

50376
1989
221

N° d'ordre : 387

50376
1989
221

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES-ARTOIS

pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN SPECTROCHIMIE

par

Marina PREVOST

**ETUDE PAR SPECTROSCOPIES XPS ET ISS
D' HETEROPOLYOXOMETALATES MASSIQUES ET SUPPORTES,
CATALYSEURS D' OXYDATION SELECTIVE. INTERACTION
SUPPORT - PHASE DEPOSEE**



Soutenue le 29 Juin 1989 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

J.P. BONNELLE

**Président et
Rapporteur**

J. VEDRINE

Rapporteur

P. COURTINE

Examineur

D. OLIVIER

Examineur

G. HERVE

Examineur

Y. BARBAUX

Examineur

G. HECQUET

Examineur



030 024117 5

A MES PARENTS

A HENRI ET SA FAMILLE

A MES SOEURS ET LEUR FAMILLE

A TOUS MES AMIS

Ce travail a été réalisé dans le Laboratoire de Catalyse Homogène et Hétérogène de l'Université des Sciences et Techniques de Lille-Flandres Artois, Unité de Recherches Associée au C.N.R.S. N°402

J'exprime ma profonde gratitude à son Directeur Monsieur le Professeur J.P. BONNELLE pour m'avoir permis d'effectuer un travail de recherche au sein de son laboratoire et d'avoir mis à ma disposition les moyens nécessaires à l'aboutissement de ce travail.

Monsieur J. VEDRINE, Directeur de Recherches à l'Institut de Recherches sur la Catalyse à Lyon, a accepté d'examiner de façon approfondie ce travail et de participer au Jury de cette thèse, je l'en remercie sincèrement.

Je suis très honorée de la présence dans ce Jury, de Monsieur P. COURTINE, Professeur à l'Université de Technologie de Compiègne. Je le remercie pour l'intérêt qu'il a manifesté pour mes travaux.

Madame D. OLIVIER, Directrice de l'Institut de Recherche sur la Catalyse, me fait l'honneur de participer au Jury de cette thèse, je l'en remercie sincèrement.

Je remercie Monsieur G. HERVE pour avoir accepté de juger mon travail en participant au jury de cette thèse

Monsieur G. HECQUET a bien voulu faire partie du Jury, je l'en remercie vivement.

Mes remerciements s'adressent tout particulièrement à Mademoiselle Y. BARBAUX pour la confiance qu'elle m'a accordée au cours de ce travail et pour la grande rigueur scientifique avec laquelle elle a dirigé mes recherches. Je lui suis très reconnaissante pour ses conseils, ses critiques judicieuses et constructives et pour l'aide précieuse qu'elle m'a prodiguée dans l'élaboration de ce mémoire.

Monsieur L. GENGEMBRE, Ingénieur de Recherches m'a beaucoup aidée, aussi bien dans l'utilisation des spectromètres que dans l'exploitation des résultats. Sa bonne humeur générale, malgré mon désordre chronique et ma négligence envers le kalankoé, sa sympathie et sa constante disponibilité ont beaucoup contribué à maintenir mon moral au beau fixe, je le remercie chaleureusement.

La réalisation et la maintenance mécanique et électronique ont été effectuées par Messieurs M. CLEMENT, D. CLAYES et J.C. MARCHAL, qu'il trouvent ici l'expression de mes vifs remerciements.

Je remercie également Madame B. GRZYBOWSKA, Professeur à l'Institut de Catalyse à Cracovie (Pologne), Monsieur M. FOURNIER, Chargé de Recherches au Laboratoire de Physico-chimie Inorganique de l'Université Pierre et Marie Curie, et Monsieur J.C. Janel du Laboratoire d'Analyses de NORSOLOR qui a réalisé les spectres de diffraction par rayons X, pour les discussions enrichissantes que nous avons eues.

Il m'est agréable de remercier ici Madame SAINLEGER pour l'aide quelle m'a apportée dans la reproduction de cet ouvrage, dans une bonne humeur communicative.

Je remercie chaleureusement tous les membres du Laboratoire qui par leur sympathie, leur humour, voire même leur amitié, ont rendu agréable mon séjour parmi eux, je ne les oublierai pas.

Je ne terminerai pas sans remercier très vivement Béatrice et Hubert DELOBEL pour leur générosité et leur affection, ils ont constitué un soutien moral important tout au long de mes études, et je leur en suis infiniment reconnaissante.

TABLE DES MATIERES

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

	PAGE
INTRODUCTION GENERALE.....	1
<u>CHAPITRE I</u> : GENERALITES SUR LES HETEROPOLYANIONS.....	6
I. ORIGINE ET STRUCTURE DES HETEROPOLYANIONS (HPA). 6	
I.1. Structure de Keggin des phosphomolybdates..	7
I.2. L'eau dans la structure des hétéropolyanions	11
I.3. Echange d'oxygène dans la structure.....	15
II. DESHYDRATION ET DECOMPOSITION THERMIQUE DES HETE- POLYANIONS.....	17
II.1. La déshydratation des acides.....	17
II.2. La déshydratation des sels.....	18
II.3. Influence de la substitution du vanadium sur La déshydratation des hétéropolyanions.....	20
III. REDUCTION DES HETEROPOLYANIONS, PROPRIETES REDOX. 21	
III.1. Réduction des acides.....	21
III.2. Réduction des sels.....	23
III.3. Réduction des composés substitués par le vanadium.....	24
III.4. La réoxydabilité des espèces réduites.....	26
IV. PROPRIETES ACIDES DES HETEROPOLYANIONS.....	27
IV.1. Les acides.....	27
IV.2. Les sels.....	29

V. CATALYSE.....	31
V.1. Catalyse acide.....	31
V.2. Catalyse d'oxydoréduction.....	33
V.3. Le rôle de l'eau dans la catalyse.....	35
V.4. Acidité et pouvoir oxydant.....	36
VI. CONCLUSION.....	37
 <u>CHAPITRE II</u> : PREPARATION DES CATALYSEURS.....	45
I. LES CATALYSEURS MASSIQUES.....	45
I.1. Les catalyseurs vanadophosphomolybdiques...	45
I.2. Les sels de sodium.....	46
I.3. Caractérisation en solution.....	46
I.4. Caractérisation du solide.....	48
II. LES CATALYSEURS SUPPORTES.....	51
II.1. Préparation des catalyseurs supportés.....	51
II.2. Traitement des catalyseurs supportés.....	53
II.3. Teneur en molybdène des échantillons prépa- rés.....	54
II.4. Inconvénients du mode de préparation.....	54
 <u>CHAPITRE III</u> : CARACTERISATION DES SUPPORTS.....	58
I. COMPOSITION MASSIQUE ET SUPERFICIELLE DES SUPPORTS.....	59
I.1. La silice.....	59
I.2. Les carbures de silicium.....	60
I.3. Le mélange SiC-SiO ₂	62
II. STRUCTURE.....	70
II.1. Structure des carbures de silicium.....	70
II.2. Structure du mélange SiC-SiO ₂	73

III. LES ENERGIES DE LIAISON.....	74
III.1. La silice.....	74
III.2. Le mélange SiC-SiO ₂	74
III.3. Les carbures de silicium.....	75

CHAPITRE IV : COMPOSITION SUPERFICIELLE ET STABILITE DES CATALYSEURS.....	83
I. COMPOSES MASSIQUES.....	83
I.1. Résultats des mesures X.P.S.....	83
I.2. Résultats des mesures de potentiel de surface.....	104
I.3. Discussion.....	108
II. LES CATALYSEURS SUPPORTES.....	109
II.1. Résultats des mesures de potentiel de surface.....	109
II.2. Discussion.....	113
II.3. Résultats des mesures X.P.S.....	114
II.4. Discussion des résultats X.P.S.....	123
III. CONCLUSION.....	123

CHAPITRE V : REPARTITION SUPERFICIELLE DES HETEROPOLYACIDES A LA SURFACE DES SUPPORTS.....	127
I. PRESENTATION DES MODELES DE RECOUVREMENT SUPERFICIEL ENVISAGEABLES.....	127
I.1. La solution solide.....	127
I.2. Le recouvrement en couche homogène.....	128
I.3. Le recouvrement en blocs.....	128
I.4. Exploitation des modèles de recouvrement.....	129
II. RESULTATS DES MESURES I.S.S.....	132
II.1. Intensité du molybdène	132
II.2. Intensité de l'oxygène.....	136
II.3. Intensité du silicium.....	136

III. RESULTATS OBTENUS EN X.P.S.....	137
III.1. Le rapport d'intensités IMo/ISi.....	137
III.2. Epaisseur de la couche de molybdène....	141
III.3. Calcul de la taille des blocs.....	144
CONCLUSIONS GENERALE.....	150
<u>ANNEXE_I</u> : SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X (X.P.S.).....	154
<u>ANNEXE_II</u> : LA SPECTROSCOPIE D'IONS LENTS RETRODIEFUSES...	162
<u>ANNEXE_III</u> : LA TECHNIQUE DE POTENTIEL DE SURFACE.....	178

INTRODUCTION

INTRODUCTION GENERALE

Les hétéropolyoxométalates sont connus depuis plus de cent ans, leurs applications (1) sont nombreuses : dosages (ce sont des réactifs caractéristiques de certains éléments tels que Ti, Zr, Hf, Th, Nb, Ce, Sb), précipitation des protéines, détermination par colorimétrie de l'acide urique (2,3), et du cholestérol (4) ; les sels insolubles d'hétéropolyacides sont utilisés comme échangeurs d'ions (5) dans la chromatographie des aminoacides sur couche mince (6) et dans les membranes de perméabilité sélective (7). Les hétéropolyoxométalates peuvent également intervenir dans la protection des métaux comme inhibiteur de la corrosion (8). Ce n'est que relativement récemment que leurs propriétés catalytiques ont été révélées.

Ce sont des catalyseurs acides de déshydratation des alcools (9), alkylation, acylation et sulfonation d'aromatiques (10) isomérisation, polymérisation d'oléfines (11), époxydation (12), hydrodésulfuration (13), ainsi que des catalyseurs d'oxydation sélective des composés organiques, exemple : oxydation du propylène et de l'isobutylène en acide acrylique et acide méthacrylique (14), du propène en acroléine, du propane en acrylonitrile, du n-pentane en anhydride maléique ; d'oxydation d'hydrocarbures aromatiques (15) ; et d'oxydation déshydrogénante de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique (16).

A notre connaissance, la seule réaction d'oxydation sélective menée industriellement sur des hétéropolyoxométalates, revendiqués en tant que tels dans les brevets, est l'oxydation de la méthacroléine en acide méthacrylique par une société japonaise. On peut cependant remarquer que de nombreux catalyseurs industriels ont des compositions voisines de celles

des hétéropolyoxométalates et que ces composés sont sans doute des intermédiaires, de structure bien définie, précurseurs des catalyseurs oxydes ou même sulfures.

L'utilisation des hétéropolyoxométalates comme catalyseurs industriels se heurte au problème de leur stabilité. Leur synthèse est aisée à basse température, mais leur décomposition en oxydes est exothermique et se produit souvent à une température proche (et même parfois inférieure) de celle de la catalyse. L'augmentation de la stabilité peut être obtenue :

- * Par neutralisation d'une partie des fonctions acides, mais ceci peut s'accompagner d'une diminution des performances catalytiques.
- * Par dépôt des phases sur un support. L'interaction de la phase avec le support est forte aux faibles teneurs mais il est probable que l'effet stabilisant diminue lorsque la quantité déposée croît. En catalyse d'oxydation, les phases actives sont souvent massiques, car les ions oxygène actifs sont ceux du réseau, la quantité optimale à déposer sur le support résultera donc d'un compromis entre ces deux phénomènes contradictoires.

L'objet de ce travail est d'étudier la stabilité des hétéropolyoxométalates de formule $H_xNa_yPMo_{12-z}V_zO_{40}$ massiques ou supportés. Les techniques physico-chimiques utilisées sont l'XPS (spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X), l'ISS (spectroscopie d'ions lents rétrodiffusés) et les mesures de potentiel de surface.

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'un groupement scientifique (G.S.), C.N.R.S.-Industrie. Les catalyseurs ont été synthétisés dans le laboratoire du professeur Hervé à Paris (massiques) et dans le laboratoire de Catalyse Homogène et Hétérogène de Lille (supportés). Les tests catalytiques de la réaction de déshydrogénation oxydante de l'acide isobutyrique

en acide méthacrylique ont été réalisés au laboratoire de génie chimique de l'Université de Technologie de Compiègne, ainsi que dans le Laboratoire de Catalyse du Centre de Recherche Nord de la Société NORSOLOR Groupe ORKEM à Mazingarbe.

Dans un premier chapitre, nous présentons une étude bibliographique axée uniquement sur l'étude des paramètres intervenant dans la stabilité des phase hétéropolyoxométalates dans la catalyse.

Nous présentons, dans un second chapitre, le mode de préparation et de caractérisation des échantillons massiques, ainsi que la méthode d'obtention des catalyseurs déposés sur différents supports. Les résultats des mesures de caractérisation des supports SiC et SiO₂ purs ou en mélange, sont exposés dans le troisième chapitre.

Le quatrième chapitre concerne l'étude de l'interaction support-phase déposée. Un modèle de répartition des unités d'hétéropolyoxométalate sur différents supports est proposé dans le dernier chapitre.

BIBLIOGRAPHIE de l'INTRODUCTION

- 1) M. T. Pope, Hétéropoly and Isopoly Oxométalates, Springer-Verlag, 1983.
- 2) K. R. Geisinger, J. G. Batsakis, R. C. Bauer, Am. J. Clin. Path., 72, 330.
- 3) H. J. Wu, J. Biol. Chem., 43, 189.
- 4) A. Negin, Clin. Chem., 15, 829.
- 5) J. Van R. Smit, Nature, 181, 1958, 1530 ; J. Krtil, V. Kourim, V. J. Inorg. Nucl. Chem., 12, 1960, 367.
- 6) L. Lepri, P. G. Desidéri, D. Heimler, Ann. Chim. (Rome), 71, 89.
- 7) G. G. Guilbault, P. J. Brignac, Anal. Chim. Acta, 56, 1971, 139 ; C. J. Cortzee, A. J. Basson, Anal. Chim. Acta, 64, 300 ; W. U. Malik, Electroanal. Chem. Interface. Chem., 72, 1976, 111.
- 8) G. A. Tsigdinos, Topics curr. Chem., 76, 1978, 1.
- 9) T. Okuhara, A. Kasai, N. Hayakawa, M. Misono, Y. Yoneda, Chem. Lett., 1981, 391.
- 10) K. Nomiya, T. Ueno, M. MIWA, 2089 ; K. Nomiya, Y. Sugaya, M. Miwa, 3389.
- 11) J. W. Klingenberg, (to shell Oil Co.), U.S. Patent 2.982.799, 1961.
- 12) M. N. Sheng, J. G. Zajecek, Advan. Chem. Ser., 57, 1968, 418 ; G. G. Allan, A. N. Neogi, J. Catal., 19, 1970, 256.
- 13) J. B. Mc Kinley, Catalysis (Emmet, P. H. ed.) Reinhold, New York, 5, 1957, 405.

- 14) N. F. Yannoni, Ph. D. Thesis, Boston University, 1961 ; Diss. Abs., **22**, 1961, 1032.
- 15) M. M. Marisic, J. Am. Chem Soc., **62**, 1940, 2312 ; British Patent (to I.C.I. Ltd.) 1.167.732, 1969.
- 16) M. Akimoto, K. Mayagami, E. Echigoya, J. Catal., **23**, 1984, 205

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES HETEROPOLYANIONS

I- Origine et structure des hétéropolyanions (HPA)

En 1862, Marignac (2) découvre l'acide tungstomolybdique et ses sels, mais ce n'est que durant la première décennie de ce siècle que le sujet se développe rapidement et débouche sur la description d'une soixantaine de types différents d'hétéropolyanions donnant eux même naissance à plusieurs centaines de sels.

En 1926, Berzélius décrit un précipité jaune provoqué par l'ajout de molybdate à de l'acide phosphorique (1) ce produit est actuellement connu sous le nom d'anion 12 molybdophosphate, $(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$ aqueux.

Pauling en 1929 (3), note que Mo^{6+} et W^{6+} ont un rayon approprié pour une coordination tétraédrique par l'oxygène et propose une structure basée sur un arrangement de 12 MoO_6 ou WO_6 octaédriques autour d'une structure centrale XO_4 tétraédrique ; la formule découlant de cette structure s'écrit alors $[\text{XO}_4\text{M}_{12}\text{O}_{18}(\text{OH})_{36}]$, formulation qui prévoit la basicité observée ; mais la structure proposée par Pauling ne considère que la possibilité de sommets communs dans l'arrangement des octaèdres MoO_6 .

Quelques années après, Keggin (4) résout la structure de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ par diffraction de rayons X, et montre que l'anion est à base d'octaèdres WO_6 , comme le suggérait Pauling, mais que ceux-ci sont reliés entre eux, aussi bien par des sommets que par des arêtes communes.

La structure déterminée par Keggin est confirmée par Bradley et Illgigworth's par l'étude de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5).

Depuis la détermination de la structure de Keggin, d'autres structures ont été mises au point telles les structures de Silverton ($\text{XM}_{12}\text{O}_{42}$), de Dawson ($\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}$), de Waugh (XM_9O_{42}), d'Anderson (XM_6O_{24}).

Les hétéropolyanions ayant la structure de Keggin peuvent différer par la nature de l'atome métallique (Mo, W, Nb) ainsi que par celle de l'hétéroatome (P, Si, As, Ge), par substitution d'un ou plusieurs atomes métalliques il se forme des composés mixtes (Mo-V, Mo-W, Mo-Nb, W-V, W-Nb, Mo-V-W ...).

I-1- Structure de Keggin des phosphomolybdates

Les hétéropolyanions à 12 atomes de métal (M) du type $\text{H}_{y-z}\text{X}_z\text{PM}_{12}\text{O}_{40}$ possèdent la structure de Keggin (6,12) de symétrie Td. On distingue une structure primaire et une structure secondaire.

I-1-1- La structure primaire

Celle-ci résulte de la coordination tétraédrique autour d'un atome central phosphore, de quatre unités de base Mo_3O_{13} , voir figures (I-1, I-2).

Ces groupements trimétalliques sont formés par trois octaèdres qui mettent en commun les atomes d'oxygène d'une arête; l'oxygène commun aux trois octaèdres constitue celui du groupement PO_4 (4).

Chaque unité Mo_3O_{13} vient se placer de la même manière à chaque sommet du tétraèdre formé par PO_4 ; elles sont reliées entre elles par la mise en commun de sommets, formant ainsi des ponts Mo-O-Mo. Sur chaque octaèdre reste un oxygène unicoordiné.

Le groupement phosphate supporte et verrouille la structure de la molécule, il est inaccessible et n'est pas affecté par la réduction de l'hétéropolyacide.

Dans la notation de Keggin on dénombre quatre sortes d'oxygène (8), voir figure (I-2) :

4 atomes O_1 : oxygène interne relié à trois octaèdres MoO_6 et connectant

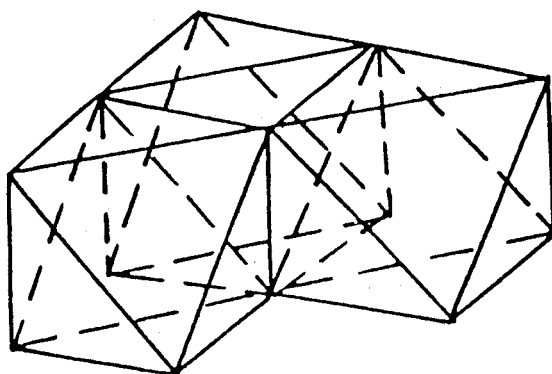


Figure I-1 : Schéma d'un groupement de base Mo_3O_{13} .

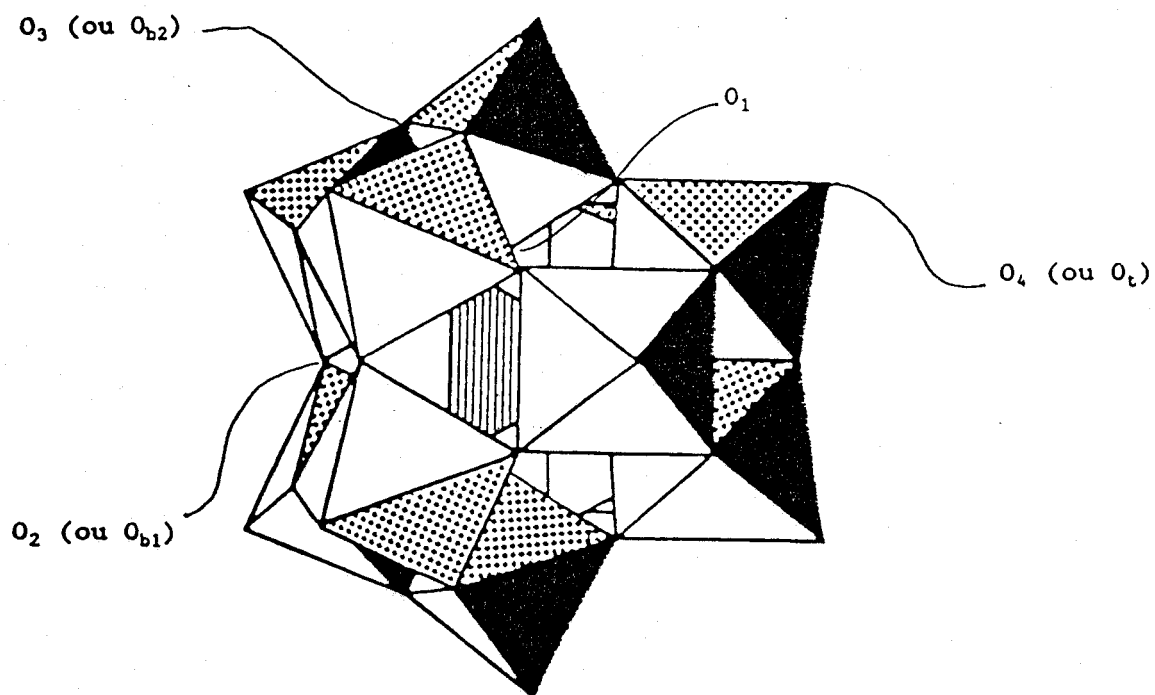


Figure I-2 : Schéma de la structure de l'anion 12-molybdo-phosphate $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$, d'après Tsigdinos (12).

l'unité Mo_3O_{13} au tétraèdre PO_4 .

