général de séparation notable entre les différentes raies d'un même cation dans ces deux types de sites (37). Néanmoins OKU et HOROKAWA (38) ont montré qu'il était possible d'obtenir une décomposition en comparant les spectres de ces composés à ceux des matériaux similaires possédant des ions de même nature chimique, de même degré d'oxydation, mais dans un seul type d'environnement.

La raie Cu2p_{3/2} pour notre système est dissymétrique sa largeur change suivant la nature des espèces présentes après chaque traitement.

Nous nous sommes basés sur les points suivants pour effectuer sa décomposition.

- La raie $2p_{3/2}$ d'un cuivre divalent, espèce paramagnétique comporte une raie principale (41) large (~ 3 eV) en raison d'un effet multiplet (39-41) et des raies satellites (SAT) attribuées à des transitions $3d \longrightarrow 4s$ (42) où à des transferts Ligande \longrightarrow Métal (16). Elle présente systématiquement une énergie de liaison supérieure d'au moins 1 eV par rapport à celle du cuivre métal ($932,8 \pm 0,2$ eV) (43-44).

- La raie $2p_{3/2}$ d'un cuivre monovalent, espèce diamagnétique ne présente ni effet multiplet, ni satellites. Elle est étroite ($1,4 \sim 1,8$ eV) et n'est que très peu décalée positivement ($0,1$ à $0,2$ eV) par rapport au cuivre métal.

A ces données d'ordre général viennent s'ajouter des caractéristiques spectrales pour des composés contenant des ions cuivre dans un seul type de site.

- Dans le cas de l'ion Cu_B^{2+} , l'étude S.P.X. du spinelle $\text{Fe}[\text{CuFe}]_4\text{O}_4$ donne une raie principale $\text{Cu}2p_{3/2}$ bien symétrique, d'énergie de liaison égale à $934,0 \pm 0,2$ eV et de largeur à mi-hauteur égale à $3,0 \pm 0,1$ eV.

- Dans le cas de l'ion Cu_A^{2+} , l'étude S.P.X. du spinelle $\text{Cu}[\text{Cr}_2]_4\text{O}_4$ donne une énergie de liaison voisine de $935,2 \pm 0,2$ eV et une largeur à mi-hauteur de l'ordre $3,0 \pm 0,1$ eV.

- Les caractéristiques de la raie correspondant à l'émission des électrons $2p_{3/2}$ de l'ion Cu_A^+ ont été prises égales à $932,8 \pm 0,2$ eV pour l'énergie de liaison et $1,5 \pm 0,1$ eV pour la largeur à mi-hauteur. Ces grandeurs sont communes à la quasi-totalité des spectres $\text{Cu}2p_{3/2}$ d'oxydes simples ou mixtes contenant l'ion Cu^+ (Cu_2O , $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$, $\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$...)

- L'énergie de photoélectrons $2p_{3/2}$ du cuivre responsable de l'épaulement vers les basses énergies de liaison est égale à $931,1 \pm 0,2$ eV et décalée négativement par rapport au cuivre métal ($932,8 \pm 0,2$ eV).

Il faut signaler que D'HUYSSER et Coll. (45) ont mis en évidence l'existence de deux espèces Cu^+ correspondant chacune

aux coordinations tétraédriques et octaédriques d'ions oxygène et d'énergies de liaisons $2p_{3/2}$ voisines de $932,8 \pm 0,2$ eV pour Cu_A^+ et $931,1 \pm 0,2$ eV pour Cu_B^+ . BRABERS (46) conteste cette interprétation et pense plutôt que la raie d'énergie 931,1 eV est due à l'ion Cu_A^+ . Remarquons néanmoins que cette attribution donne avec l'espèce Cu_A^{2+} correspondante un écart d'environ 4 eV, ce qui est très élevé pour une différence d'un degré d'oxydation même si on admet que les phénomènes de relaxation sont très dissemblables d'un ion à l'autre.

Brabers maintient toutefois l'hypothèse de l'existence dans une raie complexe $Cu2p_{3/2}$ de quatre types d'ions Cuivre :

- les ions Cu_A^{2+} et Cu_B^{2+} , dont les raies sont séparées d'au moins 1 eV avec des largeurs à mi-hauteur très voisines ($3,0 \pm 0,1$ eV)
- deux espèces Cu^+ , dont les raies sont séparées d'au moins 1 eV avec des largeurs à mi-hauteur très voisines ($1,5 \pm 0,1$ eV).

A partir de ces considérations, nous avons effectué les décompositions spectrales de toutes les raies principales $Cu2p_{3/2}$ après les différentes températures de traitement. La résolution repose sur une procédure itérative permettant d'optimiser la fonction décrivant le spectre théorique par la variation des paramètres de chaque composante (forme, largeur à mi-hauteur et position). Dans tous les cas, les enveloppes théorique et expérimentale sont pratiquement confondues, l'écart n'excédant jamais 3 %.

A N N E X E I I

ooOoo

APPAREILLAGE

Il s'agit d'un spectromètre du type (Leybold-Heraeus LHS 10) dont les principales composantes sont (figure II.1).

II.1 - SOURCE

Nous avons deux sources excitatrices :

- la transition $k \alpha 1,2$ de l'aluminium dont l'énergie $h\nu = 1486,6$ eV et la largeur à mi-hauteur $\sim 0,8$ eV
- et la transition $k \alpha 1,2$ du magnésium dont l'énergie $h\nu = 1253,6$ eV et la largeur à mi-hauteur $\sim 0,7$ eV.

Tous nos spectres sont enregistrés avec la radiation $k \alpha$ de l'aluminium. Ce spectromètre n'est pas couplé à un monochromateur, qui malgré son avantage de réduire la largeur de la raie de la source ionisante, diminue fortement l'intensité utile de faisceau. La puissance fournie au canon de rayon X est de 260 watts et l'angle d'émission de photoélectron par rapport à la surface de l'échantillon est de 90° .

II.2 - ANALYSEUR

C'est un analyseur dispersif électrostatique. Il est constitué de deux demi-sphères concentriques entre lesquelles est appliquée une différence de potentiel V . C'est-à-dire que seuls les électrons possédant une énergie cinétique correspondante à cette tension seront localisés sur la fente de sortie du spectromètre.

L'analyseur peut fonctionner de deux façons :

- à énergie de traversée de l'analyseur constante (CAE)
- à rapport de retard constant (CRR)

Dans le premier mode (souvent indiqué mode $\Delta E = Cte$), l'énergie des électrons dans l'analyseur, E_o , reste la même pendant la prise d'un spectre ; la résolution ΔE_o est donc constante pour toutes les énergie analysées (ΔE_o est la largeur à mi-hauteur du faisceau monoénergétique (E_o) à la sortie de l'analyseur).

Dans le deuxième mode (souvent indiqué mode $\Delta E/E = Cte$), l'énergie de traversée des électrons dans l'analyseur, E_o , varie mais le rapport entre l'énergie des électrons à la sortie de l'échantillon E et l'énergie dans l'analyseur E_o reste constante ($E_o/E = Cte$). Compte tenu du fait que $E_o = R\Delta E_o$ (47) (R est le pouvoir de résolution), on peut donc exprimer ce mode comme $\Delta E_o/E = Cte$. On voit donc que, comme E varie, les différentes énergies sont analysées avec différentes résolutions ΔE_o .

II.3 - SYSTEME DE DETECTION ET D'ACQUISITION

La détection de signal se fait par un multiplicateur d'électrons situé à la sortie de l'analyseur. Les signaux sont ensuite amplifiés puis enregistrés. Pour ce dernier, nous avons à notre disposition deux modes d'enregistrement :

- mode analogique : enregistrement sur une table traçante
X - Y
- mode numérique : enregistrement avec microprocesseur, système conçu et mis au point par J.C. MARCHAL, Ingénieur CNRS.

Le 1er mode est utilisé lorsqu'il s'agit d'espèces d'intensités relativement bonnes et des spectres bien résolus, aussi pour visualiser rapidement la composition chimique d'un matériau.