12 atomes O_2 : oxygène reliant les unités Mo_3O_{13} par un sommet.

12 atomes O_3 : oxygène commun à deux octaèdres reliés par une arête.

12 atomes O_4 : oxygène unicoordiné à un atome métallique sous forme de double liaison.

Les oxygènes forment des octaèdres distordus autour de l'atome de métal, de telle sorte que ces atomes possèdent l'énergie potentielle la plus basse possible. Les répulsions mutuelles entre atomes de molybdène tendent à placer ces atomes d'oxygène sur une sphère de plus grand rayon possible, ce qui les conduit à se rapprocher des atomes d'oxygène notés O_4 , conférant ainsi aux liaisons $\text{Mo}-\text{O}_4$ un caractère de double liaison.

Nous distinguons deux isomères pour la structure de Keggin :

La forme α présentée sur la figure (I-2) qui existe à l'état solide.

Cette forme existe également en solution acide lorsqu'il y a moins de 1,5 moles d'acide par mole de molybdate en solution durant la formation de l'hétéropolyanion.

La forme β n'existe pas à l'état solide, on la trouve en solution acide dès qu'il y a plus de 2 moles d'acide par mole de molybdate en solution durant la formation de l'hétéropolyacide, ainsi qu'en solution dans un solvant organique ; les formes β dérivent toutes de la forme α et en diffèrent dans l'orientation d'un octaèdre MoO_6 ou d'un groupe Mo_3O_{13} , les différentes formes sont représentées sur la figure (I-3). Les structures β sont plus facilement réduites que les α et en solution aqueuse elles se transforment en forme α en quelques heures.

On observe que le coefficient d'extinction moléculaire de la forme β est deux fois plus grand que celui de la forme α

I-1-2- La structure secondaire

La structure secondaire est illustrée par l'arrangement tridimensionnel d'unités ayant la structure primaire de Keggin, elles sont reliées entre elles par l'intermédiaire de molécules d'eau formant des ponts hydrogène.

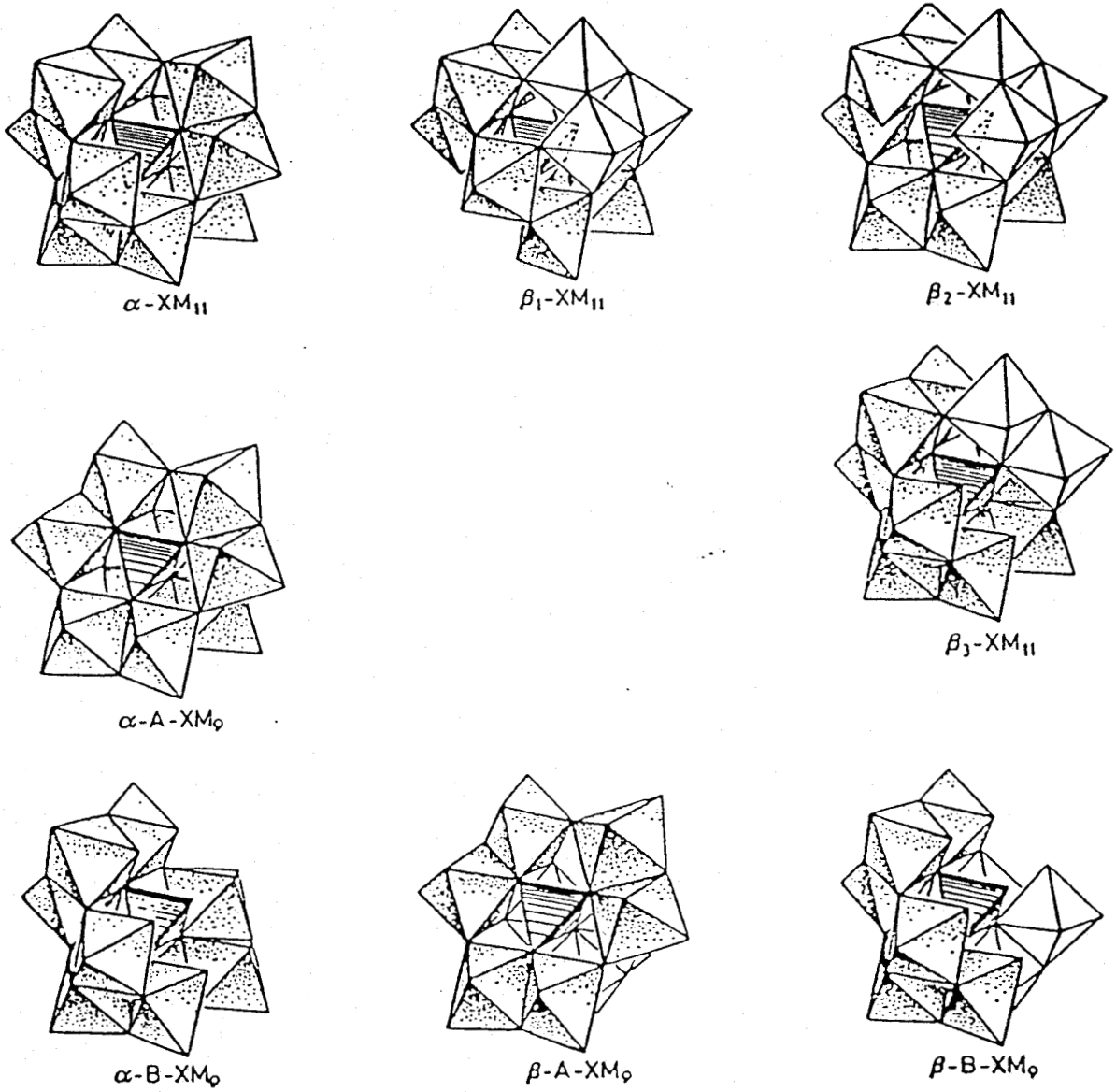


Figure I-3 : Structures lacunaires dérivées des formes α et β de $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}$ (structure de Kegin), par le déplacement d'un octaèdre MoO_6 ou d'un groupe trigonal de trois MoO_6 adjacents.

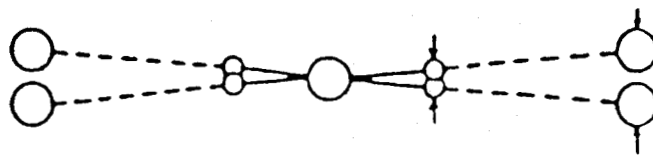


Figure I-4 : Orientation d'un proton hydraté.

Il se forme ainsi des hydrates ayant une quantité variable de molécules d'eau (jusqu'à 30 et plus). L'eau est alors un élément constitutionnel des hétéropolyanions, elle assure la cohésion de la structure et est très mobile.

Une récente investigation par RMN des cristaux de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $29\text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$, $19\text{H}_2\text{O}$ (19) montre que les protons sont présents sous forme de H_3O^+ localisés, dans des sites cationiques. D'après O. Nakamura (21), les protons peuvent être hydratés. Ils sont très mobiles et sont véhiculés à travers toute la structure, par l'intermédiaire de liaisons hydrogène, aussi vite que dans l'eau.

I-2- L'eau dans la structure des hétéropolyanions

I-2-1- Structure des hydrates

L'arrangement des molécules d'eau n'est pas clairement défini pour les HPA, seule la structure de l'hydrate à 5 molécules d'eau a pu être résolue.

L'étude, à partir des rayons X et mesures de diffraction de neutrons (10), sur le composé $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ a montré que dans l'acide, chaque proton est solvaté pour former des ions $(\text{H}_5\text{O}_2)^+$; ces ions s'associent aux atomes d'oxygène unicoordinés de l'HPA par l'intermédiaire de liaisons hydrogène. L'ion hydraté (H_3O^+) peut se trouver dans deux orientations différentes, figures (I-3), (I-4), mais il est dans chaque cas, associé à un oxygène terminal.

Les molécules d'eau, associées à la fois au polyanion et au proton par l'intermédiaire de ponts hydrogène, sont responsables de l'enchaînement des anions entre eux, et assurent ainsi une cohésion et une certaine flexibilité de la structure secondaire.

A ce propos, une étude réalisée en Infra Rouge par M. Furata et al. (19) sur PMo_{12} , montre que certaines bandes relatives à la structure de Keggin, sont affectées par le chauffage qui provoque un départ de molécules d'eau. A 150°C il se produit une interaction entre l'eau de cristallisation et l'oxygène terminal lié au molybdène.

Le chauffage à 400°C modifie considérablement le spectre, en particulier, la bande à 1060 cm^{-1} relative à l'élongation de la liaison P-O- disparaît, ce phénomène est attribuable à une destruction de la structure primaire de Keggin avec formation de MoO_3 ; l'introduction de vapeur d'eau à 300°C provoque la réapparition des bandes caractéristiques de l'hétéropolyanion, figure (I-5) et les auteurs (19), notent la présence de la bande à 1060 cm^{-1} . Ces résultats montrent bien que l'eau joue un rôle important en maintenant la structure de Keggin.

La structure peut être considérée comme le résultat d'une interpénétration de deux "sous-structures" constituées d'anions et de cations $(\text{H}_5\text{O}_2)^+$ liés par les ponts hydrogène, ces deux sous-structures n'étant pas reliées entre elles par des liaisons hydrogène, figure (I-6).

Des études réalisées en 1986 par Fricke et al (28) sur un monocristal d'HPA, montrent que l'eau de constitution de l'HPA est un paramètre important pour la description des propriétés de la maille. Les résultats montrent que le départ partiel de l'eau de cristallisation conduit à un état complètement polycristallin sans destruction de la structure du cristal, ceci supporte l'idée que l'eau de cristallisation n'est pas de nature zéolithique, elle occupe des sites précis de la structure (10) et est capable de provoquer l'arrangement des anions dans le cristal.

Les molécules d'eau peuvent être très nombreuses (environ 30) et, plus le degré d'hydratation de l'HPA augmente, plus la maille gonfle et voit sa densité diminuer (10, 35).

En fait, les HPA enflent par absorption d'un grand nombre de molécules polaires modifiant alors la structure secondaire du composé ; cette modification du volume de l'HPA nous montre que l'absorption s'effectue par expansion des distances entre les anions, ou par substitution de molécules

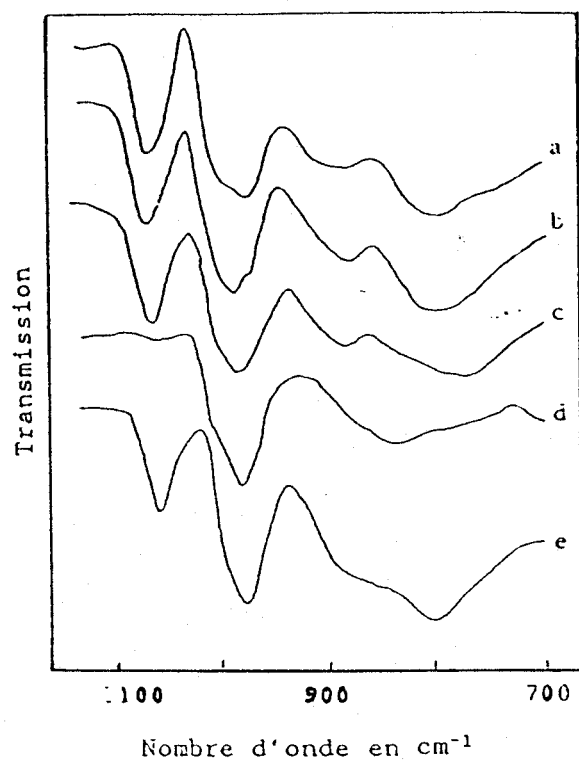


Figure I-5 : Spectre Infra Rouge de PMo_{12} traité sous vide pendant 30 minutes à
a) 25°C, b) 130°C, c) 300°C, d) 400°C.
e) H_2O ajouté à d) à 300°C.

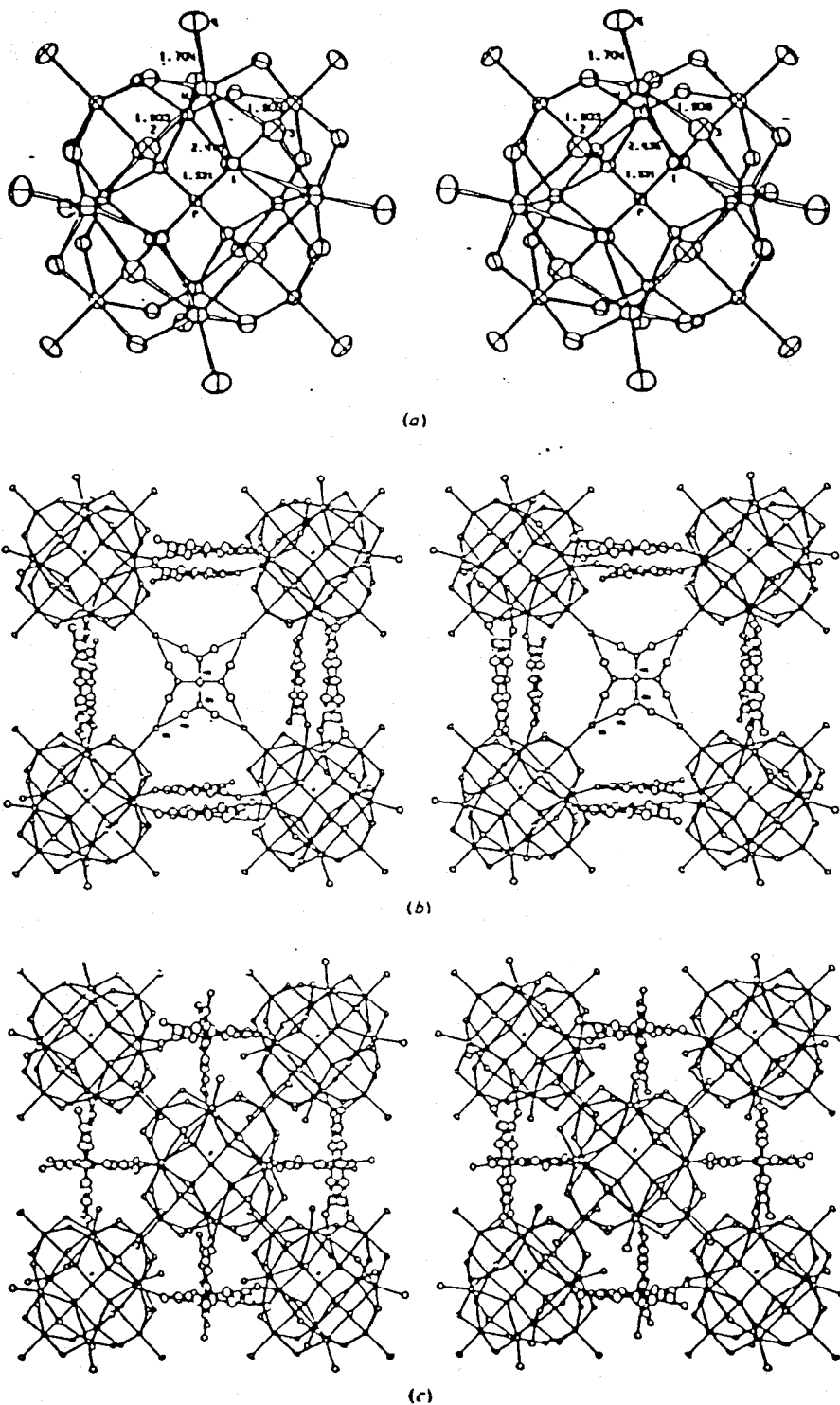


Figure I-6 : a) Vue spectroscopique de l'anion $(PW_{12}O_{40})^{3-}$ dans l'hexahydrate de l'acide 12-phospho-tungstique.
 b), c) Représentations montrant les assemblages d'anions et des ions $H_3O_2^+$, l'orientation des unités est la même que dans a).

d'eau (16, 17, 18), et non par un phénomène de diffusion par des micropores. Cet ensemble fortement hydraté, ressemble à une solution concentrée, à mi-chemin entre l'état solide et la solution et pour cette raison, est appelée "phase pseudoliquide" (16, 17). La tendance à former une phase pseudoliquide dépend de l'espèce hétéropolyacide, des conditions de réaction, et plus particulièrement de la nature du contre ion ainsi que de la nature des molécules qui s'adsorbent ou sont absorbées. En effet, les formes acides absorbent dans la masse les alcools et les amines (18, 20), par contre les hydrocarbures (molécules non polaires) sont seulement adsorbés à la surface de l'acide (36). Dans le cas du sel de césium, la structure secondaire est tellement rigide que même les molécules polaires ne s'absorbent pas.

La vitesse d'absorption dépend de la polarité de la molécule et de sa taille, (36), ainsi que de la quantité d'eau contenue dans la structure, il y a parfois une pression critique à partir de laquelle elle chute brusquement.

I-3- échange d'oxygène dans la structure

Par des mesures en Infra Rouge in situ, K. Sakata et Al (22) ainsi que N. Mizuno et al (15), ont étudié l'échange réversible d'oxygène qui se produit entre la vapeur d'eau $H_2^{18}O$ et l'oxygène des HPA.

Les molécules d'eau s'adsorbent et se désorbent aisément à la surface des hydrates, et en atmosphère humide, il se produit un échange très rapide d'oxygène isotopique entre la vapeur d'eau et la masse de l'HPA (14, 9, 15). A 200°C, sous une pression partielle d' $H_2^{18}O$ de 16-18 Torr pendant 2 heures, on observe un déplacement des bandes relatives aux oxygènes terminaux et pontés, vers les fréquences plus basses, démontrant qu'un échange d'oxygène isotopique a eu lieu. Après deux heures, 60 à 70% des oxygènes du polyanion sont échangés, la vitesse d'échange des oxygènes terminaux et celle des oxygènes pontés est quasiment la même. Après une heure à 300°C, tous les oxygènes sont échangés ; on observe un léger déplacement de la bande relative aux liaisons P-O- qui peut être causé, comme le suggère Tsuneki et al (13), par une influence indirecte de l'échange des oxygènes externes de l'unité Keggin.

Exceptés ceux du tétraèdre XO_4 , tous les oxygènes du polyanion participent à cet échange (14) qui se produit facilement et en dehors de tout phénomène de réduction. Cette caractéristique des hydrates est reliée aux caractéristiques structurales de l'HPA en effet, si la structure primaire de ces composés est stable, en revanche l'arrangement de la structure secondaire peut varier facilement. L'oxygène ^{18}O de la vapeur d'eau pénètre aisément dans le solide, il est transporté très rapidement à travers le coeur du composé, tout comme les espèces H^+ et OH^- de l'eau. La diffusion dans le coeur est aussi rapide que le phénomène d'adsorption-désorption à la surface, même à température ambiante. Cet échange est observé également dans le cas d'autres oxydes métalliques, mais avec une vitesse et une facilité nettement moindre, comme le montre le tableau suivant :

Nature de l'oxyde considéré	MoO_3	Fe-Mo oxyde	PMo_{12}	$CsPMo_{12}$
Température à laquelle se termine l'échange	440°C	200°C	250°C	300°C
% d'atomes d'oxygène échangés	0,4	3	80	50

Tableau I-1

Dans le cas du sel de césium, la vitesse de l'échange est considérablement réduite, on remarque qu'à 200°C, 25% des oxygènes sont échangés dès la première demi-heure, et 30% seulement au bout de deux heures ; à 300°C, il n'y a que 40 à 50% d'oxygènes échangés. Ce sel est insoluble dans l'eau et sa structure secondaire est rigide, l'échange d'oxygène isotopique se produit rapidement à la surface mais l'échange des oxygènes du coeur se fait beaucoup plus lentement.

Cet échange d'oxygène se produit grâce à l'absorption particulièrement aisée des molécules d'eau dans la structure, l'eau va donc jouer un rôle important dans les propriétés acides et redox des hétéropolyacides

II- Déshydratation et décomposition thermique des hétéropolyanions.

II-1- La déshydratation des acides

L'étude de la déshydratation thermique (23) des hétéropolycomposés à base de molybdène et de tungstène suivies par ATD, ATG, I.R, et Rayons X, montre que durant le chauffage l'acide phosphomolybdique perd 13,5 molécules d'eau ; au cours d'une première étape de chauffe, et jusqu'à une température égale à 200°C, l'HPA perd 12 molécules d'eau correspondant à l'eau d'hydratation existant à l'état libre, les 1,5 autres molécules sont perdues au cours d'une seconde étape de chauffe, pour des températures s'étalant de 200°C à 400°C ; cette eau est formée par la combinaison des trois protons acides de la molécule avec des oxygènes appartenant à l'HPA, elle correspond à l'eau d'acidité aussi appelée eau de constitution. D'après les auteurs la perte totale de l'eau d'acidité conduirait à la formation d'oxydes simples.

La déshydratation des HPA en fonction de la température a été étudiée par Fricke et Öhlmann par la technique RPE (17) ; ceux-ci constatent que pour une température inférieure à 150°C l'acide phosphomolybdique, de couleur jaune-vert, est dissous dans son eau de cristallisation. Le seul signal observé en R.P.E. est, selon Prados et Pope (11), caractéristique d'une forte délocalisation des électrons dans l'ion Keggin se traduisant par des sauts électroniques entre les 12 atomes de molybdène selon une vitesse supérieure à 10^8 sauts par seconde.

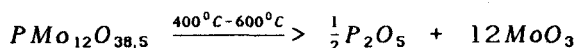
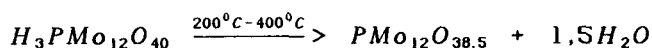
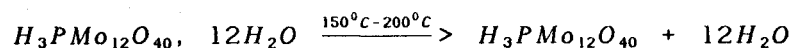
Par un chauffage à des températures comprises entre 150°C et 350°C, l'HPA perd toute son eau de cristallisation. Cette perte limitant la mobilité des électrons, les électrons célibataires sont à présent localisés sur un molybdène ; un signal important dû à la résonance des ions Mo^{5+} est observé, mais la structure de l'acide phosphomolybdique apparaît préservée. Il semble que le processus de déshydratation soit relatif à une perte d'oxygène moléculaire conduisant à la réduction partielle des ions molybdène.

Par ailleurs, des études IR (8) semblent plaider en faveur d'une réorganisation réversible de la structure dans le sens d'un accroissement de la stabilité, cette réorganisation porterait essentiellement sur la déformation

et l'association des octaèdres MoO_6 pour former une espèce qui serait l'anhydride, stable dans une certaine gamme de températures (350-400°C), et qui se décomposerait à partir de 400°C en oxydes simples (cas de l'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{VO}_{40}$).

En résumé nous pouvons dire que la déshydratation de l'acide phosphomolybdique s'effectue en deux étapes fonction de la température et conduit à une modification réversible de l'HPA, pour donner un composé stable entre 300 et 400°C. La modification observée au-delà de 400°C correspond à une décomposition irréversible de l'HPA.

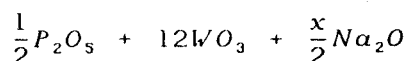
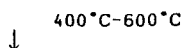
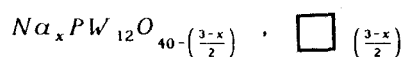
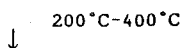
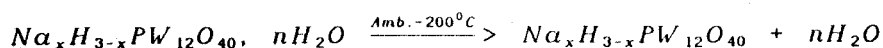
Le processus de déshydratation peut être formulé de la façon suivante:



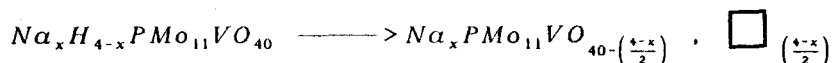
II-2- La déshydratation des sels

Moffat a comparé (25, 26) la déshydratation thermique des acides phosphotungstiques à celle de ses sels, par spectroscopie photoacoustique et thermodésorption ; il a mis en évidence que tout comme les acides, les sels ont perdu leur eau de déshydratation à 200°C. Il fait l'hypothèse que pour le sel, l'eau d'acidité formée par la combinaison de l'oxygène de l'HPA avec des protons, se désorbe de la structure de Keggin pour donner un composé lacunaire ayant une structure proche de celle du composé initial, où le nombre de lacunes est égal à la moitié du nombre de fonctions acides du sel. A partir de 400°C cet hétéropolyoxométalate se décomposerait en oxydes simples.

Le processus global peut être formulé de la façon suivante :



De même, pour les sels de sodium de l'acide phosphovanadomolybdique, V.Ernst (27) d'après une étude de ces composés au cours de la catalyse, suggère que ces composés perdent une eau d'acidité correspondant aux fonctions acides du sel.



Il note que plus les fonctions acides sont substituées par des ions sodium, moins le sel est capable de fournir des lacunes, par exemple, la stoechiométrie de l'hétéropolyoxométalate à trois ions sodium, est telle que la formation de lacunes par départ d'eau d'acidité est rendue quasiment impossible, sans grandes modifications de l'équilibre des charges dans la structure de Keggin. L'auteur note, que l'énergie de réoxydation des sels les moins substitués est presque nulle, ceci suppose une forte mobilité des lacunes et le conduit à penser que le sel faiblement substitué pourrait être considéré comme un promoteur de la mobilité des lacunes.

II-3- Influence de la substitution du vanadium sur la déshydratation des hétéropolyanions.

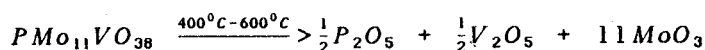
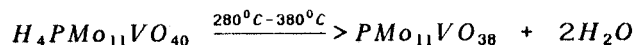
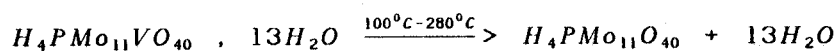
Fricke et Öhlmann (28) ont étudié la déshydratation thermique jusqu'à 200°C du composé $H_{3+n}PMo_{12-n}V_nO_{40} \cdot xH_2O$ par RPE, les différents signaux observés pour l'ion V^{4+} reflètent l'état de l'hétéropolyanion après traitement thermique sous air et sous vide. La perte de l'eau de cristallisation et d'acidité peut donc être suivie par l'évolution du signal V^{4+} . D'après Pope (9), la substitution de un à trois molybdène par autant de vanadium ne modifie pas la structure de Keggin, une légère diminution de la symétrie intramoléculaire de l'ion Keggin est simplement observée ; il semble donc que l'étude de la déshydratation des acides phosphovanadomolybdiques puisse être suivie aussi bien par le signal de Mo^{5+} que celui de V^{4+} ; pourtant, Les auteurs cités ci-dessus trouvent que tout le signal observé pour l'HPA $PVMo_{11}$ complètement hydraté provient du V^{4+} et, indique une forte localisation de l'électron célibataire sur le site vanadium.

Les études sont réalisées sur un monocristal et montrent que lors de la déshydratation, le composé garde sa structure mais perd son aspect brillant et sa couleur devient plus pâle. Ce phénomène est réversible si on place l'HPA en présence de vapeur d'eau.

Le phénomène de déshydratation de l'HPA -PMoV, comme dans le cas des acides non substitués, s'effectue en deux étapes fonction de la température (23) : dans un premier temps, perte de son eau de cristallisation, puis dans un second temps son eau d'acidité.

A la différence des acides non substitués, le départ des molécules d'eau ne se fait pas de façon continue, il se forme des hydrates intermédiaires et la température de départ des molécules d'eau est plus basse. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'HPA-PMoV étant plus acide, il cède plus facilement ses protons. A 280°C il perd trois protons qui s'associent à l'oxygène du réseau pour former l'eau d'acidité, le départ d'oxygène donne naissance à un composé stable jusqu'à 380°C que l'on pense être un anhydride

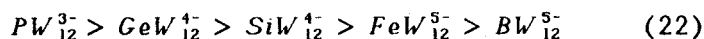
mais ceci n'a toujours pas pu être prouvé ; nous pouvons aussi penser, comme J.B. Moffat et V. Ernst (25, 27) le décrivent dans le cas des sels, que le départ de l'oxygène provoque la formation de lacunes anioniques. Lorsque la température atteint 400°C, l'HPA se décompose en oxydes :



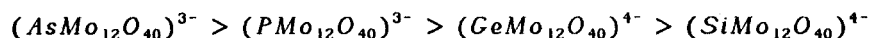
III- Réduction des hétéropolyanions, propriétés redox

III-1- Réduction des acides

A l'état solide comme à l'état liquide, les HPA sont facilement réduits pour donner des composés bleus appelés hétéropolyacides bleus (HPB) qui conservent la structure de Keggin. Il a été montré en RPE (28, 33) que les ions métalliques V, Mo, W portent les électrons dus à la réduction, une fois réduits les composés sont probablement à valence mixte. L'hétéroatome et son environnement ne sont pas modifiés au cours de la réduction, par contre la nature de celui-ci influe sur la réductibilité du système et donc sur la valeur du potentiel d'oxydation, ainsi :



De même, les travaux d'Eguchy (42) permettent d'établir un classement des HPA-molybdiques selon l'hétéroatome, considérant la force de l'oxydant:



D'une manière générale les potentiels d'oxydation des hétéropolyanions sont élevés, montrant ainsi leur bonne réductibilité. Le pouvoir oxydant des HPA est estimé à partir de leur réduction par l'hydrogène, l'oxyde de carbone,

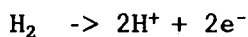
ou par des composés aromatiques et consiste à mesurer la vitesse de réduction à température constante. Les potentiels d'oxydation peuvent être classés de la façon suivante :



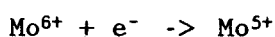
Les hétéropolyanions se réduisent facilement jusqu'à 4 électrons, les premières vagues de réduction en solution, correspondent à la réduction des atomes de vanadium, puis les atomes de molybdène et enfin le tungstène. Dans le cas des molybdovanadates, des molybdotungstates et tungstovanadates, les polyanions réduits peuvent être réoxydés par l'oxygène moléculaire.

Il a été suggéré (36) que la réduction se produit par transfert électronique dans le complexe. Selon Misono (37), cette réduction se déroulerait en deux étapes fonctions de la température :

1) Oxydation de l'Hydrogène

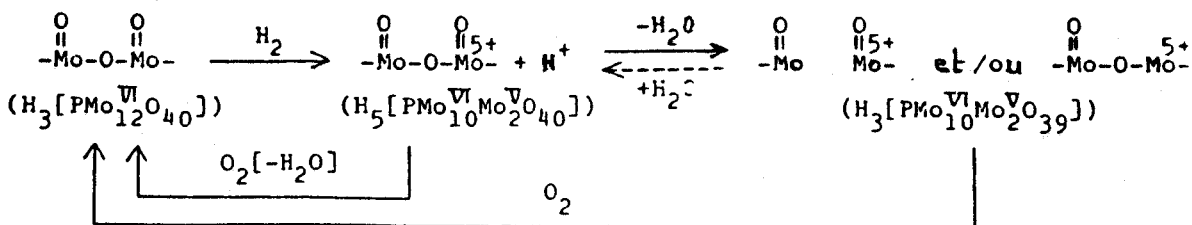


2) Les électrons sont captés par les atomes de métal (Mo, V, W)



Le nombre d'électrons par anion n'est pas connu mais ceux-ci sont très mobiles dans le polyanion. Les protons formés par l'oxydation du réactif s'associent faiblement à l'eau de cristallisation ou, se localisent à la surface des anions au niveau des oxygènes terminaux univoordinés à l'atome de métal, dans ce cas, le proton peut réagir avec l'oxygène pour former de l'eau.

Deux cycles redox peuvent être envisagés (29) :



.la première étape de réduction est la plus rapide, la réoxydation du composé obtenu conduit à la formation d'une molécule d'eau, montrant ainsi qu'à ce stade, la réduction est renversible.

.La seconde étape est rapide et réversible au niveau de la surface pour un faible degré de réduction. Seul les ponts $\text{Mo} - \text{O} - \text{Mo}$ sont affectés

.Pour une réduction forte, à haute température, cette étape devient irréversible avec le départ de l'oxygène terminal.

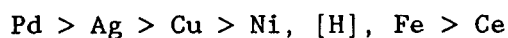
Des travaux entrepris par N. Mizuno et M. Misono (46), montrent que l'étape limitante pour la réaction correspond à la réduction des anions contenus dans la masse, cette étape est lente au regard de la formation et de la migration des espèces réductrices.

III-2- La réduction des sels

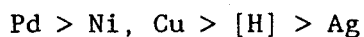
La réduction des hétéropolyoxométalates dépend des éléments qui les constituent, et Makoto (37) constate que la vitesse de la réaction de réduction est directement reliée à la capacité des protons et des contre ions à activer l'agent réducteur ; l'effet des contre ions l'amène à classer ceux-ci en deux groupes :

.Les ions qui peuvent être réduits

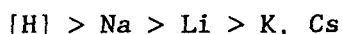
Classement pour la réduction du polyanion par l'hydrogène :



Classement pour la réduction du polyanion par l'oxyde de carbone :



.Les ions ne pouvant pas être réduits (alcalins, alcalino-terreux. La capacité oxydante de ces sels, estimée par le nombre de Mo^{5+} formés par transfert électronique à partir de composés aromatiques, décroît selon l'ordre suivant :



III-3- Réduction des composés substitués par le vanadium

Comme pour l'acide non substitué, les acides phosphovanadomolybdiques ne sont pas détruits par la réduction (55).

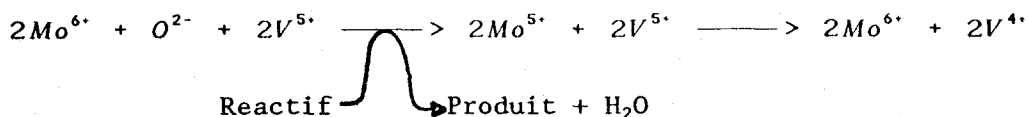
A l'état solide, Akimoto et al (49) ont montré récemment que le remplacement du molybdène par le vanadium dans un acide phosphomolybdique accroît la réductibilité de celui-ci, et ils attribuent cela à un changement de la valeur du potentiel d'oxydation ; pourtant, lorsque le nombre de vanadium augmente ils constatent que la réductibilité du composé décroît fortement, lorsqu'il y a trois atomes de vanadium, l'HPA est moins réductible que l'acide non substitué malgré un potentiel redox pourtant supérieur.

Face au comportement de l'acide phosphovanadique lors de la réduction, ils font alors la supposition que les oxygènes du réseau, reliés à 1 ou 2 vanadium, ne sont pas réduits par l'acide isobutyrique (ceci paraît peu vraisemblable) et l'oxyde de carbone ; d'autre part, la valeur du potentiel redox diminue en fonction de la substitution par le vanadium, et ils relient ce phénomène à la variation de la force des liaisons Mo-O , expliquant ainsi la modification de la concentration en oxygène actif du réseau.

Toutefois, il nous faut rester prudent en ce qui concerne la comparaison des potentiels redox, en effet, les acides phosphovanadomolybdiques contenant plus d'un atome de vanadium ne sont pas des composés purs mais des mélanges d'espèces plus ou moins substituées, ainsi le potentiel redox de ces acides, mesuré en solution, ne reflète probablement pas leur réductibilité, et n'est pas forcément comparable à celui mesuré sur l'acide non substitué.

La plus forte réductibilité étant observée pour le composé monosubstitué

ils attribuent ce résultat à une hypothétique fonction des V^{4+} comme réservoir d'électrons ; partant de ces idées les auteurs proposent un mécanisme de réduction des composés substitués par le vanadium :



Ce mécanisme est à rapprocher de celui de la réduction des composés au tungstène en effet, pour ceux-ci le W étant moins réductible que le Mo, la réduction s'effectue préférentiellement sur les atomes de Mo, et seules les liaisons Mo-O sont affectées. L'inconvénient de ce mécanisme est que l'étude par RPE du composé phosphovanadomolybdique réduit (28) montre que tout le signal observé provient du vanadium, ceci nous indique que la réduction affecte préférentiellement le vanadium. Dans aucun cas le signal du Mo^{5+} n'a été observé ; dans l'hypothèse du mécanisme proposé ci-dessus, le transfert d'électrons entre le molybdène et le vanadium serait donc un phénomène très rapide, mais cette idée n'a pas été vérifiée.

D'un autre côté, des calculs théoriques sur les structures électroniques des HPA molybdiques effectués par Eguchy et al (42), révèlent que seuls les oxygènes pontés sont actifs et consommés au cours d'une réaction de bas degré de réduction. Les caractéristiques de réduction et d'oxydation sont interprétées en termes d'"HOMO" (plus haute orbitale moléculaire occupée) et "LUMO" (plus basse orbitale moléculaire inoccupée). L'HOMO est constituée par 94% d'orbitales atomiques 2p des oxygènes pontés, la LUMO est composée d'un mélange de 51% d'orbitales Mo 4d et 48% d'orbitales 2p des oxygènes pontés. Au cours de la réduction, l'introduction d'un électron dans l'orbitale LUMO, affaiblit la liaison oxygène-métal et facilite alors le départ de cet oxygène pour former une lacune anionique. S'il se produit le même phénomène pour les composés dans lesquels le Mo est substitué par V, la création d'une lacune au niveau des liaisons Mo-O-V devrait entraîner la réduction de Mo^{6+} en Mo^{5+} qui serait alors observé en RPE, ou alors nous devons considérer que la réduction des espèces est un phénomène très rapide, l'électron de réduction

capté par Mo^{6+} serait alors immédiatement transmis au vanadium.

En conclusion, nous pouvons dire que la réduction des acides phosphovanadomolybdiques est une réaction complexe et le mécanisme n'en est pas encore défini avec précision.

III-4- La réoxydabilité des espèces réduites

Considérons dans un premier temps, tableaux (I-2) et (I-3), le pourcentage de Mo^{5+} et V^{4+} qui se réoxydent à 300°C , dans les composés substitués respectivement par le tungstène et par le vanadium.

	$\text{PMo}_{11}\text{W}_1$	$\text{PMo}_{10}\text{W}_2$	PMo_9W_3	PMo_8W_4	PMo_7W_5	PMo_6W_6
% Mo^{5+} réoxydés à 300°C	81	63	75	83	87	99
Potentiel redox (Volt)	0,326	0,330	0,328	0,320	0,306	0,299
$T^\circ\text{C}$ d'amorçage de la réoxydation	100°C	100°C	100°C	75°C	25°C	25°C

Tableau I-2 : Réoxydabilité de Mo^{5+} dans PMoW-HPA

	$\text{PMo}_{11}\text{V}_1$	$\text{PMo}_{10}\text{V}_2$	PMo_9V_3
% V^{4+} réoxydés à 300°C	15	5	2
Potentiel redox	0,501	0,482	0,470
$T^\circ\text{C}$ d'amorçage de la réoxydation	300°C	300°C	300°C

Tableau I-3 : réoxydabilité de V^{4+} dans PMoV-HPA

L'observation de ces tableaux montre que la réoxydabilité de Mo^{5+} augmente avec la diminution du potentiel redox des acides, alors que celle de V^{4+} diminue, accréditant semble-t-il l'hypothèse que le vanadium joue le rôle d'un réservoir d'électrons (48)

Dans un second temps considérons, le tableau (I-4), la réoxydabilité de Mo^{5+} dans les sels alcalins.

	Na	Na_2	Na_3
% Mo^{5+} réoxydés	53,5	57,8	97,1
T°C à laquelle sont réoxydés les Mo^{5+}	300°C	300°C	300°C
Température d'amorçage de la réoxydation.	75°C	75°C	75°C

Tableau I-4 : Réoxydabilité des Mo^{5+} dans les sels alcalins

Les résultats du tableau (I-4) montrent que dans le cas des sels, l'augmentation du nombre d'atomes alcalins accroît la réoxydabilité des Mo^{5+} (49), et la température à laquelle est amorcée la réoxydation est beaucoup plus faible. Dans le cas des sels métalliques tri-alcalins, la température de réoxydation diminue fortement avec l'augmentation de l'électronégativité du contre ion.

La facilité de la réoxydation est également reliée à la nature de l'hétéroatome, elle suivra la diminution de l'électronégativité : $\text{P}^{5+} > \text{As}^{5+} > \text{Si}^{4+}$, (49).

IV- Propriétés acides des hétéropolyanions

IV-1- Les acides

Il est connu que les hétéropolyacides sont des acides protoniques forts, ils sont plus forts que les oxoacides des éléments les constituant, et que

les acides minéraux (HClO_4 , H_2SO_4). $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$ et H_3PW_{12} sont complètement dissociés en solution aqueuse.

Moffat a montré dernièrement (41) que, la variation du degré d'hydratation de l'hétéropolyacide joue un rôle important dans le nombre et la force des sites acides ; ainsi, les acides libres sont en général des acides très forts et tous les protons participent à cette acidité. La forte acidité est causée par la dispersion des charges négatives au-dessus du polyanion et au niveau des liaisons $\text{M}-\text{O}_t$ (42). De nombreux auteurs ont étudié le classement des HPA selon leur force d'acidité, ainsi en 1975 Otake et Oneda (44) rapportent que l'acide phosphotungstique a une acidité très forte (fonction de Hammett = -8,2), observation confirmée en 1982 et 1983 par d'autres auteurs (43-44), aujourd'hui nous savons que l'acide phosphomolybdique est moins fort (37), la force d'acidité est reliée à la nature de l'hétéroatome : $\text{P}^{5+} > \text{Si}^{4+}, \text{Ge}^{4+}$.

Ces études successives nous amènent à classer les acides par ordre d'acidité décroissante, la force acide étant estimée à partir des constantes de formation :



De façon générale, la force d'acidité dépend des éléments constitutants l'HPA ainsi que du contre ion, la substitution d'un Mo par V s'accompagne donc d'une diminution de l'acidité : $\text{PV}_4\text{Mo}_8 > \text{PV}_3\text{Mo}_9 > \text{PV}_2\text{Mo}_{10}$ en solvant aqueux (51, 52), (l'ordre diffère légèrement dans l'acide acétique) cette diminution de l'acidité est provoquée par l'augmentation de la charge négative globale de l'anion. De même, les composés réduits sont moins acides.

En ce qui concerne les HPA à l'état solide, la force d'acidité des différents HPA reflète celle des acides en solution. La quantité, la force, et le type de sites acides sont reliés aussi bien à l'acidité de surface qu'à celle de la masse. Les propriétés acides sont sensibles à la nature du contre ion et à celle des éléments constitutifs.

D'une façon générale les propriétés acides sont influencées, et peuvent donc être contrôlées, par la nature de l'atome central, des atomes coordonnants, et aussi par la formation d'un sel partiel.

IV-2- Les sels

IV-2-1- Acidité des sels

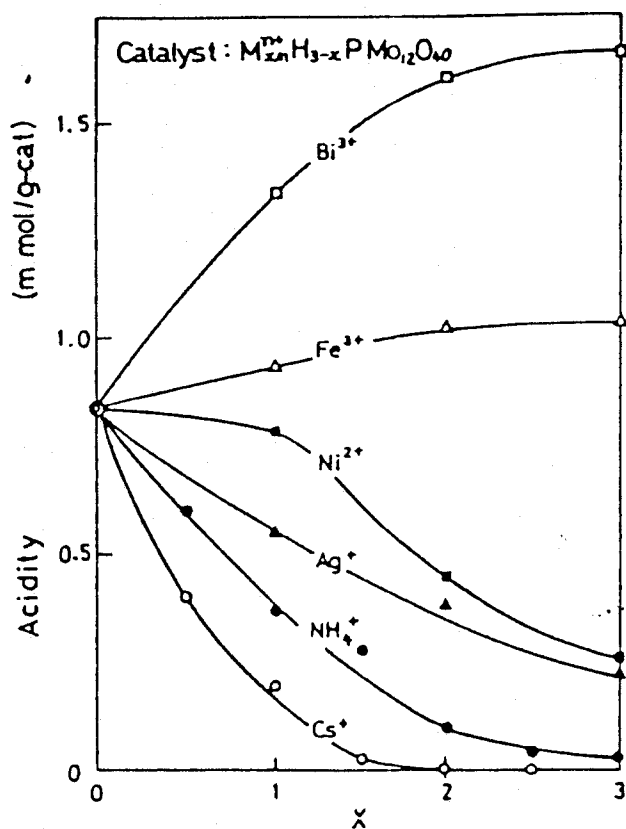
M. Misono propose divers mécanismes pour définir l'origine de l'acidité des sels.