Le 2ème mode est utilisé lorsque les signaux doivent être traités numériquement (accumulation, lissage, décomposition...) L'originalité d'un tel procédé est la possibilité de balayer sur plusieurs zones d'énergie, caractéristiques du matériau ; chacune des zones est balayée en énergie l'une après l'autre et stockée en mémoire qui sera après reproduite sur une table traçante en fin d'acquisition.

II.4 - SYSTEME DE POMPAGE

La nécessité de garder la surface du solide la plus propre possible pendant l'analyse impose le travail avec un vide très poussé. Le vide est assuré par des pompes turbomoléculaires qui n'entraînent pas de contamination. Il est souvent entre 10^{-8} - 10^{-9} mbar.

II.5 - TRAITEMENT DE L'ECHANTILLON

Le spectromètre comprend en plus de la chambre d'analyse :

- une chambre de traitement basse pression (10^{-6} - 10^{-7} mbar)
- une seconde chambre de traitement pouvant aller

de la pression atmosphérique jusqu'à 15 bars.

Nous avons utilisé cette dernière pour effectuer les traitements sous différentes atmosphères réductrices (H_2 , CO et H_2/CO) et à des températures variables grâce à un montage que nous avons réalisé. Il comporte essentiellement trois circuits gazeux (H_2 , CO et N_2) munis de débitmètres à bille ainsi qu'un mélangeur.

La pression du montage est fixée et maintenue constante par un régulateur de pression amont GROVE placé en sortie.

Les analyses par S.P.X. ont été faites in situ après chaque traitement.

II.6 - DISPOSITION DE L'ECHANTILLON

Les échantillons étudiés se présentent sous forme de poudre. Pour les déposer sur le porte-échantillon, trois méthodes sont envisageables :

- La 1ère méthode consiste à presser la poudre sur un porte-échantillon en cuivre recouvert d'un métal mou tel que l'indium. Cette méthode présente un inconvénient du fait qu'on ne peut pas chauffer l'échantillon.

- La 2ème méthode consiste à mettre la poudre en suspension dans un agent mouillant (isopropanol ou alcool amylique) puis à vaporiser sur une face plane du porte-échantillon généralement en acier inoxydable.

- Dans la 3ème méthode, il s'agit de presser la poudre sur un porte-échantillon d'acier inoxydable couvert d'or creusé d'une cavité.

La 3ème méthode a été utilisée systématiquement.

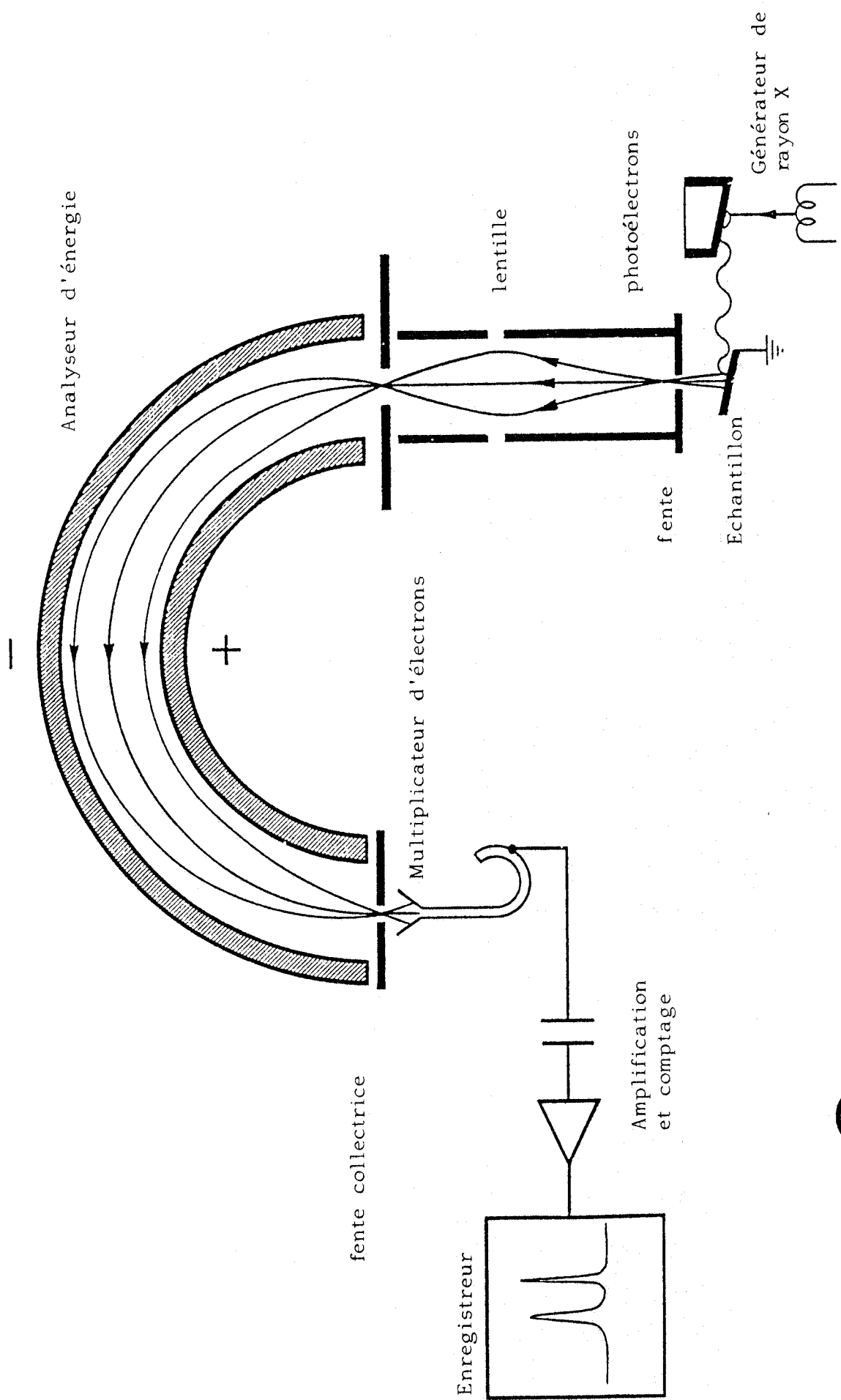


Figure 11.1 : Schéma d'un spectromètre de photoélectrons.

A N N E X E I I I

ooOoo

RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

III.1 - PRINCIPE ELEMENTAIRE DE LA R.P.E.

Un électron tournant sur lui-même possède un moment angulaire \vec{a} appelé spin et un moment magnétique $\vec{\mu}$ colinéaire et proportionnel à \vec{a} . Le rapport $\gamma = \vec{\mu}/\vec{a}$ est appelé rapport gyromagnétique. Lorsqu'on applique sur un échantillon un champ magnétique H , les moments magnétiques des électrons, orientés auparavant au hasard, vont s'orienter dans le même sens que \vec{H} ou en sens contraire.

Le champ magnétique a pour effet de séparer le niveau fondamental d'énergie des électrons en deux niveaux dont l'écart d'énergie est égal à $g_L \beta H_0$ (g est le facteur de Landé et β le magnéton de Bohr). En langage de mécanique quantique, on dit que H lève la dégénérescence du niveau Zeeman doublement dégénéré de l'électron.

Lorsqu'on excite l'échantillon avec une onde électromagnétique de fréquence ν perpendiculairement à H , il y a résonance quand un électron du niveau inférieur (spin dans le sens \vec{H}) saute sur le niveau supérieur par basculement de spin en adsorbant l'énergie du photon incident à condition que celle-ci soit égale à la différence d'énergie de deux niveaux. La relation de résonance s'écrit $h\nu = g_L \beta H$ (h est la constante de Planck).