- 1- Les protons existant dans les sels d'acides
- 2- L'hydrolyse partielle durant la préparation du sel
- 3- La dissociation de l'eau associée aux atomes de métal
- 4- L'acidité de Lewis des ions métalliques
- 5- Les protons formés lors de la réduction des ions métalliques

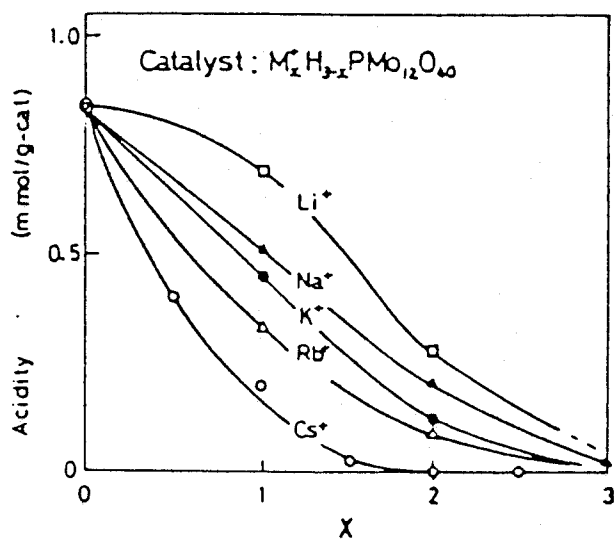
IV-2-2- Propriétés acides des sels

Une étude par TPD (54) montre que plus les ions sodium substituent les fonctions acides, plus la force d'acidité et la quantité d'acide diminuent.

Il a été montré (53, 45) que l'acidité des sels $M_{\frac{x}{n}}^{n+}H_{3-x}PMo_{12}O_{40}$ est fortement affectée par l'électronégativité du contre ion aussi bien que par sa quantité, ainsi la plus forte baisse d'acidité est observée pour la plus basse électronégativité du contre ion. Toutefois l'acidité augmente avec la formation des sels de Bi^{3+} et de Fe^{3+} , elle continue d'augmenter au fur et à mesure de la substitution des fonctions acides, figure (I-7). Les auteurs attribuent la cause de ce phénomène inattendu à l'augmentation de l'aire spécifique du composé.



a)



b)

Figure I-7 : Acidité des sels alcalins de l'acide phospho-molybdique. Acidité = quantité de NH_3 adsorbé irréversiblement à $200^\circ C$,
a) en fonction de la quantité de cation
b) en fonction du nombre de cations monovalents.

Ceci montre bien que les propriétés acides des sels peuvent être contrôlées par la nature (électronégativité) et la quantité du contre ion.

V- Catalyse

Les hétéropolyacides sont couramment utilisés comme catalyseurs dans de nombreuses réactions catalytiques. L'activité catalytique des hétéropolyacides dépend de la nature de l'hétéroatome, de celle du métal de transition et s'il est ou non substitué, ainsi que de la nature et de la quantité du contre ion. Leurs propriétés acido-basiques et oxydo-réductrices leur permet d'intervenir dans des réactions de catalyse acide, ou de catalyse redox.

V-1- Catalyse acide

Les hétéropolyacides sont d'excellents catalyseurs pour les réactions acides telles, la déshydratation des alcools, l'éthération, l'estérification, certaines décompositions, l'alkylation, et l'isomérisation. Nous avons vu précédemment que les molécules polaires s'adsorbant à la surface des HPA, pénètrent et traversent facilement le coeur du solide alors que les petites molécules, telles que les alcanes en C_1-C_4 , s'adsorbent uniquement à la surface. En catalyse, il nous faut considérer d'une part, les réactions produites uniquement à la surface du catalyseur et d'autre part, les réactions qui se font au niveau de la masse globale du catalyseur, figure (I-8). D'une façon générale, avec les catalyseurs sous forme d'acide, la catalyse est de type "massique" ; cette caractéristique est due à la flexibilité de la structure secondaire, et plus précisément à la phase "pseudo-liquide", qui permet l'absorption rapide des molécules polaires (37).

Cependant, T. Okuhara et al (18) décrivent la déshydratation des alcools en oléfines comme une réaction de type "massique" en ce qui concerne la formation d'éthylène et comme une réaction de "surface" pour la formation du diéthyl-éther.

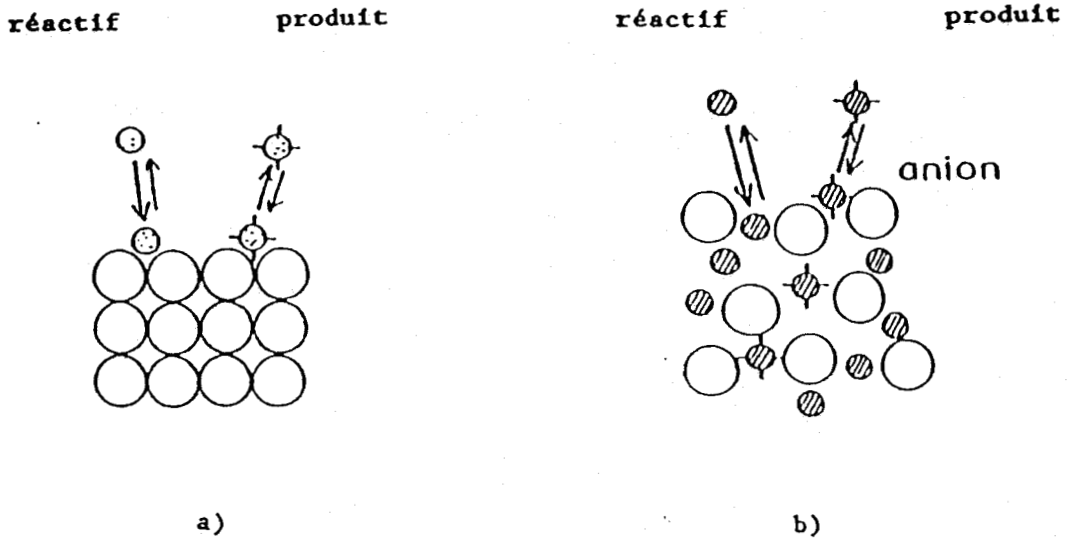
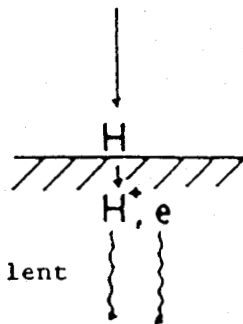
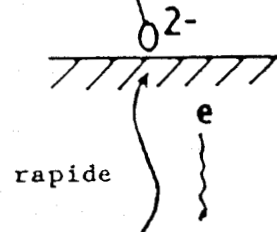


Figure I-8 : Modèle des différents types de catalyse acido-basique par les HPA
a) Type "surface", b) Type "massique", d'après (37).

ACIDE ISOBUTYRIQUE



METHACROLEINE ACIDE METHACRYLIQUE



Oxydation déshydrogénante de l'acide isobutyrique

Oxydation de la méthacroléine

a)

b)

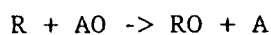
Figure I-9 : Modèle des différents types de catalyse redox par les HPA
a) Type "surface", b) Type "massique", d'après (53)

En ce qui concerne la catalyse par les sels, les choses ne sont pas aussi simples, en effet, les propriétés acides de ces sels, comme nous l'avons vu ci-dessus, dépendent de plusieurs facteurs. Particulièrement, l'absorptivité, l'homogénéité, la réduction et l'hydrolyse des polyanions exercent une influence sur ces propriétés. Quand les sels sont solubles dans l'eau, la masse totale du catalyseur participe à la réaction, mais dans le cas des sels insolubles dans l'eau la catalyse s'effectue uniquement au niveau de la surface (36).

V-2- Catalyse d'oxydoréduction.

L'étude de la vitesse de réduction permet à A. Misono (37), T. Komaya (38), et N. Mizuno (40, 47), de distinguer deux groupes de réaction de réduction, suivant la nature de l'espèce réactive et le type de réaction qui se produit, figure (I-9).

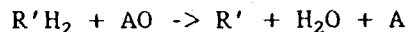
V-2-1- Réaction du type : oxydation de la méthacroléine en acide méthacrylique



AO = polyanion (O = oxygène), R = réactif

Dans ce type de réaction, l'oxygène du catalyseur est directement mis à contribution pour la formation du produit final ; les espèces redox sont des ions oxydes et des électrons qui migrent très lentement, si bien que la réduction des polyanions se produit uniquement superficiellement et la vitesse de réduction devient proportionnelle à la surface.

V-2-2- Réaction du type : déshydrogénation oxydante de l'acide isobutyrique



AO = polyanion (O = oxygène), $R'H_2$ = reactif

Au cours de cette réduction, les espèces redox sont des protons et des électrons ; formés au niveau de la surface, ceux-ci migrent facilement dans la masse du catalyseur et s'associent faiblement à la surface d'un polyanion, seul le départ d'un oxygène conduira à la formation d'une molécule d'eau qui migre et se désorbe aisément. Dans ce type de réaction, tous les polyanions sont réduits de façon relativement homogène, la surface garde donc globalement le même état d'oxydation et la vitesse ne dépend quasiment pas de la surface. Moins l'hétéropolyanion est réductible, plus l'étape de formation de l'eau sera lente et c'est donc sa vitesse qui sera déterminante pour la réaction

V-2-3- Influence du contre ion dans la catalyse redox

Akimoto et al (50), notent que l'activité oxydante de Mo^{6+} augmente en fonction de l'accroissement de l'électronégativité des contre ions (50) de plus, considérant l'oxydation de l'acide isobutyrique sur les sels alcalins de l'acide phosphomolybdique (49), ces mêmes auteurs montrent que la conversion du réactif, déterminée après une période de cinq minutes, croît avec la diminution de l'électronégativité ($H_3P < NaH_2P < Na_2HP$ et $Li_3P < Na_3 < K_3P < Rb_3P < Cs_3P$), elle décroît rapidement dans le temps et beaucoup plus fort pour les sels ayant un contre ion de plus faible électronégativité ; ils constatent également que la sélectivité en propylène est bien plus haute sur NaH_2P et sur Na_2HP que sur Na_3P . Tout ceci montre que la nature du contre ion influe sur le pouvoir oxydant du catalyseur. La vitesse d'oxydation

catalytique est donc elle aussi affectée, aussi bien par le nombre de cations métalliques que par la nature de celui-ci ; la vitesse d'oxydation de l'hydrogène sur $\text{Na}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ varie selon l'ordre suivant :

$$\text{H} > \text{Na} > \text{Na}_2 > \text{Na}_{2,85} > \text{Na}_3.$$

Les études entreprises par M. Akimoto et al (50) montrent que la concentration des Mo^{5+} diminue brusquement avec l'abaissement de l'électronégativité du contre ion et avec l'augmentation du potentiel d'ionisation des molécules s'adsorbant à la surface du catalyseur. Ainsi, la réductibilité des Mo^{6+} dépend de l'électronégativité du contre ion, de sa quantité, et aussi du potentiel d'ionisation des molécules qui s'adsorbent, ceci est illustré dans le cas des alcalins et par le tableau d'exemples suivant :

Nature du contre ion	E.N.	Composé qui s'oxyde		
$\text{H}_3 \text{ P Mo}_{12}$	2,1	}	Benzène	o-xylène
$\text{NaH}_2 \text{ P Mo}_{12}$	1,7			
$\text{Na}_2\text{H P Mo}_{12}$	1,3			
$\text{Li}_3 \text{ P Mo}_{12}$	1			
$\text{Na}_3 \text{ P Mo}_{12}$	0,9		-	o-xylène
$\text{K}_3 \text{ P Mo}_{12}$	0,8			
Rd P Mo_{12}	0,8		-	-
$\text{Cs}_3 \text{ P Mo}_{12}$	0,7			Naphtalène

Tableau I-5

V-3- Le rôle de l'eau dans la catalyse.

L'eau joue un rôle essentiel dans l'activité catalytique des hétéropolyacides (19) en plus du rôle ordinairement décrit dans les processus d'oxydation catalytique. En effet, nous avons vu que les HPA sont des composés fortement hydratés, sous l'effet de la chaleur ils perdent des molécules

d'eau de cristallisation, il se forme des pores d'une dizaine d'Angstroem de diamètre, augmentant ainsi l'aire spécifique du catalyseur. Au delà de 400°C l'hétéropolyanion se décompose en oxydes simples, nous avons vu plus haut (§ I-2-1) que l'eau améliore la stabilité du composé en maintenant la structure de Keggin à des températures supérieures à 300°C, ceci semble contribuer à une meilleure activité. Cependant, dans sa thèse, V. Ernst indique que dans les conditions de cinétique initiale, la présence d'eau a des effets négatifs sur les performances de l'acide phosphomolybdique dans la réaction d'oxydeshydrogénation de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique, tant au niveau de la sélectivité qu'au niveau de l'activité.

V-4- Acidité et pouvoir oxydant.

Nous avons vu plus haut (§ V-2-3), que les propriétés électrochimiques du molybdène sont influencées par l'électronégativité du contre ion, ainsi que par la nature de l'hétéroatome (§ III-4) ; la première de ces deux relations est en accord (49) avec les potentiels de demi-vague des acides phosphomolybdiques ; ainsi les propriétés acides des atomes de molybdène dans les 12-hétéropolymolybdates sont fortement associées aux propriétés acido-basiques des atomes et à la force des liaisons métal-oxygène, et sont affectées par l'électronégativité des cations et des hétéroatomes.

M. Ai constate (53) que si le contre ion est modifié, l'activité du catalyseur pour l'oxydation du butadiène en furane et anhydride maléique, varie de façon similaire à l'acidité, indiquant que la réaction est catalysée par les fonctions acides du catalyseur. Si l'on fait varier la quantité du contre ion, cette activité varie de façon différente de l'acidité, indiquant que l'activité est influencée non seulement par la fonction acide mais aussi par d'autres fonctions du catalyseur. Dans le cas des sels, un site de Brönsted fort peut être généré à partir d'une forte interaction entre l'oxygène du réseau, auquel le proton est associé, et un cation ayant un fort pouvoir polarisant, reliant ainsi la force de l'acide au pouvoir polarisant du cation.

Ainsi l'activité d'oxydation des sels d'HPA serait reliée à l'électronégativité et aux propriétés acido-basiques du contre ion, ce dernier agissant plutôt comme agent de neutralisation que comme agent oxydant.

Considérant l'oxydation de la méthacroléine sur H_3PMo_{12} (16), les propriétés acides interviennent dans la première étape (hydratation ou estérification) et aussi dans la désorption de l'acide méthacrylique. Les propriétés oxydantes sont mises à contribution dans la seconde étape (déshydrogénation oxydante), au cours de laquelle H_3PMo_{12} est réduit.

VI- Conclusion

Les hétéropolyoxométalates sous leur forme acide plus ou moins neutralisée, présentent à la fois des caractéristiques acides par leurs protons et oxydoréductrices par les couples $Mo(V)/(Mo-VI)$, $V(IV)/V(V)$, $W(V)/W(VI)$... Ces propriétés sont responsables des performances catalytiques de ces matériaux qui sont à la fois de bons catalyseurs pour les réactions d'alkylation, d'isomérisation (fonction acide) ainsi que pour les oxydations sélectives des molécules organiques (fonction oxydo-réductrice).

Ces catalyseurs peuvent donc être considérés comme bifonctionnels. Une question peut être posée : ces deux fonctions sont-elles liées? Il semble que la réponse soit positive, quelques éléments sont fournis par la littérature : la neutralisation des acidités influe directement sur le potentiel rédox des polyanions, et à même degré de neutralisation, la nature du contre-ion agit également sur le pouvoir oxydant.

Cette interdépendance des deux fonctions - acide et oxydante - est due au rôle très important de l'eau dans la structure. Par chauffage des HPA, les protons réagissent avec les oxygènes des anions pour donner de l'eau. Les unités Keggin peuvent être soit lacunaires, soit liées entre elles par des oxygènes pontés (forme anhydride), aucune preuve n'est donnée dans la littérature en faveur de l'une ou de l'autre de ces possibilités, cependant

cet échange de l'eau avec les protons et les oxygènes des HPA, phénomène réversible et plus ou moins rapide selon l'HPA considéré, montre qu'il existe une relation entre les fonctions acide (par les H^+) et oxydante (par les O^{2-} de l'anion).

L'importance de l'eau en catalyse d'oxydation est particulièrement nette dans la réaction de fabrication de l'acide méthacrylique sur les hétéropolyoxométalates de type $PMo_{12-x}V_x$: lorsque le produit de départ est la méthacroleïne, il est nécessaire d'opérer en présence de beaucoup d'eau (rapport molaire eau/méthacroleïne = 9) à grande conversion (56), par contre sur les mêmes catalyseurs, l'eau a un rôle inhibiteur pour l'oxydation deshydrogénante de l'acide isobutyrique, à faible conversion (57).

Les hétéropolyoxométalates sont des composés dont les propriétés catalytiques sont loin d'être entièrement explorées. Ils présentent un handicap certain par rapport aux catalyseurs classiques d'oxydation sélective : oxydes massiques ou supportés, c'est leur mauvaise stabilité. Placés sous air, ils se décomposent en oxydes à une température relativement basse, mais cette température est encore plus faible en régime catalytique.

La décomposition peut être attribuée à la formation de lacunes anioniques dues au départ, d'une part de l'eau d'acidité et d'autre part, aux oxygènes des anions entrant directement dans le processus catalytique (57). La solution au problème de la stabilité est de maintenir la structure et donc de limiter le nombres de lacunes sans les supprimer complètement, car elles sont indispensables pour la migration des ions oxygènes dans le réseau du catalyseur. Les voies possibles d'investigation se trouvent dans les différents brevets (58-62). Ce sont :

- le remplacement d'une partie du molybdène par un élément moins réductible comme le tungstène,

- la neutralisation partielle des acidités,

- le dépôt de la phase active sur un support,

on peut espérer avoir dans ce cas un effet structural, consolidation de la structure secondaire de l'HPA et un effet électronique, maintien du potentiel redox de l'HPA (niveau de Fermi).

BIBLIOGRAPHIE du CHAPITRE I

- 1) J. Berzelius, Pogg. Ann., 6, 1826, 369.
- 2) C. Marignac, C.R. acad. Sci., 55, 1862, 888 ; Ann. Chim., 25, 1862, 362.
- 3) L. C. Pauling, J. Am. Soc., 51, 1929, 2868.
- 4) J. F. Keggin, Nature, 131, 1933, 908 ; Proc. Roy. Soc. A, 144, 1934, 75.
- 5) A. J. Bradley, J.W. Illingworth, Proc. Roy. Soc. A, 157, 1936, 113.
- 6) I. V. Kosevnikov, K.I. Matveev, Applied catalysis 5, 1983, 135.
- 7) C. Sanchez, J. Livage, J.P. Launay, M. Fournier, Y. Jeanin, J. Am. Chem. Soc. 104, 1982, 3194.
- 8) P. Rabette, D. Olivier, Rev. Chim. Min., 7, 1970, 181.
- 9) M. T. Pope, Hétéropoly and Isopoly Oxométallates, Springer Verlag, Berlin, New-York, 1983.
- 10) G. M. Brown, M. R. Noe-Spirlet, W. R. Busing, H. A. Levy, Acta Cryst., B 33, 1977, 1038.
- 11) R. A. Prados, M. T. Pope, Inorg. Chem., 15 (10), 1976, 2547.

- 12) G.A. Tsigdinos, *Methodicum Chemicum*, F. Korte eds., **8** Academic Press, New York, 1976.
- 13) H. Tsuneki, H. Niiyama, E. Echigoya, *Chem. Lett.*, 1978, 645.
- 14) K. Sakata, M. Misono Y. Yoneda, *Chem. Lett.*, 1980, 151.
- 15) N. Mizuno, K. Sakata, Y. Yoneda, M. Misono, *J. Catal*, **83**, 1983, 384.
- 16) M. Misono, K. Sakata, Y. Yoneda, W. Y. Lee, in *Proc. 7th Int. Congr. Catal.*, Tokyo, 1980 (T. Seiyama and K. Tanabe eds.), Kodansha (Tokyo) - Elsevier (Amsterdam), 1981, 1047.
- 17) R. Fricke, G. Öhlmann, *J. Chem. Soc., Faraday Trans I*, **82**, 1986 263
- 18) M. Misono, N. Mizuno, K. Katamura, A. Kasai, Y. Konishi, K. Sakata, T. Okuhara, Y. Yoneda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 1982, 400 ; *Chem. Lett.*, 1981, 391.
- 19) M. Furata, K. Sakata, M. Misono, Y. Yoneda, *Chem. Lett.*, 1979, 31.
- 20) K. Sakata, M. Furata, M. Misono, Y. Yoneda, *ACS/CSJ Chemical Congr.*, Honolulu, April, 1979 ; *Shokubai (Catalyst)*, **21**, 30, 1979 ; M. Misono, 1st Japan-France Catal ; Seminar, July 1979.
- 21) O. Nakamura, T. Kodama, I. Ogino, and Y. Miyake, *Chem. Lett.*, 1979, 17.
- 22) M. Misono, and T. Okuhara, *Petrotech*, **4**, 1981, 83.

- 23) Qu Shuhua, Zhou Guilin, Xu Bo and Wu Yue, Kexue Tongbao, 31 (7), April 1986.
- 24) M. Misono, Catalysis by acids and bases, (B. Imelik et al., eds.) Elsevier, Amsterdam, 1985, 147
- 25) J.G. Highfield, J. B. Moffat, J. Catal, 88, 1984, 177.
- 26) B. K. Hodnett, J. B. Moffat, J. Catal, 88, 1984, 253.
- 27) V. Ernst, Thèse doctorat de l'Université de Technologie de Compiègne, 1986.
- 28) R. Fricke, H. G. Jerschke, G. Öhlmann, J. Chem. Soc., Faraday Trans I, 82, 1986, 3479.
- 29) K. Katamura, T. Nakamura, Chem. Lett., 89, 1981, 205.
- 30) V. F. Chuvaev, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 247 (5), 1979.
- 31) C. M. Flynn, M. T. Pope, S. O'Donnell, Inorg. Chem., 13 (4), 1973, 2896.
- 32) K. Egushi, Y. Toyozawa, Chem. Lett., 1981, 1253.
- 33) R. Fricke, G. Öhlmann, J. Chem. Soc., Faraday Trans I, 82, 1986 273.
- 34) M. Misono, Kagaku no Ryoiki, 35, 1981, 43.
- 35) M. R. Noe-Spirlet, W.R. Busing, Acta Cryst. B34, 1978, 907.
- 36) M. Misono, Materials Chemistry and Physics, 17, 1987, 103.

- 37) M. Misono, Catal. Rev. -Sci. Eng., 29 (2 & 3), 1987, 269.
- 38) T. Komaya, M. Misono, Chem. Lett., 1983, 1177.
- 39) M. Misono, N. Mizuno, T. Komaya, in Proc. 8th Int. Congr., 1984 ;
Verlag Chem. Weinheim, 5, 1984, 487.
- 40) N. Mizuno, T. Watanabe, M. Misono, J. Phys. Chem., 89, 1985, 80.
- 41) H. Hayashi, J. B. Moffat, J. Catal., 77, 1982, 473.
- 42) K. Eguchi, T. Seiyama, N. Yamazoe, S. Katsuki, H. Takita, J. Catal.,
101, 1988, 336.
- 43) H. Hayashi, J. B. Moffat, J. Catal., 83, 1983, 192.
- 44) M. Otake, T. Oneda, Sokubai (catalyst), 17, 1975, 13P.
- 45) Y. Saito, P. N. Cook, H. Niiyama, E. Echigoya, J. Catal., 95, 1985,
49.
- 46) N. Mizuno, M. Misono, Chem. Lett., 1987, 1195.
- 47) N. Mizuno, M. Misono, Chem. Lett., 1984, 669.
- 48) M. Akimoto, H. Ikeda, A. Okabe, E. Echigoya, J. Catal., 89, 1984,
196.
- 49) M. Akimoto, Y. Tsuchida, K. Sato, E. Ehigoya, J. Catal., 72, 1981,
83.
- 50) M. Akimoto, Y. Tsuchida, E. Ehigoya, Chem. Lett., 1981, 1205.

- 51) L. I. Lebedeva, D. N. Nikolaeva, Russ. J. Inorg. Chem., 27 (1), 1982, 133.
- 52) H. K. El-Shamy, M. F. Iskander, J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 1983, 1227.
- 53) M. Ai, J. Catal., 71, 1981, 88.
- 54) A. K. Ghosh, J. B. Moffat, J. Catal., 101, 1986, 238.
- 55) M. Otake, Y. Komiyama, T. Otaki, J. Phys. Chem., 77 (24), 1973, 2896.
- 56) M. Wada, M. Ueshima, I. Yanagisawa, M. Ninoyama, Brevet Nippon Shokubai, US 4.225.466, 1980.
- 57) V. Ernst, Y. Barbaux, et P. Courtine, Catalysis Today, 1, 1987, 167.
- 58) W. P. Shum, J. F. White, E. M. Beals, Brevet Atlantic Richfield, US 4.522.934.A, 1985.
- 59) Y. Oda, K. Uchida, T. Morimoto, Brevet Asahi Glass Co., Ltd, JP 90.214, 1978.
- 60) R. Krabetz, M. Schwarzmman, Brevet Basf A-G, DE 3.208.571, 1983.
- 61) T. Otaki, H. Sakurada, M. Otake, S. Fujii, Brevet Mitsubishi Chem. Ind. Co., Ltd, JP 78.112, 1973.
- 62) W. Gruber, Brevet Röhm GmbH, WO 8.806.917.A, 1984.

CHAPITRE II

CHAPITRE II

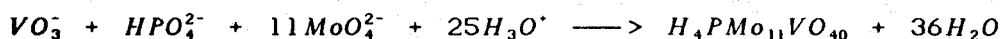
PREPARATION DES CATALYSEURS

I- Les catalyseurs massiques

Les catalyseurs massiques ont été préparés à Paris dans le laboratoire du Professeur Hervé.

I-1- Les acides vanadophosphomolybdiques.

La méthode utilisée pour la préparation de ces composés repose sur l'acidification, par un acide fort, d'un mélange phosphate / vanadate en présence de molybdate, dans les conditions stoechiométriques. L'équation globale de la réaction est la suivante :



La réaction conduit à un mélange d'espèces qui dépend de la concentration des ions constituants ainsi que du degré d'acidification.

L'extraction par l'éther permet l'enrichissement du mélange en espèces les moins chargées c'est à dire, essentiellement PMo_{12}^{3-} et $PMo_{11}V^{4-}$.

L'éthérate est alors mis en solution aqueuse saturée, et placé à 4°C, seule cette basse température permet la cristallisation, en premier lieu, de l'espèce la moins soluble et la plus abondante.

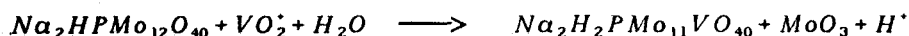
Cette méthode conduit à l'obtention d'un composé de degré de pureté satisfaisant (plus de 95%) avec un excellent rendement (90%).

La préparation d'hétéropolyacides dont le molybdène est substitué par plus d'un atome de vanadium, ne conduit jamais à des composés d'aussi grande pureté, il se forme plutôt un mélange d'espèces plus ou moins riches en vanadium telles que : H_3PMo_{12} , $H_4PMo_{11}V$, $H_5PMo_{10}V_2$, $H_6PMo_9V_3$.

I-2- Les sels de sodium

De façon générale, et compte tenu de l'instabilité des ions $PMo_{11}VO_{40}^{4-}$ au pH des sels neutres, les sels alcalins isolés sont des sels acides, mais ils ne peuvent être obtenus purs par neutralisation de l'acide.

Les sels de sodium sont obtenus par réaction du cation VO_2^+ , à chaud ($40^\circ C$) sur le sel dissodique du 12- molybdophosphate à 15 H_2O . La réaction globale est la suivante :



La cristallisation à $4^\circ C$ conduit à un sel dont la teneur en sodium dépend beaucoup de la pureté du 12-molybdophosphate initial (celui-ci peut contenir jusqu'à 3% en masse, de $NaClO_4$). La teneur en sodium du solide, vérifiée par dosage protométrique et par dosage de l'alcalin, diminue au cours des recristallisations successives, elle peut s'étendre de 1,8 à 1.

I-3- Caractérisation en solution.

Les hétéropolyacides sont caractérisés à l'aide de méthodes physiques d'analyse :

I-3-1- Titrage

Le titrage protométrique des acides en solution aqueuse est illustré, figure (II-1), par une courbe présentant deux sauts principaux ; le premier

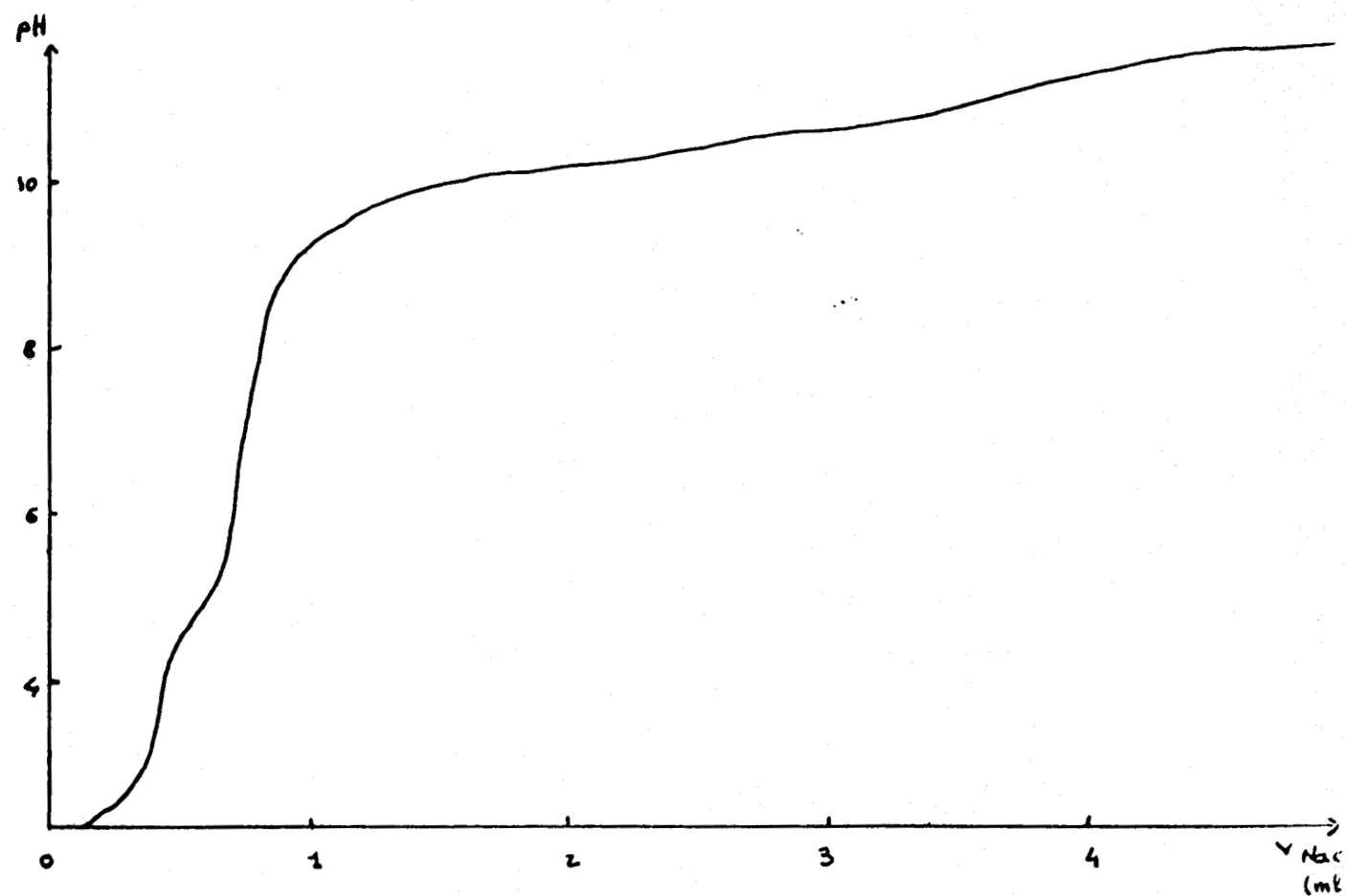


Figure II-1 : Courbe de dosage de l'acide phospho-vanado-molybdique par la soude.

correspond à la neutralisation des 4 acidités fortes, le second saut traduit la décomposition de l'ion en monohydrogénovanadate, molybdate, et monohydrogénophosphate. Le saut intermédiaire observé, dépend de la vitesse à laquelle s'effectue le dosage.

I-3-2- RMN

Un signal majoritaire (95%) en RMN du ^{31}P est observé, ainsi qu'un seul signal assez fin en RMN du ^{51}V . Ces signaux sont caractéristiques de l'ion $(\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40})^{4-}$; la constance de ces signaux indique une bonne stabilité du composé en solution pour des concentrations supérieures à 10^{-2} M.

I-3-3- Spectrométrie électronique

En solution aqueuse, il apparaît une forte bande de transfert de charge O-Me dans le proche U.V. ($\lambda_{\text{max}} = 307 \text{ nm}$) avec $\epsilon = 2.10^{-4} \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; cette bande disparaît rapidement lorsque la concentration décroît, indiquant une décomposition de l'HPA avec la dilution pour des concentrations inférieures à 10^{-3}M .

I-3-4- Electrochimie

On observe une vague de réduction monoélectronique suivies de trois vagues de potentiel biélectronique attribuables aux échanges $\text{V}^{\text{V}} \leftrightarrow \text{V}^{\text{IV}}$ et $2 \text{ Mo}^{\text{VI}} \leftrightarrow 2 \text{ Mo}^{\text{V}}$.

I-4- Caractérisation du solide

I-4-1- Spectrométrie Infra Rouge

Le tableau (II-1) réunit les nombres d'onde correspondant aux différentes bandes émises en IR par les hétéropolyanions :

	X = Si	X=P	Mo-V
Mo-O ₄	970	1060	960
W-O ₄	970	1080	
Mo-O ₁ -Mo	455	470	595
W-O ₁ -W	480	480	
ν Mo-O ₂ -Mo	875	880	865
ν W-O ₂ -W	880	885	
δ Mo-O ₂ -Mo	285-260	380-260	375
δ W-O ₂ -W	380-30	300-260	
Mo-O ₃ -Mo	775	795	785
W-O ₃ -W	770	805	

Oxygène indicé selon la notation de la figure (2) chapitre I

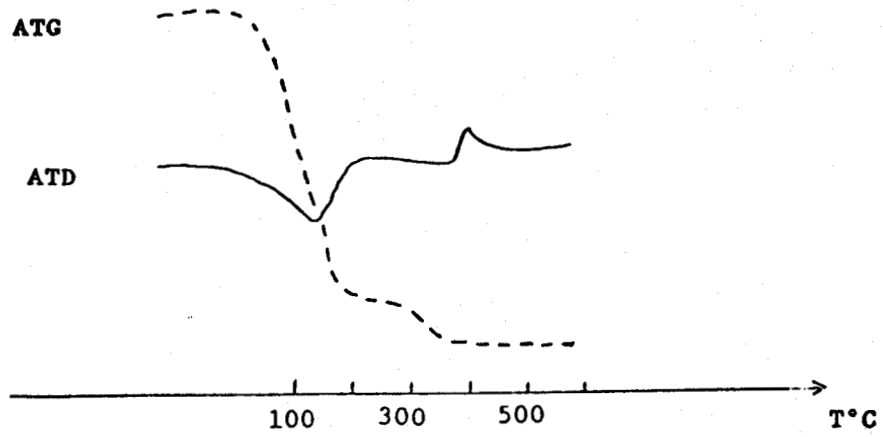
Tableau II-1 : Nombre d'onde en IR (cm⁻¹) d'après (1).

Si le composé est très pur, la bande P—O est très fine et la bande relative aux liaisons M—O₄ est bien résolue.

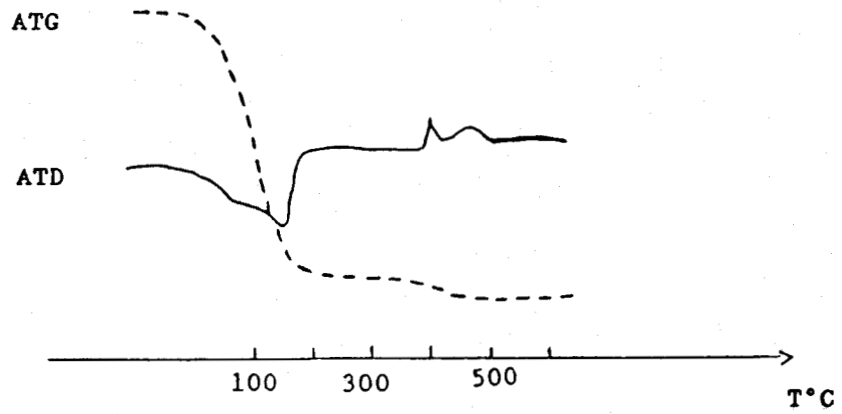
I-4-2- Etude thermique du solide

L'analyse thermogravimétrique permet de déterminer le nombre de molécules d'eau d'hydratation de l'HPA, de remarquer à quelle température se produit le départ de l'eau d'acidité, et de définir le domaine de stabilité du composé obtenu après la déshydratation totale de l'HPA. La courbe ATG, figure (II-2), montre une première perte de masse qui traduit le départ de l'eau de cristallisation, et une seconde perte de masse correspondant au départ de l'eau d'acidité.

Parallèlement, L'analyse thermique différentielle, figure (II-2), montre un pic endothermique à 260°C attribuable au départ de l'eau de "constitution", et un pic exothermique à 400-450°C, non associé à une perte de masse et traduisant la décomposition de l'HPA déshydraté en oxydes.



a)



b)

Figure II-2 : Spectres thermo-différentiel et thermo-gravimétrique pour,
a) H3PMol2040 et b) H4PMol1V040, d'après (2)

II- Les catalyseurs supportés

Les catalyseurs ont été préparés au laboratoire de catalyse de Lille, par dépôt d'hétéropolyacide sur un support. Les meilleures performances en catalyse sont observées avec l'acide phosphovanadomolybdique $H_4PMo_{11}VO_{40}$ supporté sur un mélange contenant de la silice et du carbure de silicium ; c'est donc cet acide que nous avons choisi de supporter sur le composé "Norton", constitué d'un mélange de SiC, SiO_2 , et Al_2O_3 ; la complexité du mélange "Norton" rendant difficile l'étude de l'interaction phase active-support, nous avons décidé d'utiliser d'autres matériaux plus simples, afin d'étudier l'interaction sur chaque support séparément, les supports choisis sont : la silice et le carbure de silicium.

II-1- Préparation des catalyseurs supportés

II-1-1- Les catalyseurs déposés sur mélange SiC- SiO_2 et SiO_2

L'hétéropolyacide est mis en solution dans l'eau avec une concentration connue, il est déposé sur le support suivant la méthode d'imprégnation à humidité naissante. Cette méthode consiste à fournir au support, la quantité exacte de liquide qu'il est capable d'absorber ; à partir de la première goutte formée hors du support, on cesse l'imprégnation.

Avant imprégnation, le support est broyé dans un mortier en agathe puis, pesé. La solution d'hétéropolyacide est ensuite déposée goutte à goutte jusqu'à l'apparition d'une humidité en excès, le catalyseur est alors pesé afin de déterminer de façon théorique la masse d'hétéropolyacide déposé. Le catalyseur est ensuite placé dans un dessiccateur pour évaporation de l'eau, puis séché à l'étuve à $40^\circ C$.

Après cette étape les catalyseurs supportés sur le mélange "Norton" (SiC-SiO_2) retrouvent facilement leur aspect de poudre à gros grain, par simple pression d'un pilon dans un mortier d'agate ; leur couleur reste grise mais très légèrement orangée suivant la concentration en HPA. Les échantillons supportés sur SiO_2 sont sous une forme agglomérée et sont donc broyés pour obtenir une poudre fine ; leur couleur est jaune plus ou moins intense, les échantillons de plus faibles teneurs sont presque blancs.

L'aire spécifique des catalyseurs déposés sur la silice a été mesurée au laboratoire et figure, pour chaque échantillon dans le tableau (II-2).

Les supports "Norton" et SiC ayant une aire spécifique beaucoup plus faible, nous n'avons pas mesuré celle des échantillon supportés.

Mo%	A.S. m^2/g
0	173
1,45	181
2,6	156
5,32	152
6,3	150
14,7	132,5
16,65	118
17	114
18,9	97
26	90,5
24	78

Tableau II-2 : Aire spécifique des catalyseurs supportés sur la silice,
(voir page 59)

II-1-2- Les catalyseurs déposés sur SiC

Le support étant particulièrement pulvérulent, le dépôt goutte à goutte est rendu très difficile; le support préalablement pesé est immergé dans une solution d'hétéropolyacide, de concentration connue, à raison de 5 ml de solution sur 3,17 g de support. L'eau est ensuite évaporée à 60°C puis, le catalyseur est séché à l'étuve à 40°C et légèrement broyé pour retrouver un aspect de poudre.

* Remarque

Durant toute la période de préparation, nous observons un pH proche de 1.5, mais nous constatons que l'immersion du support dans la solution provoque aussitôt un changement de coloration de la solution, qui passe de l'orange à une couleur bleu-vert plus ou moins foncé, traduisant une réduction de l'acide.

II-2- Traitement des catalyseurs supportés

Les catalyseurs (exceptés ceux supportés sur le mélange "Norton") sont calcinés sous air sec à 350°C pendant 5 h, avec une montée en température de 200°C par heure.

II-3- Teneur en molybdène des échantillons préparés

La teneur en molybdène des différents catalyseurs est donnée en pourcentage massique de molybdène ou d'HPA, par rapport au catalyseur et est déterminée par le service central d'analyse (excepté pour ceux déposés sur "Norton" qui présentent une teneur trop faible). Les teneurs sont présentées dans les tableaux (II-3), (II-4) et (II-5), elles ont été choisies de façon à balayer un large domaine, inférieures à la monocouche jusqu'à plusieurs monocouches théoriques.

II-4- Inconvénients du mode de préparation

La notion "d'humidité naissante" est très subjective et son apparition est difficile à saisir avec une grande précision.

Pour les échantillons supportés sur SiC, lors de l'étape d'évaporation de l'eau, de l'HPA se dépose sur la paroi, la teneur en molybdène est donc inférieure à la teneur théorique et les quantités déposées lors de la préparation ne sont pas reproductibles.

N°	% HPA	% Mo
5-1	0,25	0,12
5-2	0,6	0,31
5-3	1,3	0,68
5-4	2	1,02
5-6	2	1,09
5-8	3	1,63
5-2,5	4,75	2,48
5-11	6,7	3,51
5-14	8	4,22
5-12	8,7	4,54
5-13	8,7	4,57
5-15	9,7	5,07
5-10	13,8	7,22
5-16	15,8	8,29
5-18	16,2	8,5
	18,3	9,58

Tableau II-3-a : HPA/SiC-5

N°	% HPA	% Mo
10-2	0,3	0,15
10-1	0,35	0,18
10-8	1,1	0,58
10-3	1,35	0,7
10-5	2,3	1,2
10-6	3,95	2,08
10-2,5	4	2,09
10-11'	4,35	2,28
10-9	6,45	3,37
10-15'	7	3,65
10-13	8,6	4,5
10-11	8,75	4,6
10-14	8,95	4,7
10-12	9,15	4,8
10-10	11,8	6,2
10-15	12,3	6,48
10-16	16,4	8,6
10-18	17,75	9,
10-20	17,75	9,3

Tableau II-3-b : HPA/SiC-10

N°	% HPA	% Mo
15-1	0,35	0,2
15-3	0,67	0,35
15-2	1,55	0,8
15-4	1,7	0,9
15-6	1,34	2,6
15-7	1,35	2,6
15-8	4,4	2,3
15-2,5	4,85	2,55
15-9	5,65	2,95
15-13	6,7	3,49
15-14	6,7	3,5
15-11	7	3,72
15-12	8,8	4,6
15-15	10	5,67
15-16	13	6,8
15-18	13	6,86
15-10	13,3	7
15-20	17,8	9,3

Tableau II-3-c : HPA/SiC-15

Tableaux II-3 : Teneurs en hétéropolyacide et en molybdène, des échantillons supportés sur, a) SiC-5, b) Si-10, c) SiC-15.

N°	% HPA	% Mo
a	0,018	0,009
b	0,04	0,002
c	0,06	0,03
d	0,08	0,045
e	0,1	0,05
f	0,17	0,087
g	0,21	0,11
h	0,26	0,134
i	0,27	0,142
j	0,31	0,16
k	0,33	0,17
l	0,37	0,19
m	0,39	0,2
n	0,45	0,23
o	0,75	0,39
p	1,32	0,67
q	2,89	1,67
r	5,4	2,6
s	7,65	3,72

Tableau II-4 : HPA/SiC-SiO₂

N°	% HPA	% Mo
g	2,73	1,43
f	5	2,62
e	10,1	5,32
d	12	6,31
i	28	14,69
c	31,8	16,64
b	32,5	17,05
h	36	18,89
k	49,9	26,14
a	45,9	24,02

Tableau II-5 : HPA/SiO₂

Tableau II-4 : Teneurs en hétéropolyacide et en molybdène, des échantillons supportés sur le mélange SiC-SiO₂.