III.2 - INTERACTIONS DE L'ELECTRON CELIBATAIRE

Un électron non apparié d'un radical ou d'une substance est influencé par des interactions avec des atomes voisins de sorte que l'étude de cette dépendance peut nous renseigner sur le réseau environnant.

a) Le couplage spin-orbite :

Un électron isolé, qui se déplace sur une orbite, possède

un moment cinétique orbital \vec{l} et par sa rotation sur lui-même un moment cinétique de spin \vec{s} . Pour un ensemble d'électrons isolés, on définit un moment cinétique orbital \vec{L} et un moment cinétique du spin \vec{S} , sommes des moments cinétiques orbitaux et de spins individuels et l'on appelle couplage Russel-Saunders le couplage \vec{L} et \vec{S} .

En général, lorsque les électrons non appariés ne sont pas isolés, le moment orbital se couple de façon énergétique avec le champ cristallin ou le champ électrique des covalences. Ce couplage "verrouille l'orbite" qui n'est alors plus libre de s'orienter dans un champ magnétique extérieur et ne participe plus au paramagnétisme. Le facteur g est donc voisin de deux. En fait, il subsiste toujours un faible couplage spin-orbite qui conduit à une énergie mutuelle supplémentaire égale à $\lambda L.S.$, où λ est une constante appelée "constante de couplage spin-orbite". De plus ce couplage lève la dégénérescence des niveaux de spin qu'il sépare en $(2S + 1)$ sous niveau : c'est la structure fine.

Les courbes représentant l'écartement des niveaux d'énergie en fonction du champ H ne sont pas de droites, comme on le représente le plus souvent, mais des courbes dont l'écart avec une droite dépend de l'orientation du cristal étudié par rapport au champ H . On observe donc un déplacement du signal quand on modifie cette orientation : c'est ce que l'on appelle "l'anisotropie de la résonance".

b) L'interaction de l'électrons non apparié avec les noyaux :

En général, l'interaction entre le spin électronique et le moment cinétique orbital est faible. De même il peut exister un couplage faible entre les spins nucléaires \vec{I} et \vec{S} alors que le champ magnétique intense utilisé tend à orienter séparément \vec{I} et \vec{S} . Ce couplage subdivise le niveaux électroniques selon les règles de sélection :

$$\Delta M_S = \pm 1 \text{ et } \Delta M_I = 0$$

C'est la structure hyperfine. On distingue deux types d'interactions hyperfines :

- l'une isotrope qui fait intervenir les électrons "s"
- l'autre anisotrope qui fait intervenir les électrons p, d ou f.

III.3 - TRAITEMENT DES SPECTRES R.P.E.

a) Détermination du facteur g

Le facteur g est un tenseur dont les valeurs principales (g_{xx} , g_{yy} , g_{zz}) caractérisent la symétrie du champ cristallin (figure III.1)

- si le champ est isotrope, $g_{xx} = g_{yy} = g_{zz} = g_{iso}$
- si la symétrie est axiale, $g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp}$ et $g_{zz} = g_{//}$
- si la symétrie est orthorhombique, $g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$

On peut déterminer le facteur g à partir de la formule $h\nu = g\beta H$. Mais il est plus facile et plus précis d'utiliser une cavité double et un standard de g connu. Pour l'échantillon à analyser nous avons :

$$h\nu = g\beta H$$

et pour l'échantillon standard :

$$h\nu = g_o\beta H_o$$

d'où :

$$g = g_o \frac{H_o}{H}$$

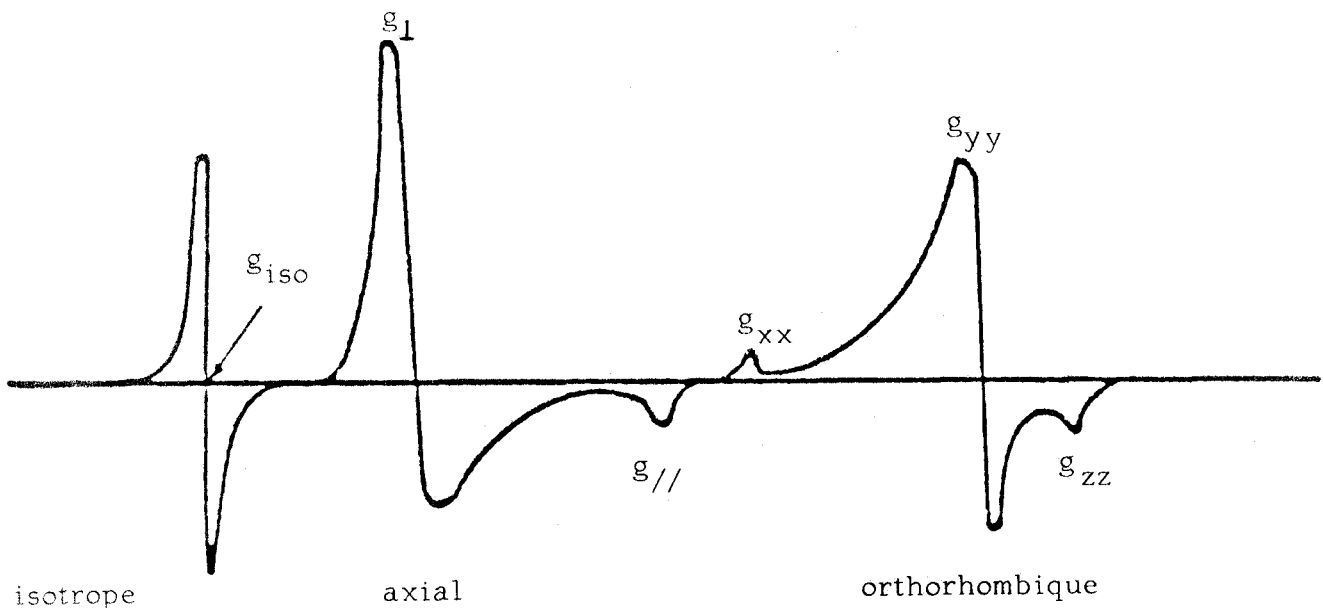


Figure III.1

b) Mesure quantitative de concentration de spins :

En l'absence de saturation, l'aire sous la courbe d'absorption est proportionnelle au nombre de spins non appariés de l'échantillon. Dans le cas des mesures quantitatives de concentration, il faut étudier préalablement le phénomène de saturation.

En l'absence de saturation, trois cas sont à envisager :

- les spectres ont la même largeur de raie et la même forme, si N représente la concentration de spins et h la hauteur de la raie :

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{h_1}{h_2}$$

- les spectres ont des largeurs de raie différentes mais la même forme :

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{h_1 (H_1)^2}{h_2 (H_2)^2}$$

On peut enfin mesurer l'aire sous la courbe d'absorption c'est-à-dire intégrer deux fois le spectre obtenu (48).

III.4 - APPAREILLAGE

L'appareil utilisé est le spectromètre Varian (E9), muni d'une cavité double rectangulaire. Seule une des cavités sera utilisée et modulée à 100 kHz (figure III.2). Un guide d'onde relie le klystron à la cavité résonante contenant l'échantillon par l'intermédiaire d'un circulateur. L'échantillon à analyser, contenu dans un tube RPE isolé, est placé dans la cavité dans une région où le champ oscillant est maximum. Les mesures sont faites en comparant le spectre R.P.E de l'échantillon étudié à celui de l'échantillon connu (strong pitch Varian). Le spectre de résonance est obtenu sur un enregistreur XY, l'axe X est asservi au balayage du champ et l'axe Y à la dérivée du courant du cristal par rapport au champ.

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

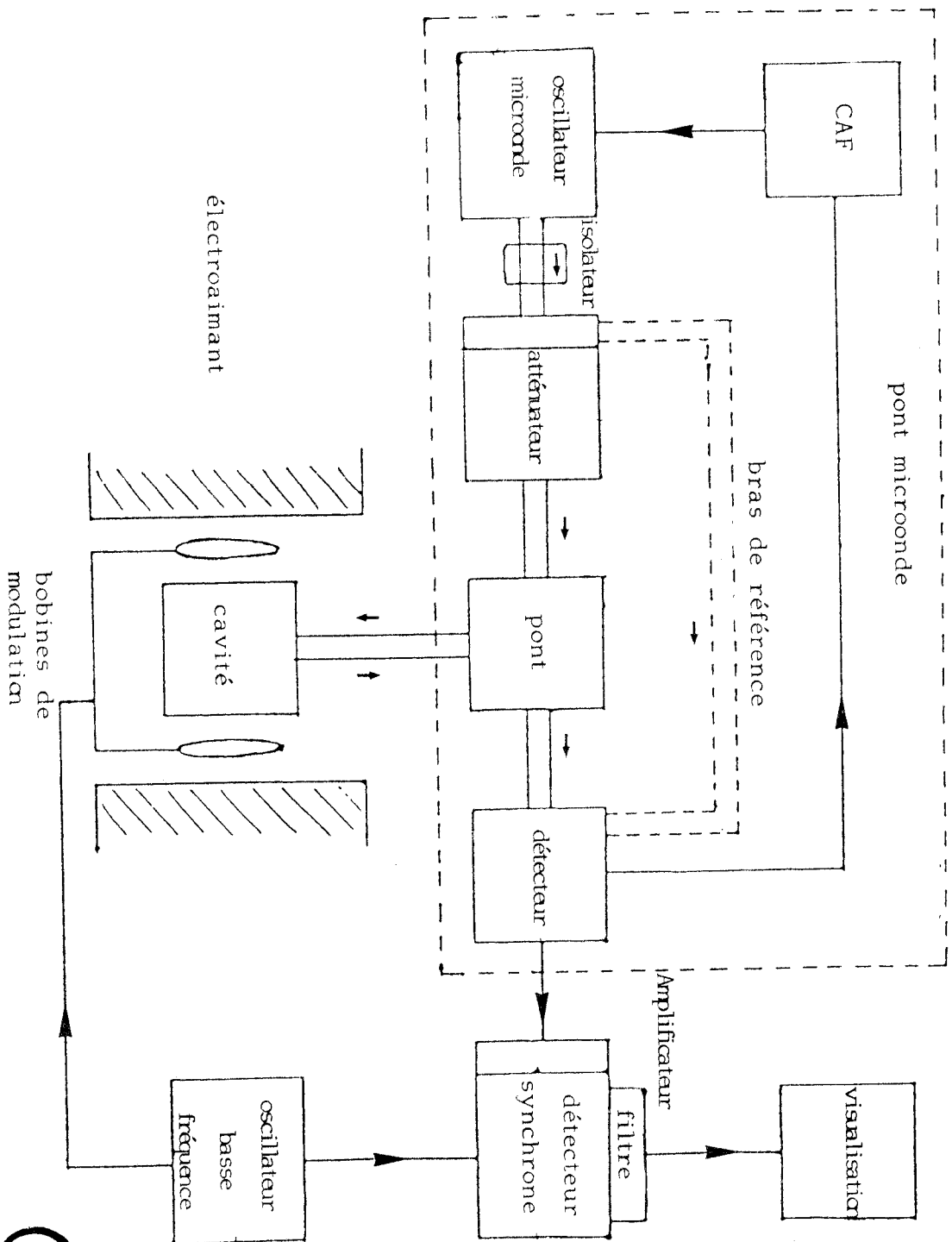


Figure III.2 : Schéma de principe d'un spectromètre RPE.

A N N E X E I V

ooOoo

SPECTROSCOPIE DE RETRODIFFUSION IONIQUE

IV.1 - RETRODIFFUSION

Elle 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' , transmise à l'élément cible (figure IV.1).

Dans le cas d'une collision binaire élastique, l'énergie de l'ion diffusé s'écrit donc :

$$E = E_0 - E'$$

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

IV.2 - ANALYSE QUALITATIVE

L'identification des éléments présents à la surface d'un matériau se fait par la mesure d'un facteur cinématique E/E_0 et comparaison par rapport aux valeurs théoriques. E et E_0 sont reliés par la relation suivante :

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

avec

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

Chaque élément de masse M_2 peut ainsi être détecté et identifié lorsque la masse M_1 de l'ion incident lui est inférieur. En considérant le rapport E/E_0 variant entre 0 et 1, on constate

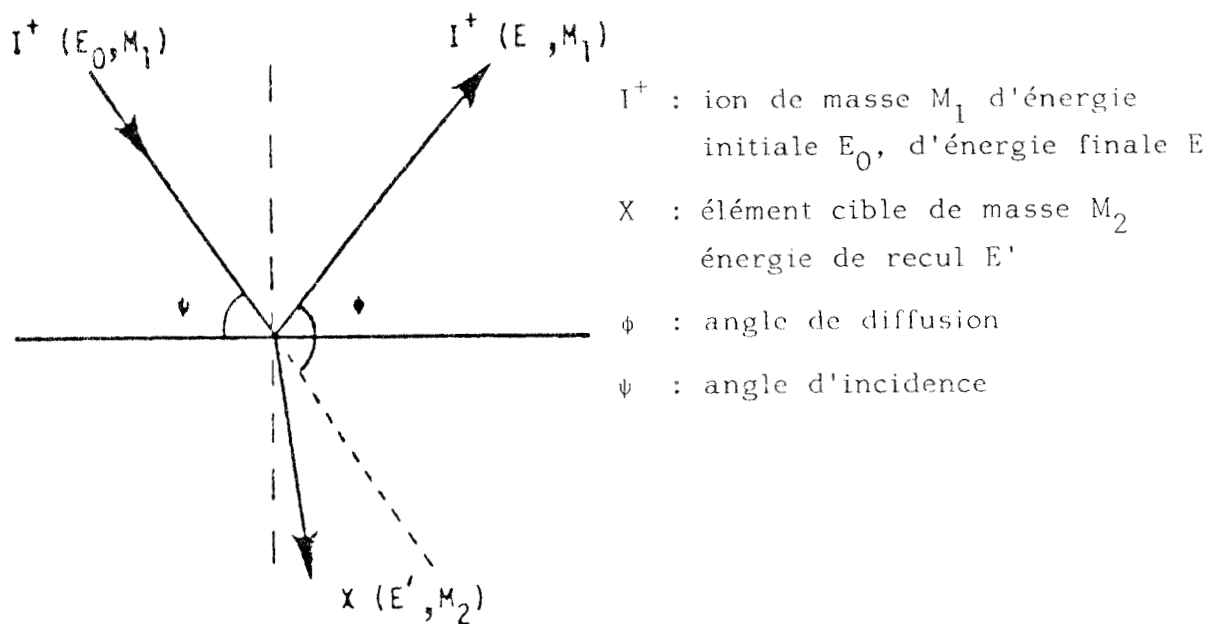


Figure IV.1 : Schéma d'une collision entre I^+ et X
 dans le repère du laboratoire.

que chaque élément a un facteur cinématique particulier qui est fonction de l'angle de diffusion et de M_1 . 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. Cet ion 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 sur la figure IV.2 la grande différence d'intensité $I_{\text{Cu}} / I_{\text{Th}}$ provoquée par le changement de l'énergie de l'ion qui n'est pas dû ici à une modification de la concentration ($\text{Cu/Th} = 0,092$).

La figure IV.3 représente le cas réel d'un spectre de rétrodiffusion pour un échantillon donné (49). 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, l'épaule C représente les ions ayant subi une collision binaire ou multiple inélastique, les pics D et E sont dus à des impuretés soit de l'échantillon, soit de faisceau incident, enfin le pic F est dû aux ions positifs secondaires arrachés de l'échantillon. La présence de ce pic peut être réduite en bombardant l'échantillon avec un flux d'électron qui neutralise en partie les ions sans perturber le phénomène d'érosion, ni la rétrodiffusion des ions de gaz rare.