Tableau II-5 : Teneurs en hétéropolyacide et en molybdène, des échantillons supportés sur SiO₂.

BIBLIOGRAPHIE du chapitre II

- 1) M. P. Rabette et D. Olivier, Rev. Chim. Min., 7, 1970, 181.
- 2) Q. Shuha, Z. Guilin, X. Bo, and W. Yue, Kexue Tongbao, 31 (7), 1981, 460.

CHAPITRE III

CHAPITRE III

CARACTERISATION DES SUPPORTS

La littérature (1, 5) nous indique que les catalyseurs présentent une meilleure stabilité lorsqu'il sont supportés sur un composé constitué de silice et de carbure de silicium. La complexité du support constitué d'un mélange SiC-SiO₂ rend difficile l'étude de l'interaction phase active-support aussi avons nous utilisé dans notre étude des supports plus simples tels que la silice "Degussa 200" et trois carbure de silicium qui diffèrent par leur aire spécifique et sont notés : SiC-5, SiC-10, SiC-15.

La composition chimique de ces supports est connue, et la valeur de l'aire spécifique a été mesurée, voir tableaux (III-1) et (III-2). Afin de caractériser leur surface, chaque support a fait l'objet d'une étude par la technique de spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) décrite dans les annexes, celle-ci nous a permis de déterminer l'énergie de liaison de chacun des éléments constituant ces composés.

Les spectres de diffraction par rayons X, ont été effectués au laboratoire d'analyse de Norsolor -groupe ORKEM- à Mazingarbe dans les conditions suivantes : anode Cu K α , $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, l'échantillon étant déposé sur un support en aluminium.

I- Composition massique et superficielle des supports

I-1- La silice

I-1-1- Caractéristiques massiques

La silice utilisée est l'aérosil Degussa 200 amorphe, celle-ci apparaît sous l'aspect d'une poudre extrêmement fine de très faible densité apparente (la taille des grains est d'environ 200 Å) et son volume poreux est nul. Afin de réduire sa forte pulvérulence, avant utilisation, la silice est préalablement agglomérée par lavage à l'eau, évaporation de cette eau, puis séchage à l'étuve à 110°C.

Les caractéristiques principales de cette silice sont données dans le tableau (III-1)

Aérosil 200 Degussa	Caractéristiques
Aire spécifique	173
(m ² /g)	120
Granulométrie (Å)	nul
Volume poreux (cm ³ /g)	99,8
% SiO ₂	0,05
% Al ₂ O ₃	0,003
% Fe ₂ O ₃	0,03
% TiO ₂	

Tableau III-1 : Caractéristiques du support silice

I-1-2- Caractérisation de la surface

Le spectre global, obtenu par XPS, de la silice, figure (III-1), confirme la seule présence des éléments, silicium, oxygène, et carbone de contamination.

I-2- Les carbures de silicium

1-2-1- Caractéristiques massiques

Les carbures de silicium utilisés sont fournis par la firme Norton, ils se présentent sous la forme d'une poudre de couleur ocre.

Les caractéristiques des carbures de silicium sont présentées dans le tableau (III-2).

	SiC-5	SiC-10	SiC-15
ø moyen des grains (μm)	1,44	1,28	0,59
ø à T=16% (μm)	0,47	0,46	0,36
ø à T=84% (μm)	5,85	4,28	1,2
Aire spécifique (m^2/g)	6,6	7	11

ø : diamètre des grains

T : Transmission

Tableau III-2 : Caractéristiques des carbures de silicium.

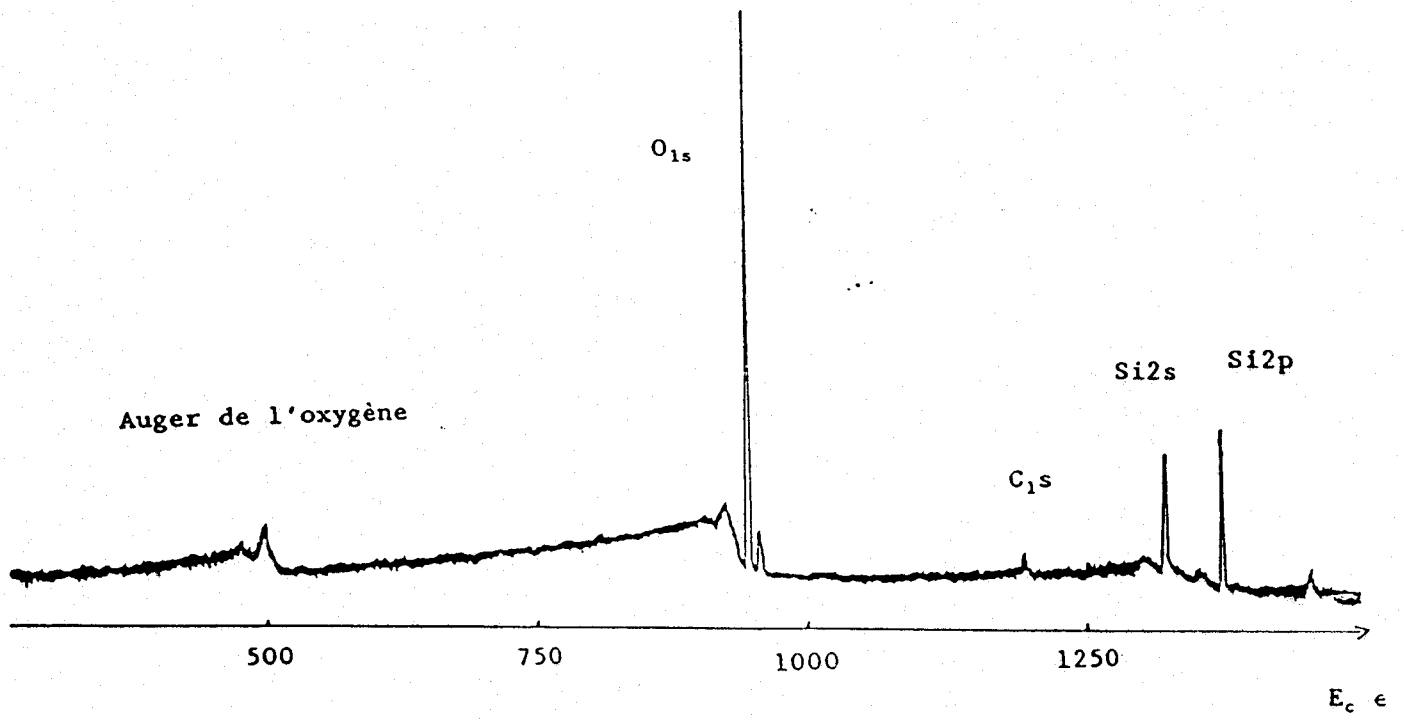


Figure III-1 : Spectre global XPS de la silice.

I-2-2- Caractérisation des surfaces

Les spectres globaux obtenus en XPS, figure (III-2), montrent que les carbures de silicium présentent uniquement des raies correspondant aux éléments Si, C et O.

Le carbone et le silicium présentent, en XPS, deux doublets, figures (III-3) et (III-4). La présence d'un pic relatif au silicium de la silice s'explique par une oxydation superficielle du carbure de silicium. Une étude XPS a été réalisée par M. N. Rahaman et L. C. De Jonghe (2) en fonction de l'angle du faisceau incident par rapport à la normale ; quand l'angle est augmenté, la profondeur analysée est plus faible, une diminution progressive du rapport $ISiC/ISiO_2$ est observée lorsque l'angle varie de 0° à 70° , montrant ainsi que la silice se situe principalement en surface. Un coeur de carbure de silicium est donc recouvert d'une couche de silice, sur laquelle se déposent des hydrocarbures (carbone de contamination).

La mesure de l'intensité des pics permet de calculer le rapport $ISiC/ISiO_2$ celui-ci est égal à 2.25, 3, 2.5, respectivement pour les trois carbures de silicium, ceci nous indique qu'il y a davantage de silicium carbure que de silicium oxyde dans une épaisseur d'environ 70 Å.

I-3- Le mélange SiC-SiO₂

I-3-1- Caractéristiques massiques

Ce support se présente sous forme de pastilles très dures de couleur gris foncé, il est constitué de carbure de silicium, silice, et alumine, son aire spécifique n'a pas été mesurée mais nous savons par le fournisseur qu'elle est inférieure à $1 \text{ m}^2/\text{g}$ et son volume poreux est nul.

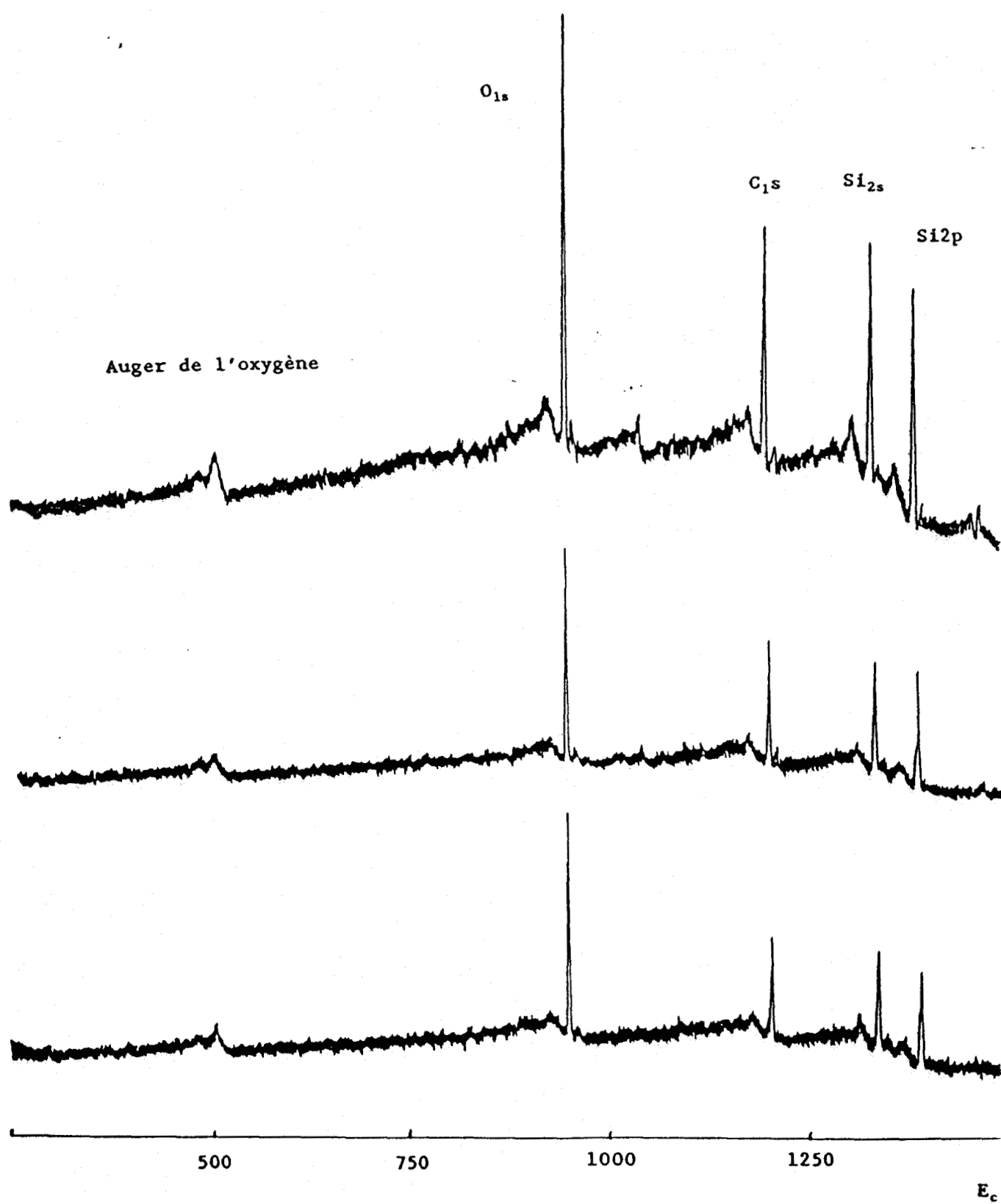


Figure III-2 : Spectres globaux XPS des carbures de silicium, a) SiC-5, b) SiC-10, c) SiC-15

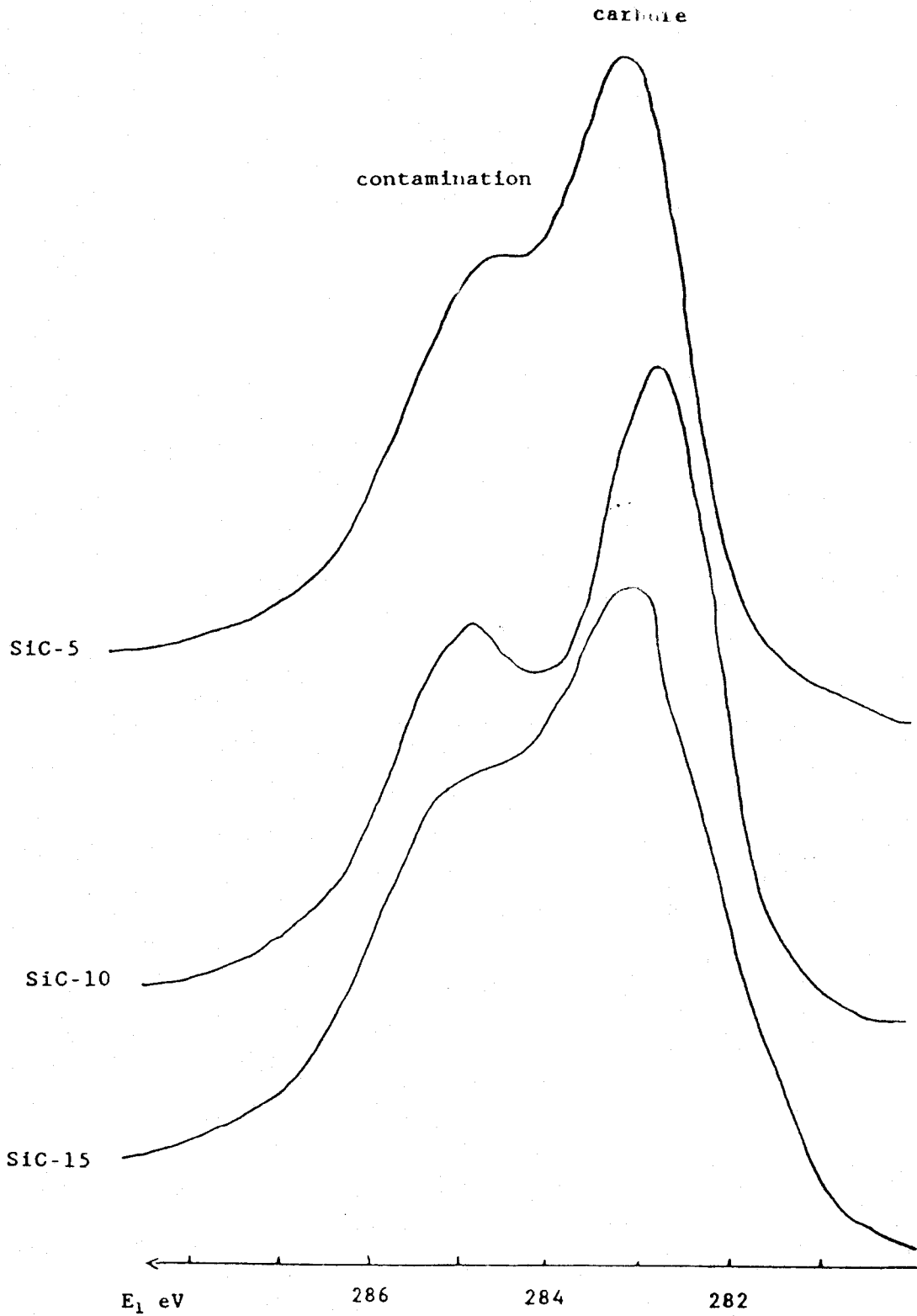


Figure III-3 : Raies C_{1s} relatives au carbone des carbures a) SiC-5, b) SiC-10, c) SiC-15

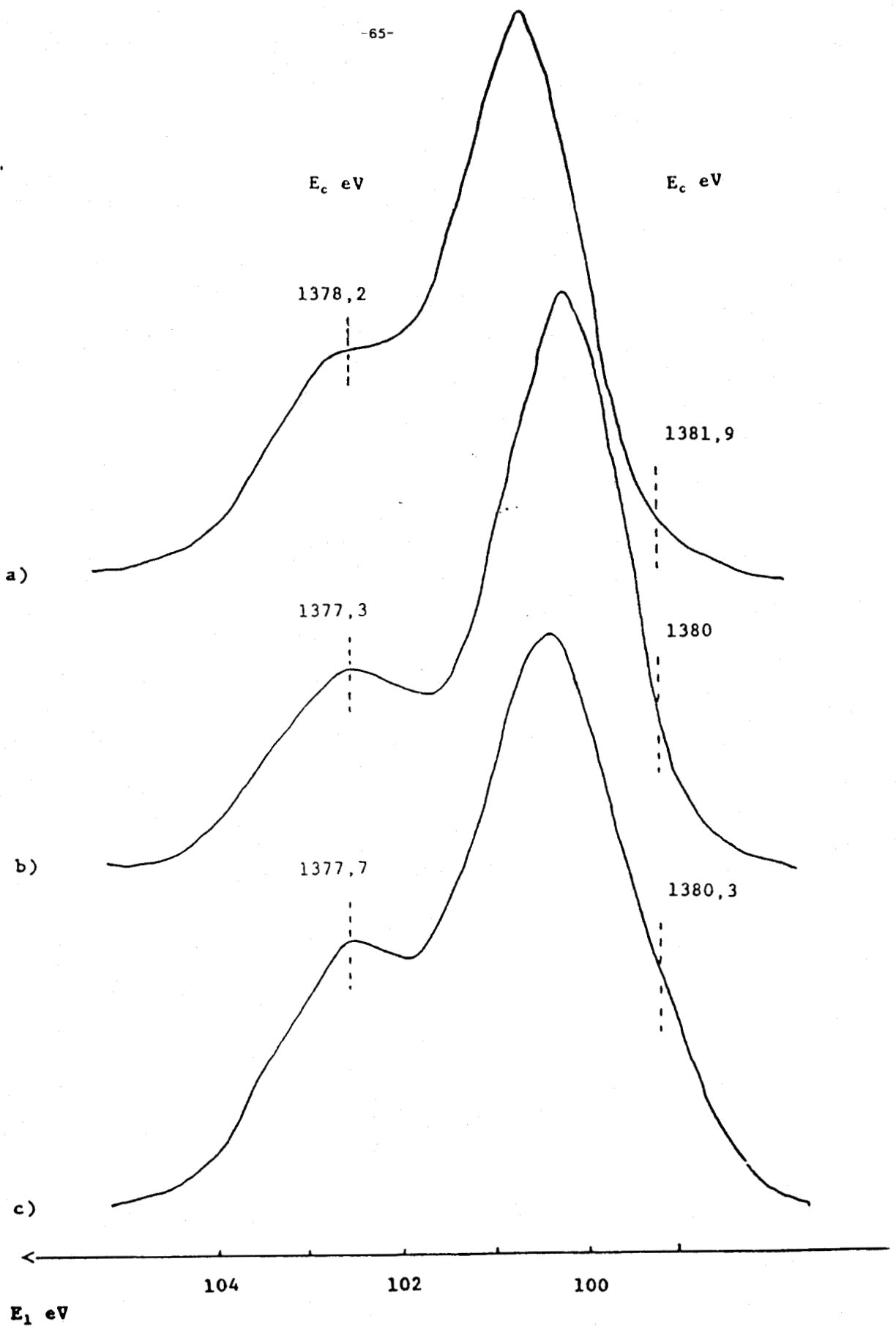


Figure III-4 : Raies Si_{2p} relatives au silicium des carbures de silicium,
a) SiC-5, b) SiC-10, c) SiC-15.

SiC	65,8 %
SiO ₂	28,31 %
Al ₂ O ₃	4,71 %

Tableau III-3 : Composition du support SiC-SiO₂ "NORTON"

I-3-2- Caractérisation de la surface

Le spectre global du composé, obtenu par XPS, figure (III-5), nous montre qu'il n'y a quasiment pas d'alumine en surface, ceci n'est pas surprenant puisque dans la composition massique, la teneur en alumine est faible. Pour le silicium, nous observons un doublet, figure (III-6), qui permet de distinguer le silicium oxyde du silicium carbure.

Le pic relatif au carbone présente aussi un doublet, figure (III-7) dont les maxima correspondent respectivement, au carbone de contamination (chaînes aliphatiques) et au carbure.

La mesure des intensités des pics relatifs au Si_{2p}, nous permet de déterminer le rapport $ISi_{(SiC)}/ISi_{(SiO_2)}$, celui-ci est égal à 1 ; nous observons donc, dans une épaisseur d'environ 70 Å, autant de silice que de carbure de silicium

Comparant les raies Si_{2p}, figure (III-8) du mélange SiC-SiO₂ et des SiC, nous remarquons que les pics relatifs au silicium des SiC sont moins bien séparés, de plus nous constatons que le rapport $ISiC/ISiO_2$ est considérablement diminué, puisqu'il passe de plus de 2 à 1, indiquant ainsi une quantité de silice plus importante à la surface du mélange "Norton". Ce résultat n'est pas surprenant puisque le mélange contient non seulement la silice qui recouvre le carbure de silicium, mais aussi de la silice, en tant que composant spécifique, à laquelle il est mélangé.