IV.3 - ANALYSE QUANTITATIVE

La concentration en surface d'une espèce x donnée peut être calculée théoriquement d'après la formule :

$$I_x^+ = I_0^+ \frac{d\sigma_x}{d\Omega} \sigma_x R \Delta \Omega T$$

avec :

$\frac{d\sigma_x}{d\Omega}$: section différentielle de diffusion de l'élément x pour l'énergie E_0 et l'angle ϕ

Ω : angle solide de collection des ions de l'analyseur

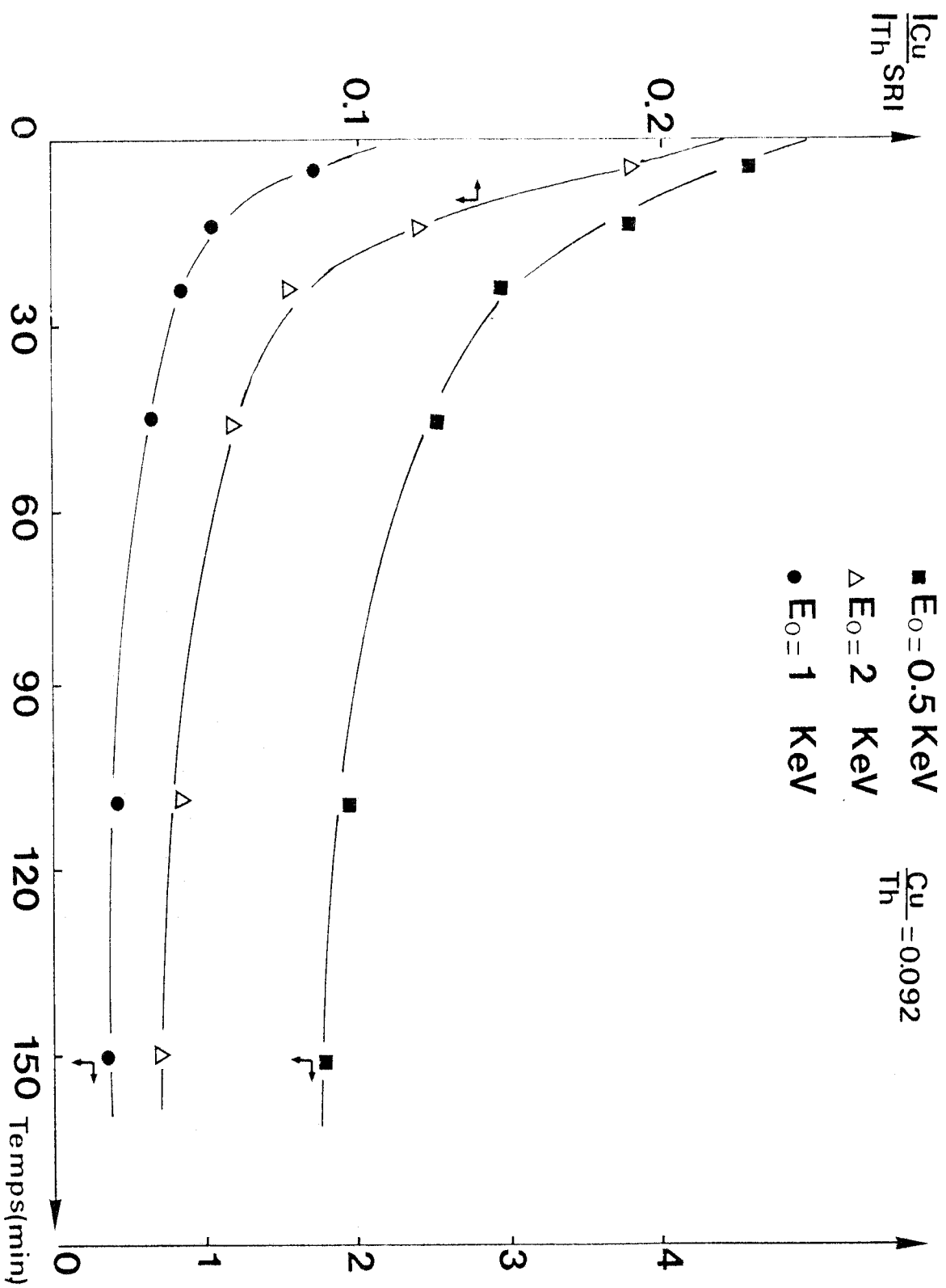
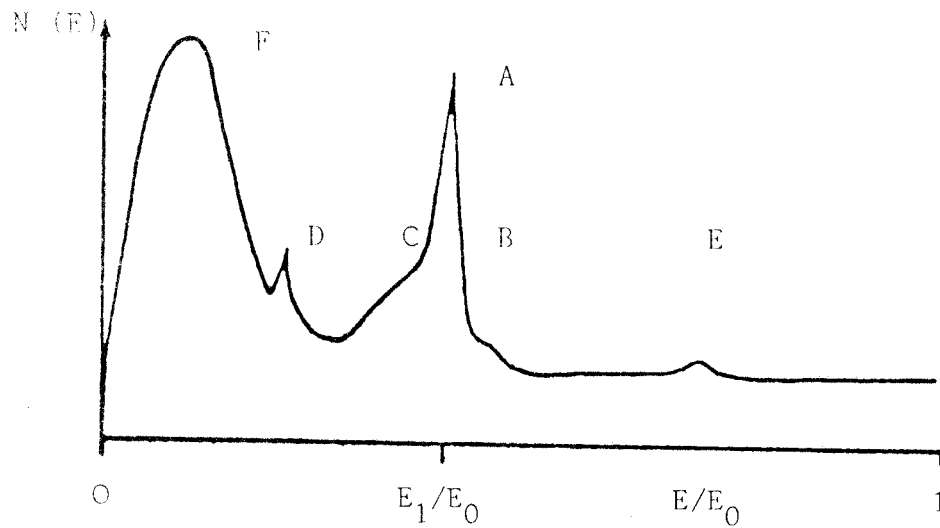


Figure IV.2 : Variation du rapport d'intensité $\frac{I(Cu)}{I(Th)}$ en fonction du temps d'érosion à différentes Energies E_0 .



- 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 IV.3 : Spectres d'ions rétrodiffusés (I^+) d'un matériau X.

T : facteur de transmission du spectromètre

R : facteur de rugosité

N_x : densité d'éléments x détectés dans les conditions données

Pratiquement, la connaissance de certains facteurs est difficile et on se servira des rapports d'intensités pour comparer la composition des échantillons.

IV.4 - ANALYSE EN EROSION

L'objectif d'une telle analyse est d'obtenir des informations sur la distribution de la concentration en profondeur. Elle 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).

IV.5 - APPAREILLAGE

Le spectromètre utilisé est le même que pour l'analyse S.P.X. (Leybold-Heraeus LHS 10).

Entre les deux techniques, seules diffèrent la polarité utilisée de l'analyseur (détection d'ions) et la source qui est un canon à ion avec une alimentation gazeuse.

Le canon fournit un flux d'ions monoénergétique, fonction de l'énergie, modulable par l'intensité du filament appliqué (0,01 à 10 mA) et fonction de la nature de l'ion (He^+ dans notre cas).

Le faisceau d'ions a un diamètre moyen de l'ordre de mm, la surface est $\sim 4 \text{ mm}^2$. 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 : $T \sim \Delta E$.

L'analyseur est utilisé en mode $\Delta E/E = \text{Cte}$ et un facteur de retard $B = 3$.

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

La disposition de l'échantillon est de la même manière qu'en S.P.X. Il convient cependant de procéder avec le plus grand soin car cette technique est beaucoup plus sensible aux contaminations de la surface que la S.P.X.