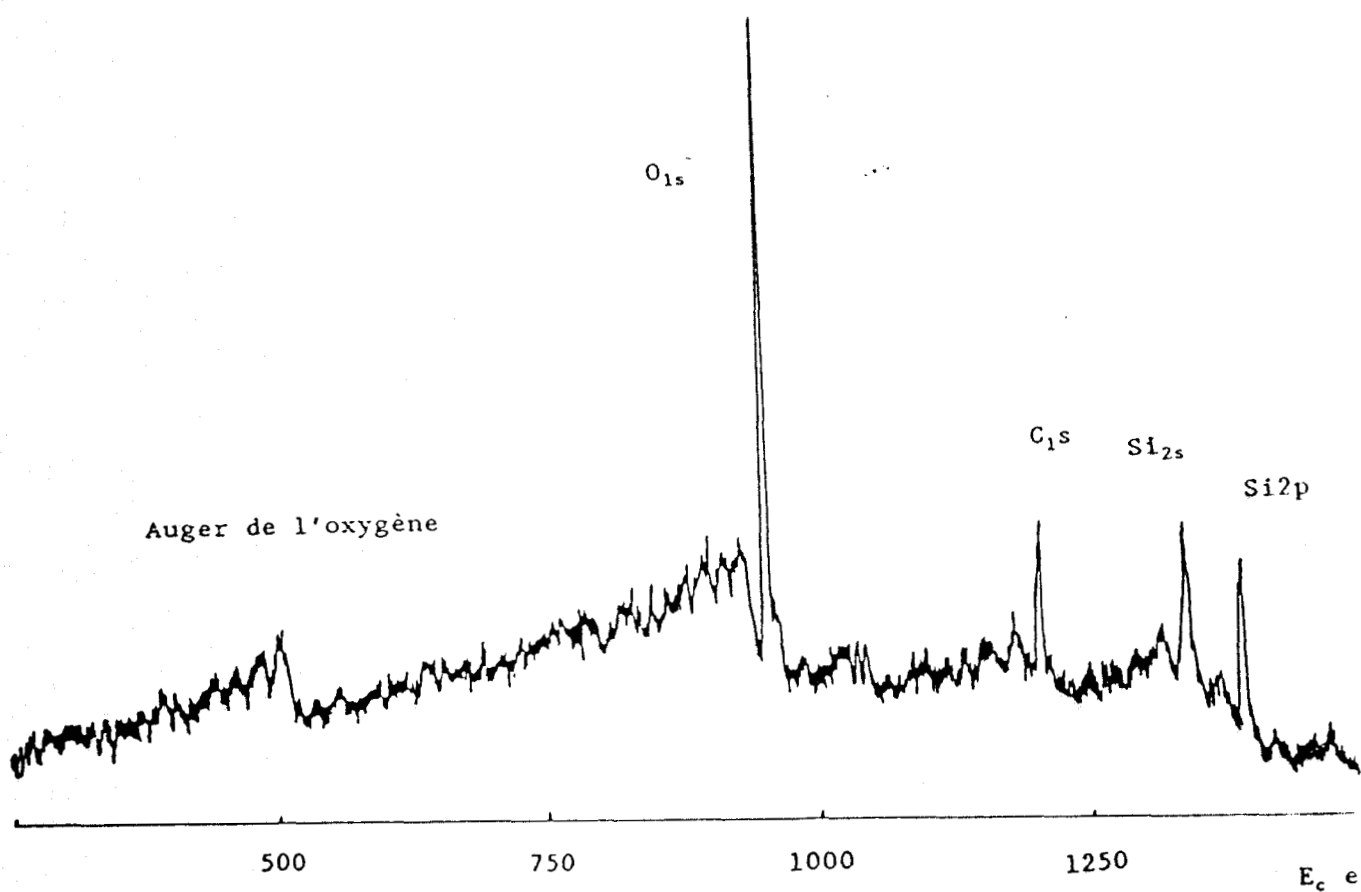


Figure III-5 : Spectre global XPS du mélange SiC-SiO₂.

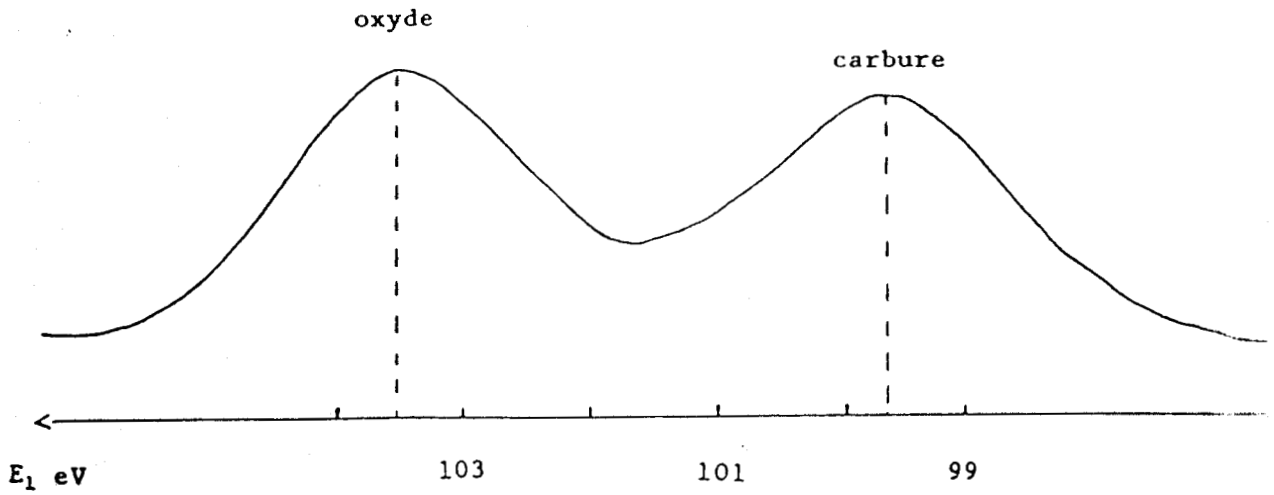


Figure III-6 : Raie Si_{2p} relative au silicium du mélange SiC-SiO₂

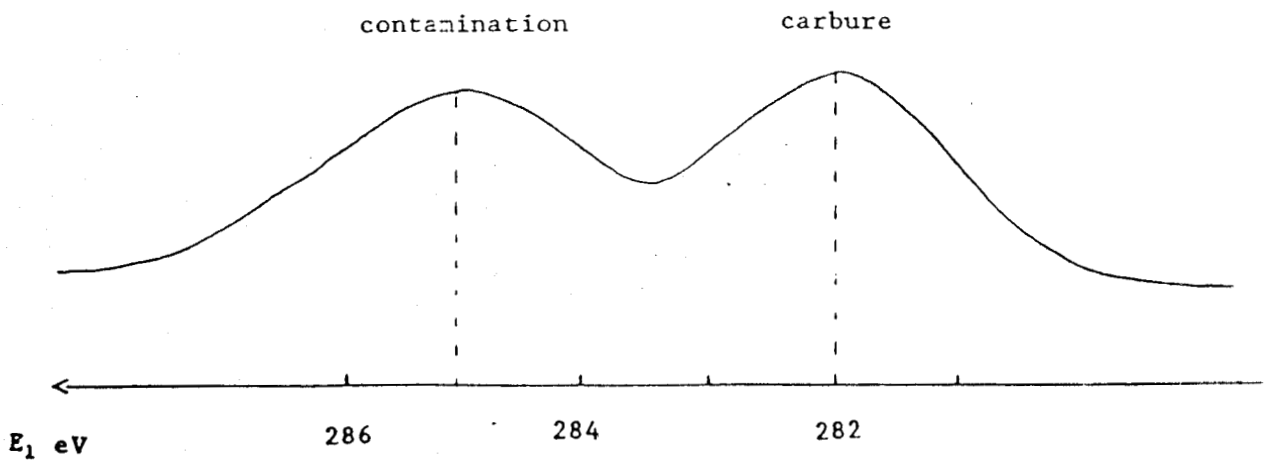


Figure III-7 : Raie C_{1s} relative au carbone du mélange SiC-SiO₂.

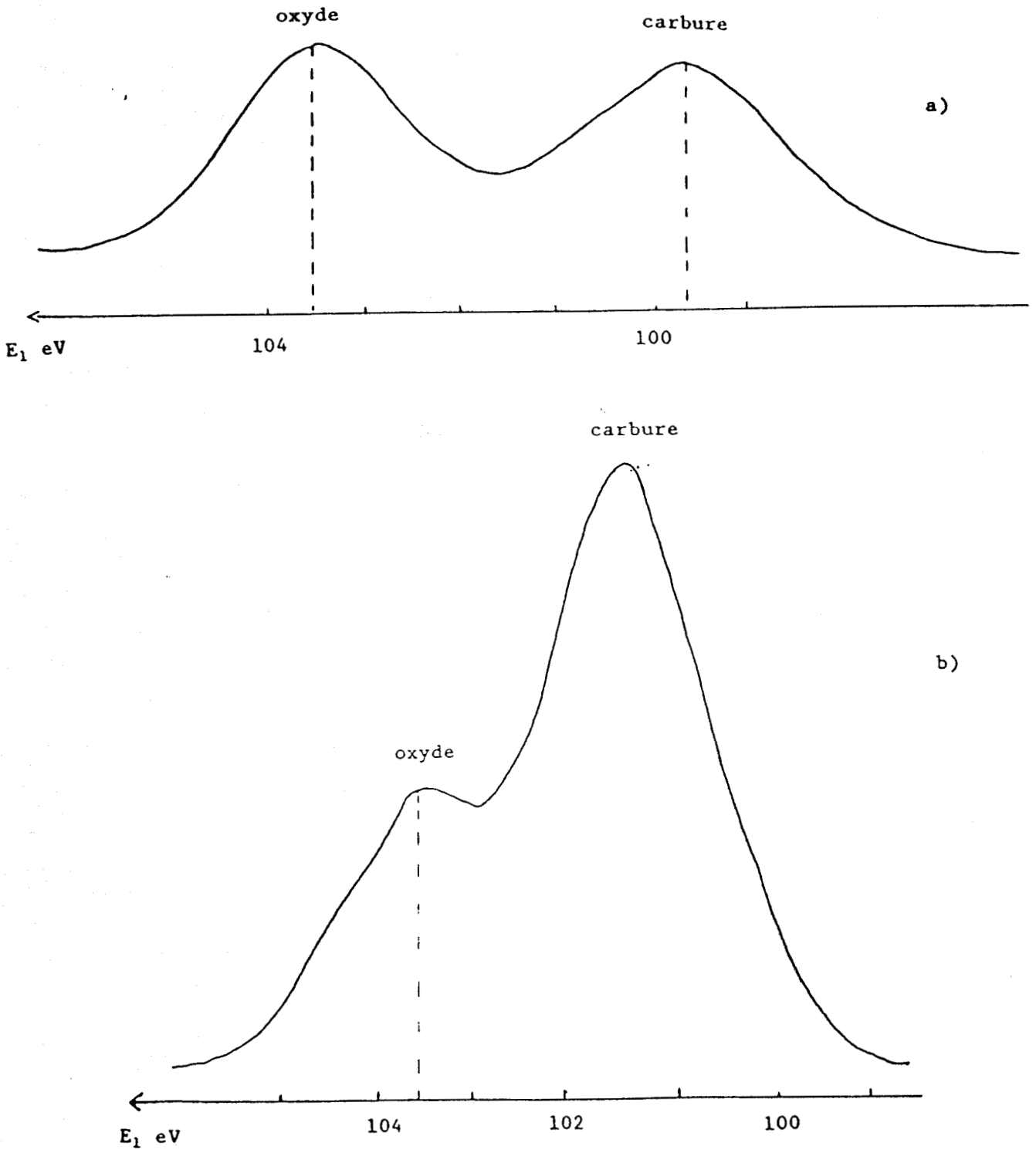


Figure III-8 : Raies Si_{2p} relatives au silicium, a) mélange SiC-SiO₂,
b) SiC-15.

II- Structure

La silice utilisée étant amorphe, nous avons étudié la structure, par diffraction de rayons X, des carbures de silicium et du mélange SiC-SiO₂.

II-1- Structure des carbures de silicium

Les structures déterminées pour SiC dérivent de la coordination tétraédrique caractérisant l'hybridation sp³ du silicium d'où, une structure cubique (forme β) d'une part, et hexagonale ou rhomboédrique (forme α) d'autre part (3).

Il existe plusieurs modifications cristallines basées sur la structure α-hexagonale (type würtzite) et β-cubique (type diamant ou blende). Toutes ces structures diffèrent par le nombre de silicium équivalents et par le nombre d'atomes de carbone, il est à noter que les liaisons Si-C ont la même longueur dans toutes les formes qui dérivent de la structure hexagonale ; et les polytypes 2H, 4H, 6H, 8H (H signifie hexagonale) diffèrent par la grandeur du paramètre "c" et par la distribution des atomes le long de cet axe. La valeur de c₀ est égale au nombre de molécules dans la maille hexagonale multiplié par 2,51, tandis que le paramètre "a" reste identique pour tous les polytypes (4).

Les spectres de diffraction présentés sur la figure (III-9-b-c-d), montrent que les trois SiC étudiés ont la même structure ; la finesse des raies nous indique que la structure ne présente qu'un polytypique ; le tableau (III-4, colonnes b, c, d) regroupe les distances des raies principales pour chaque carbure de silicium ; la comparaison avec les fiches ASTM nous permet de dire que la structure est hexagonale et très proche de l'isotype "SiC 6H", avec les paramètres de maille suivants : a₀=3,073 Å ; c₀=15,08 Å. Un schéma de cette structure est présenté figure (III-10).

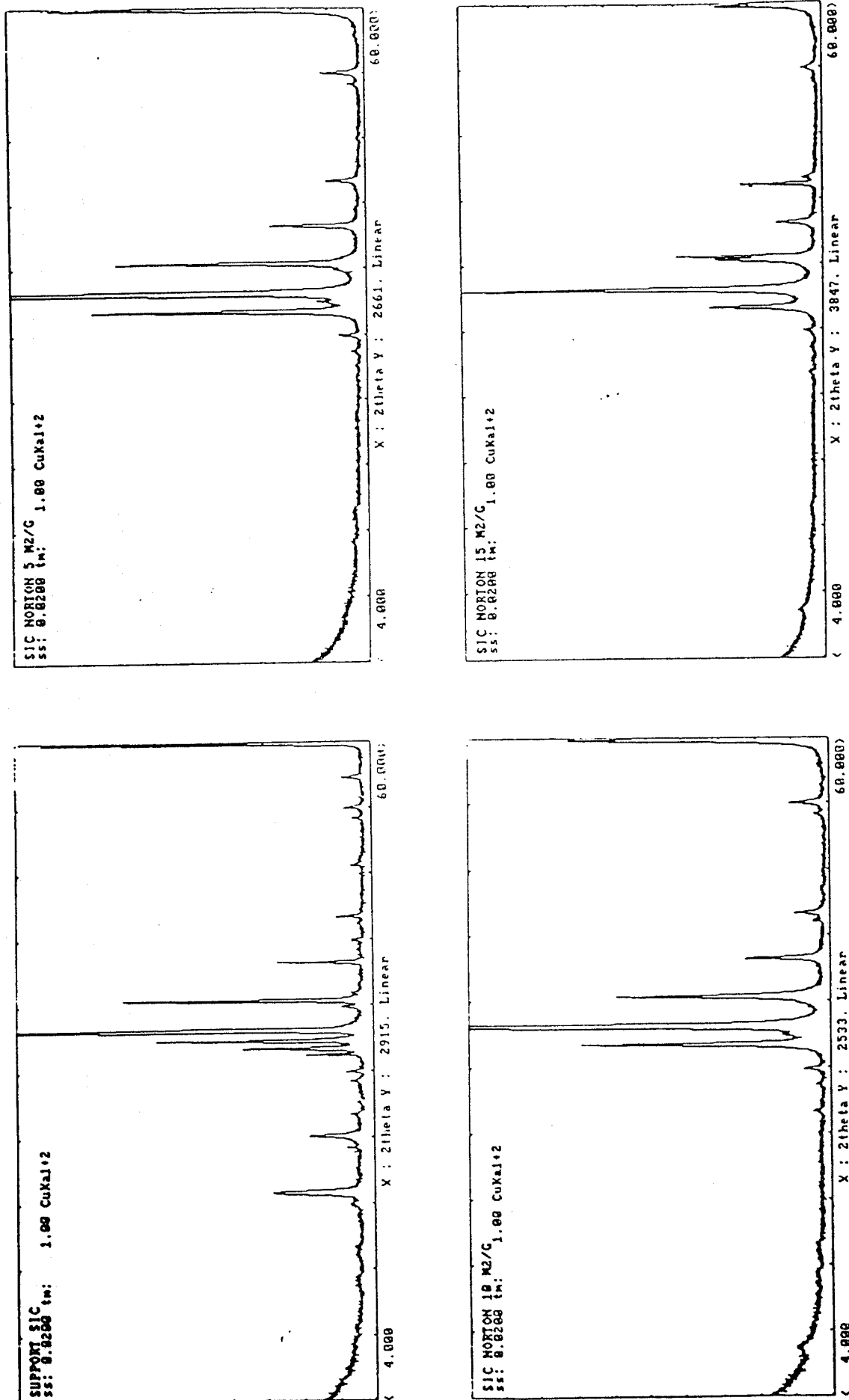


Figure III-5 : Spectres de diffraction par rayons X, a) mélange SiC-SiO₂, b) SiC-5, c) SiC-10, d) SiC-15.

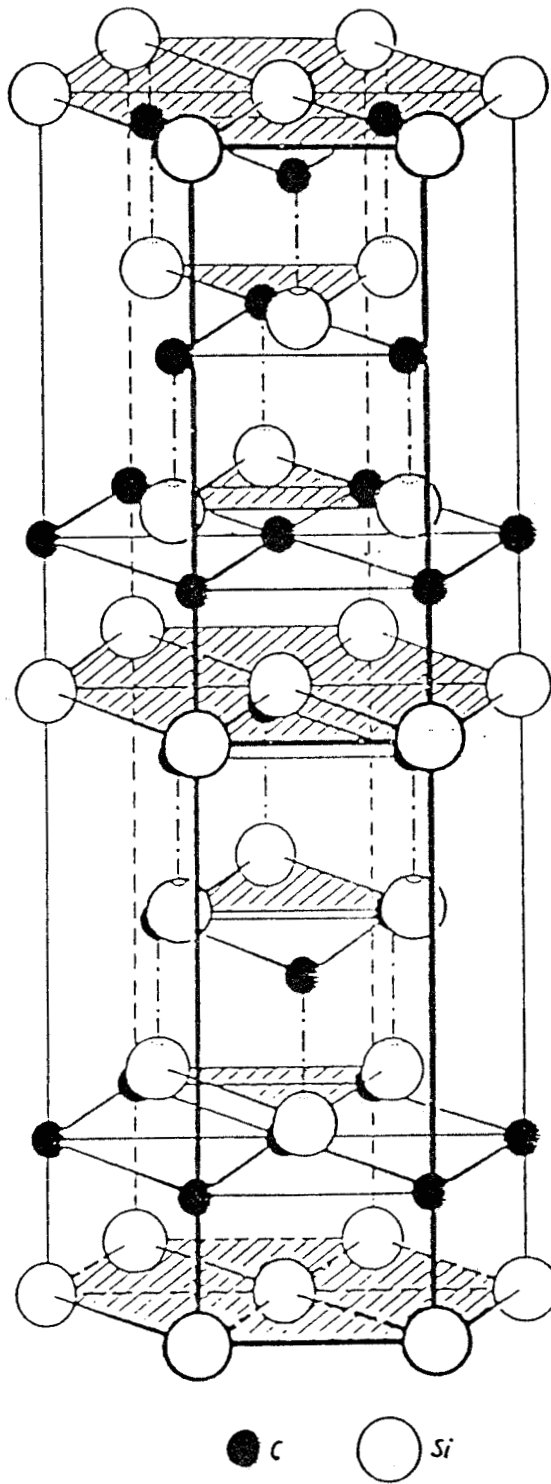


Figure III-10 : Structure cristallographique du carbure de silicium α -SiC 6H, d'après (4)

	a	b	c	d
	SiC-SiO ₂	SiC-5	SiC-10	SiC-15
Distances des	2,52 *	2,53	2,53	2,53
raies	2,36 *	2,63	2,64	2,64
en Å	2,58	2,36	2,37	2,37
	2,63 *	2,18	2,19	2,19
	4,08			
	2,18 *			
	3,35			

Les raies marquées par une étoile sont attribuées au SiC

Tableau III-4

II-2- Structure du mélange SiC-SiO₂

La figure (III-9-a) nous montre le spectre obtenu en diffraction par les rayons X, et le tableau (III-4, colonne a) présente les distances des raies principales du spectre.

Nous remarquons que ce support présente des raies identiques à celles des supports carbure de silicium, montrant bien la présence d'un carbure de silicium de même structure, SiC-6H. Nous observons l'existence de raies supplémentaires qui ne correspondent vraisemblablement pas à une structure bien définie.

III- Les énergies de liaison

L'énergie de liaison des électrons des niveaux, 1s de l'oxygène, 1s du carbone et 2p du silicium, a été calculée pour chaque support.

III-1- La silice

La raie 1s du carbone de contamination dont l'énergie de liaison est fixée à 285 eV a été prise comme référence. Les énergies de liaison ainsi que la largeur du pic à mi-hauteur sont présentées dans le tableau (III-5)

	C _{1s}	O _{1s}	Si _{2p}
E _l (eV)	285	533,2	104
l _½ (eV)	2,4	2,4	2,4

E_l = Energie de liaison

l_½ = largeur du pic à mi hauteur

Tableau III-5-

III-2- Le mélange SiC-SiO₂

Les énergies de liaison, présentées dans le tableau (III-6) sont déterminées en prenant comme référence le carbone de contamination (énergie de liaison égale à 285 eV pour C_(1s).)

élément énergie	C _{1s}	C _{1s} (SiC)	ΔE (C _{1s})	O _{1s}	Si _{2p} (SiO ₂)	Si _{2p} (SiC)	ΔE (Si _{2p})
E _c (eV)	1196,1	1199,2		948,1	1377,5	1381,4	
E _l (eV)	285	281,9	3,1	532	103,6	99,7	3,9

E_c = Energie cinétique

E_l = Energie de liaison

Tableau III-6 : Energie cinétique et de liaison des éléments dans le support "Norton".

III-3- Les carbures de silicium

Les pics du carbone, figure (III-3) étant malheureusement mal résolus, il est difficile de situer exactement la position en énergie cinétique du carbone de contamination, celui-ci ne pourra donc pas être pris comme référence pour la détermination des énergies de liaison de chaque élément.