A N N E X E V

ooOoo

HYDROGENATION DE DIENES

V.1 - MONTAGE CATALYTIQUE

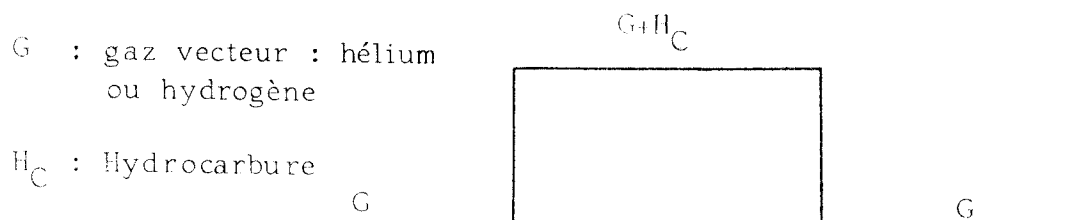
Les réactions d'hydrogénation de diènes sont faites à pression constante d'hydrocarbure dans un système à flux en microréacteur à impulsion. L'appareillage utilisé est représenté sur la figure V.1, il comprend :

- un système d'introduction et de purification des gaz, comportant vannes, trains de purification ($\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ pour l'oxygène et piège à -80°C pour l'eau), débitmètres et manomètre.

- un système d'injection d'hydrocarbure permettant le dégazage de celui-ci.

- un piège à distillation afin de fixer une pression constante d'hydrocarbure (5 à 40 torrs) par distillation à basse température (-30° à -50°C). Celle-ci est obtenue à l'aide de mélanges réfrigérants.

- un catharomètre afin de contrôler le passage et la pression d'hydrocarbure. Le signal observé au cours d'une injection est rectangulaire et sa hauteur est proportionnelle à la pression d'hydrocarbure (figure V.2).



- un ou deux microréacteurs à implusions dans un même four contenant le(s) catalyseur(s) au-dessus d'un verre fritté. Dans ce cas, les conditions opératoires sont identiques et une étude comparative est possible si l'un des réacteurs est chargé à l'aide d'un catalyseur de référence.

- un septum et un débitmètre placés à la sortie de chacun des réacteurs afin de récupérer les produits et de contrôler les débits en sortie.

V.2 - ANALYSE DES PRODUITS

Les produits sont analysés à température ambiante par chromatographie en phase gazeuse à "détection FID" sur une colonne (10 m, 1/8") de diméthylsulfolane (DMS) à 20 % sur "Fire brick" (80 à 100 mesh). La température de l'injecteur est 130° C, celle du détecteur est 100° C ; l'hélium est utilisé comme gaz vecteur.

V.3 - EXPRESSION DES RESULTATS

V.3.1 - Conversion

La composition du mélange à la sortie du réacteur est déduite des chromatogrammes. Dans le cas de l'hydrogénation des diènes, la surface d'un pic (S_i) représentatif d'une espèce i est proportionnelle à sa concentration. La conversion des produits hydrogénés est :

$$\alpha_H = \frac{\sum_j S_j}{\sum_i S_i} \quad j \text{ représentant les produits hydrogénés}$$

De même, on définit α_I , conversion d'isomérisation

$$\alpha_I = \frac{\sum_k S_k}{\sum_i S_i} \quad k \text{ représentant les produits isomérisés}$$

V.3.2 - Activité

L'activité (A) d'un catalyseur est définie comme le nombre de moles de réactifs par unité de temps, ramené à l'unité de masse (M) de catalyseur.

Soient V_H et V_I les vitesses d'hydrogénation et d'isomérisation. On peut définir des activités d'hydrogénation (A_H) et d'isomérisation (A_I) par les relations :

$$A_H = \frac{V_H}{M} \quad \text{et} \quad A_I = \frac{V_I}{M}$$

$$V_H = \frac{\alpha_H d_{H_2}}{V_M} \frac{P_{HC}}{P_{H_2}}$$

avec :

d_{H_2} : Débit d'hydrogène

P_{H_2} : Pression d'hydrogène (peu différente de la pression atmosphérique)

P_{HC} : Pression d'hydrocarbure

V_M : Volume molaire à pression atmosphérique et température ambiante

Le débit en hydrogène est fixé, la vitesse d'hydrogénation est par conséquent proportionnelle à $\alpha_H P_{HC}$

$$V_H = K \alpha_H P_{HC} \quad \text{où } K \text{ est une constante}$$

Pour une même masse de catalyseur, l'activité d'hydrogénation est également proportionnelle à $\alpha_H P_{HC}$. Le même raisonnement est valable pour l'activité d'isomérisation. Il est alors possible de s'affranchir de cette constante pour peu que les résultats utilisés soient des rapports d'activités.

a piège à eau (-80° C)
 b débitmètre
 c injecteur
 d manomètre
 K₁ référence catharomètre
 K₂ mesure catharomètre

e piège d'injection
 f piège à distillation
 g, g' microréacteur à impulsion
 h, h' septum
 f, f' piège de récupération des produits
 ⊗ vannes ou robinets rotatifs

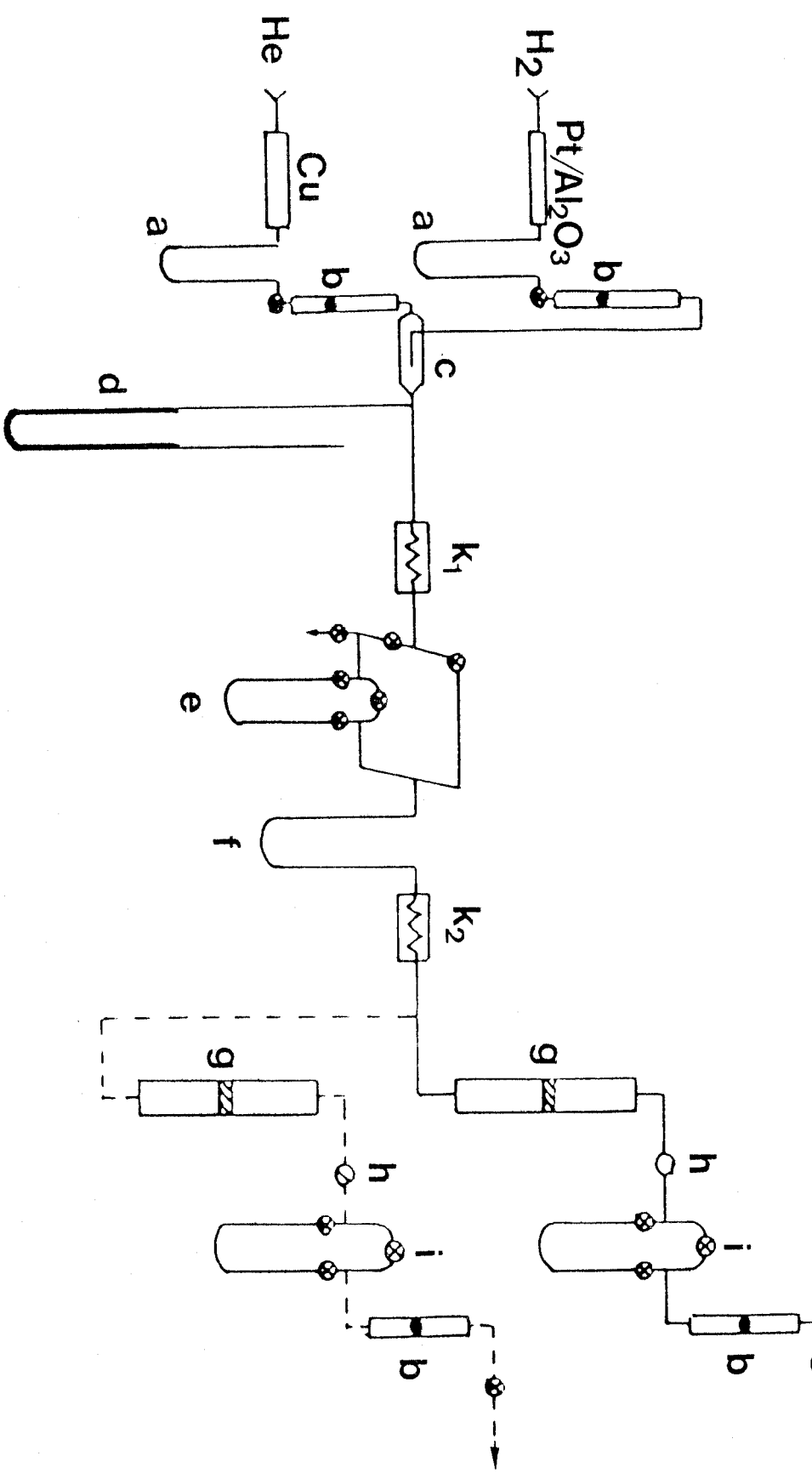


Figure V.1 : Montage catalytique.



A N N E X E V I

ooOoo

HYDROGENATION DU MONOXYDE DE CARBONE

VI.1 - DISPOSITIF EXPERIMENTAL

La réaction d'hydrogénation de monoxyde de carbone est réalisée à pression atmosphérique à l'aide du montage schématisé par la figure VI.1. Il comprend 4 parties :

- les circuits d'alimentations de gaz avec des débitmètres à bille et un système de purification ; l'oxygène est éliminé sur un catalyseur déoxo et l'eau contenue est retenue sur le tamis 4A.

- un réacteur en quartz contenant le catalyseur avec du carborundum au-dessus d'un verre fritté. Le réacteur est placé dans un four électrique, un thermocouple situé au niveau du lit catalytique, permet de suivre la température de la réaction.

- un système de prélèvement de produits de réactions à l'aide d'une seringue à gaz par l'intermédiaire d'un septum.

- enfin, un compteur à gaz pour mesurer le débit de sortie.

VI.2 - ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE

Toutes les analyses ont été faites par chromatographie en phase gazeuse.

CO et CO₂ sont analysés sur un chromatographe Intersmat dans les conditions suivantes :

- détection à catharomètre
- colonne carbosieve B 2m (80/100)
- gaz vecteur : hélium
- température du four : 50° C
- température de l'injecteur : 130° C

- température du détecteur : 130° C

CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , méthanol et diméthyléther (DME) sont analysés sur un chromatographe Girdel dans les conditions suivantes :

- ionisation de flamme
- colonne Porapak Q (3m) + Porapak R (2m)
- gaz vecteur : hélium
- température du four : fixée par programmation :
 - . 1 minute à 50° C
 - . 5° C/minute jusqu'à 180° C
 - . palier à 180° C
- température de l'injecteur : 150° C
- température du détecteur : 150° C

VI.3 - EXPRESSION DES RESULTATS

Les termes utilisés sont :

- la conversion de CO en produit i rapportée à une mole de CO à l'entrée, soit X_i

$$X_i = \frac{\text{nombre de moles de CO converties en produit i}}{\text{nombre de moles de CO à l'entrée}}$$

- la conversion totale : X_t

$$X_t = \sum_i X_i$$

- la sélectivité en produit i S_i , qui est le rapport du nombre de moles de CO ayant participé à la formation du produit i au nombre total de moles de CO transformées

$$S_i = \frac{X_i}{X_t}$$

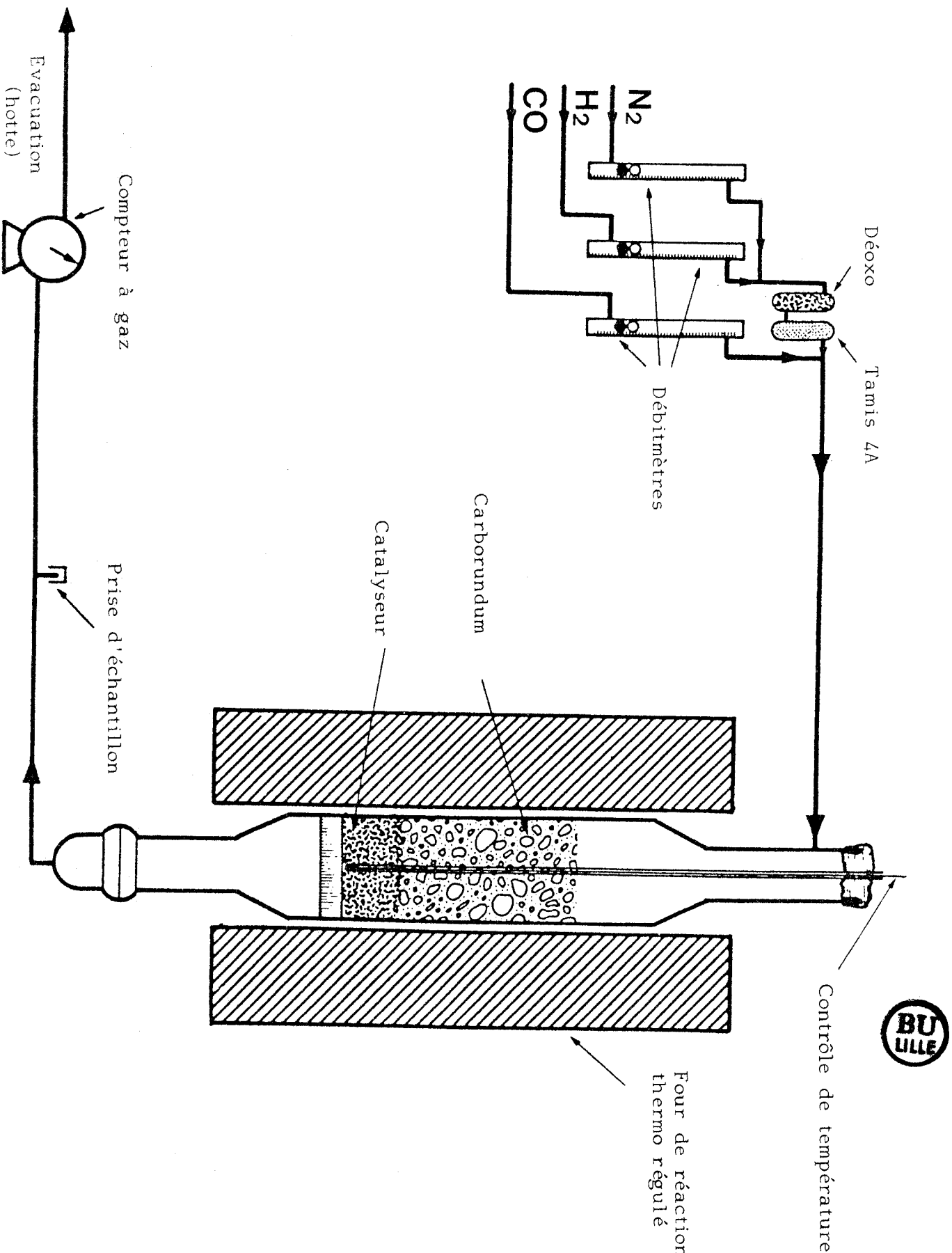


Figure VI.1 : Appareillage.

BIBLIOGRAPHIE DES ANNEXES

- (1) - K. SIEGBAHN
In Electron Spectroscopy, D.A. Shirley Ed. (North-Holland, Amsterdam),
P. 15, (1972).
- (2) - K. SIEGBAHN et al.
ESCA ; Atomic, molecular and solid state structure studies by means
of electron spectroscopy - Almquist and Wiksells. Uppsala, (1967).
- (3) - C.J. POWELL
Surf. Sci., 44, 29 (1974).
- (4) - I. LINDAU et W.E. SPICER
J. Electr. Spectr. and Relat. Phenom., 3, 409 (1974).
- (5) - J.J. QUINN
Phys. Rev., 126, 1453 (1962).
- (6) - T. KOOPMANS
Physica, 1, 104 (1934).
- (7) - Y. BAER
J. Micros. Spectr. Electr., 1, 87 (1976).
- (8) - D.A. SHIRLEY
Chem. Phys. Lett., 16, 220 (1972).
- (9) - J.W. CADZUK, M. SUNJIC
Phys. Rev. B., 12, 524 (1975).
- (10) - R. HOOGEWIJS, L. FIERMANS et J. VENNIK
J. Micros. Spectr. Electr., 1, 109 (1976).
- (11) - C.S. FADLEY
Electron Emission Spectroscopy, W. DEKEYSER et Coll., Editeurs,
Reidel-Dordrecht, Netherlands, (1973).

- (12) - L.I. YIN, I. ADLER, T. TSANG, L.J. MATIENZO et S.O. GRIM,
Chem. Phys. Lett., 24, 81 (1974).
- (13) - G.K. WERTHEIM, R.L. COHEN, A. ROSENCWAIG et H.J. GUGGENHEIM
In Electron Spectroscopy, D.A. Shirley Ed. (North-Holland, Amsterdam),
P. 813, (1972).
- (14) - S. PIGNATARO, A. FOFFANI et G. DISTEFANO
Chem. Phys. Lett., 20, 350 (1973).
- (15) - K.S. KIM
J. Electr. Spectr. and Relat. Phenom., 1, 251 (1972/1973).
- (16) - K.S. KIM
J. Electr. Spectr. and Relat. Phenom., 3, 217 (1974).
- (17) - D.C. FROST, C.A. Mc DOWELL et I.S. WOOLSEY
Chem. Phys. Lett., 17, 320 (1972).
- (18) - A. ROSENCWAIG et G.K. WERTHEIM
J. Electr. Spectr. and Relat. Phenom., 1, 493 (1972/1973).
- (19) - B. WALLBANK, C.E. JOHNSON et I.G. MAIN
J. Phys. C. Solid State Phys., 6, L.493 (1973).
- (20) - T.A. CARLSON, J.C. CARVER, L.J. SAETHRE, F. GARCIA SANTIBANEZ
et G.A. VERNON
J. Electr. Spectr. and Relat. Phenom., 5, 247 (1974).
- (21) - G.A. VERNON, G. STUCKY et T.A. CARLSON
Inorg. Chem., 15, 279 (1976).
- (22) - B. WALLBANK, I.G. MAIN et C.E. JOHNSON
J. Electr. Spectr. and Relat. Phenom., 5, 259 (1974).
- (23) - C.A. TOLMAN, W.M. RIGGS, W.J. LINN, C.M. KING et R.C. WENDT
Inorg. Chem., 12, 2770 (1973).
- (24) - L.J. MATIENZO, L.I. YIN, S.O. GRIM et W.E. SWARTZ
Inorg. Chem., 12, 2762 (1973).

- (25) - D.A. SHIRLEY
Chem. Phys. Lett., 23, 85 (1973).
- (26) - J.H. SCOFIELD
J. Electr. Spectr. and Relat. Phenom., 8, 129 (1976).
- (27) - J. SZAJMAN, J.G. JENKIN, R.C.G. LECKEY et J. LIESEGANG
J. Electr. Spectr. and Relat. Phenom., 19, 393 (1980).
- (28) - S. EVANS, R.G. PRITCHARD et J.N. THOMAS
J. Electr. Spectr. and Relat. Phenom., 14, 341 (1978).
- (29) - a) D. PENN
J. Electr. Spectr. and Relat. Phenom., 9, 29 (1976).
b) D. PENN
Phys. Rev. B 13 5248 (1976).
- (30) - M. EBEL
Surf. Interf. Anal., 2, 173 (1980).
- (31) - J. MENDIALDUA
Thèse d'Etat LILLE N° 599 (1983).
- (32) - P.E. LARSON
Anal. Chem., 44, 1678 (1972).
- (33) - W.J. CARTER, G.K. SCHWEITZER et T.A. CARLSON
J. Electr. Spectr. and Relat. Phenom., 5, 827 (1974).
- (34) - S. LARS, T. ANDERSSON et M.S. SCURRELL
J. Catal., 59, 340 (1979).
- (35) - P. BRANT et R.D. FELTMAN
J. Electr. Spectr. and Relat. Phenom., 9, 77 (1976).
- (36) - D. BRIGGS
dans Handbook of X Ray and Ultra-violet Photoelectron Spectroscopy
Ed. D. BRIGGS, Heyden, London-Philadelphia, Rheine p 171 (1977).

- (37) - M. OKU et K. HIROKAWA
J. Electr. Spectr. and Relat. Phenom, 8, 475 (1976).
- (38) - M. OKU et K. HIROKAWA
J. Solid State Chem, 30, 45 (1979).
- (39) - R.P. GUPTA et S.K. KEN
Phys. Rev. : a) B10, 71 (1974)
b) B12, 15 (1975).
- (40) - S.P. KOWALCZYK, L. LEY, F.R. Mc FEELY et D.A. SHIRLEY
Phys. Rev., B11, 1721 (1975).
- (41) - I.G. MAIN et J.F. MARSHALL
J. Phys., C9, 1603 (1976).
- (42) - T. ROBERT et G. OFFERGELD
Phys. Stat. Sol., A14, 277 (1972).
- (43) - N.S. Mc INTYRE et M.G. COOK
Anal. Chem., 47, 13 (1975).
- (44) - I. NAKAI, Y. SUGITANI, K. NAGASHIMA et Y. NIWA
J. Inorg. Nucl. Chem., 40, 789 (1978).
- (45) - A. D'HUYSSER, B. LEREBOURS-HANNOYER, M. LENGLET et J.P. BONNELLE
J. Solid. State Chem., 39, 246 (1981).
- (46) - V.A.M. BRABERS
Mat. Res. Bull., 18, 861 (1983).
- (47) - W.L. BAUN
Appl. Surf. Sci., 1, 81 (1977).
- (48) - C.F. AISSI
Thèse d'Etat LILLE N° 592 (1983).



RESUME

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

Des oxydes mixtes : Cu-Cr-O, Cu-Al-O et Cu-Th-O ont été préparés par coprécipitation et testés dans l'hydrogénation de diènes et du monoxyde de carbone. Une étude physico-chimique sous H_2 , CO et H_2/CO a été entreprise afin de suivre le comportement de ces composés sous différentes atmosphères réductrices et dans des conditions proches de la catalyse.

A l'état oxyde, la diffraction X et la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X ont permis de vérifier la structure spinelle et de déterminer la distribution ionique des espèces cuivriques dans les sites tétraédriques et octaédriques pour les composés Cu-Cr-O et Cu-Al-O. Par contre, les solides Cu-Th-O ont une structure moins bien définie : l'utilisation de la Résonance Paramagnétique Electronique et la Spectroscopie de Rétrodiffusion Ionique en plus des deux techniques citées plus haut, montrent une espèce cuivre particulière Cu_x^{2+} , localisée en substitution d'un thorium dans le réseau de la thorine.

La réduction des composés spinelles sous H_2 donne des ions cuivreux en environnement tétraédrique et octaédrique avec formation de cuivre métallique ; l'effet réducteur du CO est moins important et son adsorption sous forme moléculaire sur le solide réduit a pu être constatée. Sous mélange H_2/CO , un traitement réducteur sous H_2 avant l'introduction du mélange réactionnel permet de conserver la structure spinelle. La rétention de cette structure est essentielle pour ces composés : en effet, l'étude catalytique montre que, dans l'hydrogénation de diènes et la synthèse du méthanol, l'activité est liée à l'espèce cuivre monovalent stabilisée dans un site octaédrique de la structure spinelle. Un schéma réactionnel a pu être proposé. Dans le cas des oxydes Cu-Th-O, l'activité est liée à l'espèce Cu_x^+ octa-coordinée. Une modélisation du site catalytique par un cuivre tri-insaturé a été déduite par analogie avec les composés précédents.

Enfin, il est essentiel de souligner l'importance de l'activation des solides par un traitement réducteur sous H_2 à des températures bien définies avant de démarrer les réactions catalytiques. Ces composés peuvent alors agir comme des réservoirs d'hydrogène.

MOTS CLEF : OXYDES MIXTES DE Cu - SPECTROMETRIE PHOTOELECTRON
SPINELLES - SPECTROMETRIE R.P.E.
HYDROGENATION - SPECTROMETRIE IONS RETRODIFFUSES