Dans un premier temps, nous avons pris le mélange "Norton" comme référence : pour ce composé, nous avons repris les énergies de liaison relatives aux électrons Si_{2p}, rassemblées dans le tableau (III-6) : 103,6 eV pour le silicium oxydé, et 99,7 eV pour le silicium carburé. Nous avons considéré que ces valeurs sont les mêmes pour les trois SiC ; dans ce cas, 103,6 eV est l'énergie de liaison correspondant à l'énergie cinétique, expérimentale, des électrons Si_{2p} relatifs au silicium oxyde de nos carbures de silicium. Nous avons alors, en prenant comme référence le niveau Si_{2p(SiO2)} d'énergie de liaison 103,6 eV, déterminer les trois positions en énergie cinétique des pics Si_{2p} relatifs au silicium carbure ; celles-ci sont rassemblées dans le tableau (III-7), les valeurs en caractères gras correspondent à celles lues directement sur les spectres, au niveau du maximum de chaque pic.

Si _{2p} (SiO ₂)			Si _{2p} (SiC)			O _{1s}	
Support	E _c	E _l	E _c	E _l	ΔE	E _c	E _l
SiC-5	1378,2	103,6	1381,9 1380,35	99,7	3,9 2,3	948,1	533,5
SiC-10	1377,3	103,6	1381 1380	99,7	3,9 2,7	947,3	533,5
SiC-15	1377,7	103,6	1381,3 1380,3	99,7	3,9 2,5	947,7	533,5

E_c = Energie cinétique

E_l = Energie de liaison

Tableau III-7 : Energie cinétique et de liaison des éléments dans les carbures de silicium

L'observation de ces valeurs, montre que l'énergie cinétique calculée pour Si_(SiC) est très éloignée de la valeur correspondant au pic le plus intense, et cela ne semble pas réaliste.

Cependant, dans l'hypothèse de l'existence de trois pics, nous avons tenté de décomposer les signaux Si_{2p}, à partir des valeurs d'énergies cinétiques. Les décompositions ont été réalisées par l'intermédiaire d'un programme informatique permettant de fixer ou de faire varier certains paramètres propres au signal, tels que sa forme, sa position en énergie cinétique, sa largeur à mi-hauteur ou son intensité.

Les décompositions des signaux en trois pics (SiO₂, SiOC, SiC) ne sont pas concluantes. Par contre, par la même méthode, nous obtenons des décompositions de très bonne qualité, des signaux Si_{2p} pour les SiC-5-10-15, avec les paramètres suivants :

		Si _{2p} (SiC)	Si _{2p} (SiO ₂)	l _(SiO₂)	l _(SiC)
SiC-5	E _c en eV	1378	1380,3	2,2	1,8
SiC-10	E _c en eV	1377,2	1379,85	2	1,9
SiC-15	E _c en eV	1377,6	1380,3	2,1	2,1

l : largeur des pics à mi-hauteur

E_c : Energie cinétique

Tableau III-8

La comparaison de ces valeurs avec celles du tableau (III-7), nous permet de déterminer l'énergie de liaison relative au silicium oxyde et carbure, tableau (III-9) du § suivant ; à titre d'exemple : pour SiC-5, la valeur de l'énergie cinétique expérimentale est égale à 1378,2 eV, pour une énergie de liaison de 103,6 eV ; la décomposition nous donne une position en énergie cinétique égale à 1378 eV, l'énergie de liaison sera donc égale à 103,4 eV.

III-3-1- Choix d'une référence pour la détermination des énergies de liaison

Le choix d'une référence pose souvent un problème pour l'exploitation des spectres obtenus par XPS, dans notre cas le carbone présentant un doublet, l'énergie cinétique du niveau 1s du carbone de contamination est difficile à positionner avec précision nous verrons plus loin que l'énergie cinétique du niveau 1s du carbure, mais aussi celle du niveau 2p du silicium varie lorsque l'hétéropolyacide est déposé. Dans le cas de nos supports nous avons donc choisi comme référence, l'énergie de liaison des électrons Si_{2p}, émis par la silice de chaque SiC. Nous pouvons donc calculer l'énergie de liaison des électrons de tous les éléments constituant chaque support carbure de silicium ; ces valeurs sont rassemblées dans le tableau (III-9) :

	SiC 5	SiC 10	SiC 15	Norton	biblio.(3)
E_1 de Si_{2p} (SiO_2)	103,4	103,5	103,5	103,6	103,5
E_1 de Si_{2p} (SiC)	101,1	100,85	100,8	99,7	101
ΔE	2,3	2,65	2,7	3,9	2,5
E_1 de O_{1s}	533,3	533,4	533,4	533	532,1
E_1 de C_{1s}	283,1	282,9	283,2	285	285

E_1 = Energie de liaison $\pm 0,2$ eV

Tableau III-9

En ce qui concerne les SiC, les résultats sont comparables à ceux de la littérature (colonne de droite du tableau) ; pour le mélange Norton, l'énergie de liaison relative au Si_{2p} (SiO_2) est elle aussi très proche de 103,5 eV, par contre nous remarquons que celle relative au Si_{2p} (SiC) est beaucoup plus faible, l'écart entre les deux pics du doublet est égal à 3,9 eV au lieu d'environ 2,5 eV dans le cas des SiC.

III-3-2- Discussion

L'écart en énergie, qui existe entre les niveaux 2p du silicium de la forme oxyde et carbure, marque une différence importante entre le mélange SiC- SiO_2 d'une part, et le SiC d'autre part ; celle-ci peut être l'effet de deux causes distinctes :

a) Existence d'une espèce oxycarbure

Les deux supports ne sont pas de même nature (schéma, figure (III-11), le mélange SiC- SiO_2 est constitué à la fois par du carbure de silicium, de

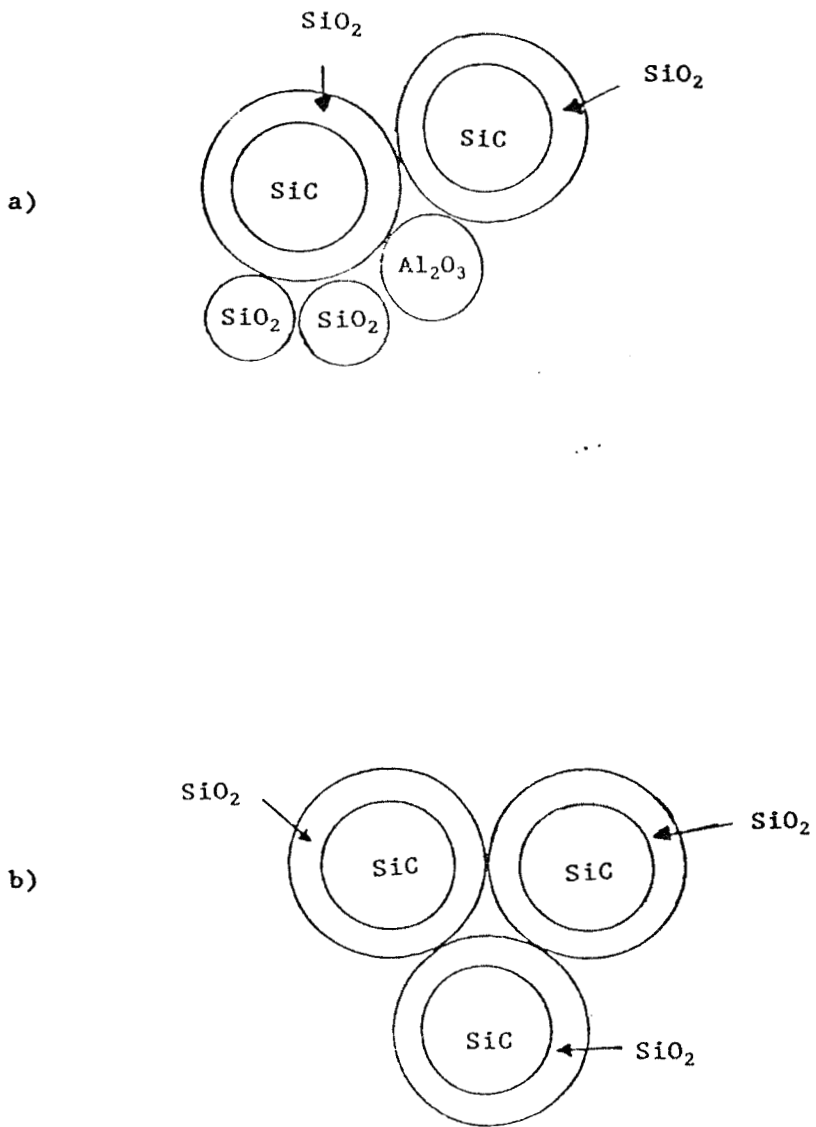


Figure III-11 : Schéma illustrant la constitution des supports, a) mélange SiC-SiO₂, b) SiC

la silice et de l'alumine, alors que le carbure de silicium est pur et oxydé superficiellement, de plus contrairement au mélange, il est obtenu à haute température ($> 1000^{\circ}\text{C}$) et est broyé finement. Nous pouvons donc penser que le carbure de silicium s'est davantage oxydé que le mélange "Norton", un coeur de carbure de silicium serait alors recouvert d'une espèce Si-O-C formant une couche elle même oxydée superficiellement en SiO_2 .

Des mesures effectuées après décapage pourraient nous renseigner sur l'existence de cet oxycarbure qui déplace la position du niveau 2p du silicium carbure vers les énergies de liaison plus grandes.

b) Existence d'un effet de charge différencié

Il est possible qu'un effet de charge différencié affecte le carbone non carburé et le silicium oxyde, le tableau suivant rassemble les positions en énergie cinétique des électrons du niveau 2p du silicium

	SiO_2	SiC-SiO_2	SiC-15
$E_c (\text{Si}_{2p})$ (eV)	1374,7	1377,5 1381,4	1377,6 1380,3
$E_c (\text{C}_{1s})$ (eV)	1193,6	1196,1 1199,2	1195,8 1198

Tableau III-10

La valeur de l'énergie cinétique observée entre les raies de la silice et celles des autres supports montre une différence dans la conductivité électronique du silicium.

La silice est connue comme étant très isolante, dans un environnement proche du carbure de silicium elle devient plus conductrice. Nous pouvons penser que dans le cas du mélange SiC-SiO_2 , le silicium carbure est plus conducteur que dans le carborundon.

En conclusion nous pouvons dire que les trois supports SiC présentent les mêmes caractéristiques en surface, seul le rapport $I_{\text{SiC}}/I_{\text{SiO}_2}$ diffère, puisqu'il est égal à 2.25, 3 et 2.5 respectivement pour 5, 10 et 15.

L'énergie de liaison des électrons du silicium relatif à SiO_2 , reste sensiblement constante d'un support à l'autre, et pourra donc constituer une référence pour l'étude XPS des catalyseurs supportés.

La surface du mélange Norton ne présente pas les mêmes caractéristiques que celle des SiC puisque l'écart énergétique entre les pics du doublet est beaucoup plus grand et que le rapport $I_{(\text{SiC})}/I_{(\text{SiO}_2)}$ est nettement plus faible.

BIBLIOGRAPHIE du chapitre III

- 1) M. Wada, M. Ueshima, I. Yanagisawa, M. Ninoyama, Brevet Nippon Shokubai, US 4.225.466, 1980.
- 2) M. N. Rahaman and L. C. De Jonghe, Am. Ceram. Soc. Bull., 66 (5), 1987, 782.
- 3) Gmelins Handbuch, System N° 15 Si, Verlag Chemie.
- 4) R. W. G. Wyckoff, Crystal Structures, 2nd edition, 1, 113.
- 5) W. Gruber, Brevet Röhm GmbH, WO 8.806.917.A, 1984.

CHAPITRE IV

CHAPITRE IV

COMPOSITION SUPERFICIELLE ET STABILITE DES CATALYSEURS

I- Composés massiques

I-1- Résultats des mesures XPS

I-1-1- Composition superficielle, stoechiométrie des catalyseurs frais.

Différents acides phosphovanadomolybdiques et sels de ces acides ont été étudiés en XPS, afin de comparer les stoechiométries, massique d'une part, et superficielle d'autre part. Les composés étudiés présentent la formulation suivante : $\text{Na}_x\text{H}_y\text{PV}_z\text{Mo}_{12-z}\text{O}_{40}$

Les échantillons ne subissent aucun traitement particulier avant analyse ; ils sont pressés sur un support indium et étudiés sous vide, dans le spectromètre Leybold LHS 10. L'acide PMo_{11}V et un de ses sels de sodium ont été étudiés à différentes températures afin de suivre l'évolution des signaux au cours du chauffage, les autres échantillons ont été étudiés à l'ambiante.

Les stoechiométries sont calculées à partir des mesures de l'intensité des pics grâce à la formule ci-dessous dont la signification des termes est donnée dans les annexes. Les stoechiométries sont relatives, nous avons choisi de les référencer au phosphore.

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_A}{I_B} \cdot \left\{ \frac{EC_B}{EC_A} \right\}^{1.7} \cdot \frac{\sigma_B}{\sigma_A}$$

Les sections de capture utilisées sont les suivantes :

i	Mo _{3d}	O _{1s}	P _{2p}	V _{2p}	Na
σ_i	9,5	2,93	1,192	9,66	8,52

* Cas particulier pour le calcul de la stoechiométrie en vanadium.

Comme le montre la figure (IV-I), les pics $V_{2p1/2}$ et $V_{2p3/2}$ sont superposés avec le pic O_{1s} de l'oxygène excité par la raie $K\alpha_{3,4}$ de l'aluminium (raie parasite d'intensité I_p), ce qui perturbe la mesure ; cette difficulté a été contournée en considérant l'intensité (I_p) de cette raie parasite comme étant proportionnelle à l'intensité ($I(O_{1s})$) du pic de l'oxygène $1s$. La mesure de ces deux intensités sur un échantillon ne contenant pas de vanadium, nous permet de déterminer une relation de proportionnalité, entre I_p et $I(O_{1s})$, ainsi :

$$I_p = 0,075 \cdot I(O_{1s})$$

Pratiquement, nous mesurons l'aire totale du pic relatif, à la fois aux raies $2p$ du vanadium et à la raie parasite ($I_{mesurée}$) ; nous soustrayons à cette quantité la contribution de la raie parasite pour obtenir l'intensité totale de V_{2p} :

$$I(V_{2p}) = I_{(V_{2p1/2})} + I_{(V_{2p3/2})}$$

et

$$I(V_{2p}) = I_{mesurée} - \{0,075 \cdot I(O_{1s})\}$$

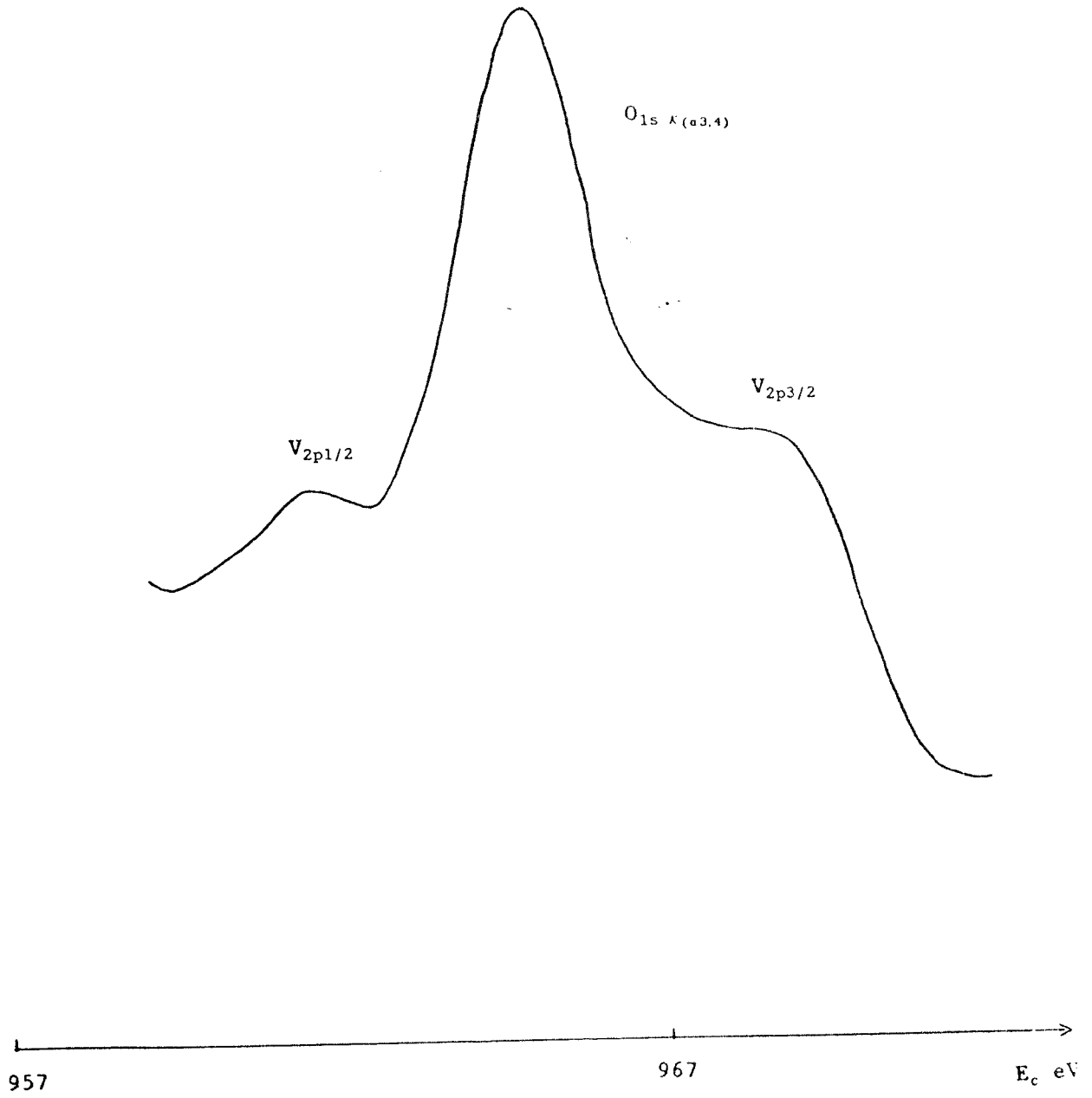


Figure IV-1 : Raies $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$ du vanadium.

Cependant il subsiste une imprécision relativement importante, liée à la mesure de la surface du pic relatif à l'oxygène, et du pic correspondant à la superposition des raies 2p du vanadium et K(α3.4) de l'oxygène.

Les calculs, effectués pour les acides $H_4PMo_{11}V$, $H_5PMo_{10}V_2$, $H_6PMo_9V_3$, et sur quatre sels de sodium de l'acide H_4 , nous conduisent aux résultats présentés dans le tableau (IV-1).

	Stoechiométrie massique	Stoechiométrie superficielle
A	$H_4PMo_{11}VO_{40}$	$PMo_{10}V_{0,3}O_{25}$
B	$H_5PMo_{10}V_2O_{40}$	$PMo_{10}V_{0,7}O_{31,5}$
C	$H_6PMo_9V_3O_{40}$	$PMo_{7,7}V_{1,1}O_{27,5}$
37-HPA	$H_4PMo_{11}VO_{40}$	$PMo_8V_{1,45}O_{50}$
sel-Na	$H_{2,5}Na_{1,5}PMo_{11}VO_{40}$	$PMo_{8,3}V_{0,2}O_{26}$
36-HPA	$Na_{1,5}H_{1,5}PMo_{11}VO_{40}$	$Na_{0,35}PMo_{8,8}V_{0,4}O_{37}$
38-HPA	$H_{2,5}Na_{1,5}PMo_{11,2}V_{0,8}O_{40}$	$Na_{0,3}PMo_7V_{0,15}O_{25}$
50-HPA	$H_{2,7}Na_{1,43}PMo_{11}VO_{40}$	$Na_{0,74}PMo_{9,5}V_{0,3}O_{31,5}$

A, B, C : acides massiques
 37-HPA : acide supporté sur silice-alumine
 36-HPA : sel de sodium supporté
 38-HPA : sel de sodium massique
 50-HPA : sel de sodium massique

Tableau IV-1 : Stoechiométrie des catalyseurs

Dans le but d'améliorer la stabilité des catalyseurs, certains d'entre eux (acide $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{O}_{40}$ et un de ses sels de sodium) ont été supportés, les teneurs étant proches de 20%, nous pouvons, dans notre étude de la surface, les considérer comme des catalyseurs massiques.

Tout en tenant compte de l'imprécision de la mesure, nous constatons que la stoechiométrie superficielle en vanadium des acides, augmente avec l'accroissement du degré de substitution du molybdène par cet élément dans l'HPA, cependant, elle reste toujours inférieure à la stoechiométrie massique. Quelque soit le degré de substitution par le vanadium, les composés ne sont jamais obtenus avec 100 % de pureté, des unités contenant plus d'un atome de vanadium, coexistent avec des unités PMo_{12} , l'insuffisance de la stoechiométrie en vanadium superficiel, pourrait s'expliquer par la présence de ces unités plus riches en molybdène à la surface des catalyseurs ; ainsi les unités HPA contenant un ou plusieurs atomes de vanadium ne se situeraient pas préférentiellement en surface.

En ce qui concerne la stoechiométrie relative à l'oxygène, si nous supposons que les ions sont dans l'état d'oxydation prévu par la composition massique et si nous admettons la perte d'oxygène par réaction avec les protons, nous remarquons qu'il y a moins d'oxygène que prévu à la surface des catalyseurs. Ce déficit en oxygène peut être expliqué par une réduction superficielle des hétéropolyacides dans le spectromètre, par effet du vide poussé (10^{-9} mb) et du rayonnement X

La stoechiométrie du molybdène varie peu, la stoechiométrie superficielle reflète donc quasiment celle de la masse de l'hétéropolyacide.

Sur les sels, nous observons à peu près les mêmes écarts de la stoechiométrie superficielle par rapport à celle du volume, que sur les acides. Nous constatons cependant, que les stoechiométries du molybdène et du vanadium sont plus faibles.

Le sodium présente en surface, une stoechiométrie insuffisante, voire non détectable ; du fait de la faible teneur en sodium, le pic est très peu intense l'exploitation qui peut en être faite est donc davantage de nature qualitative que quantitative.

I-1-2- Evolution de l'énergie cinétique des électrons 3d du molybdène

Nous avons mesuré l'énergie cinétique des électrons Mo_{3d} de l'acide $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ à différentes températures comprises entre l'ambiante et 350°C , les différentes valeurs sont reportées dans le tableau (IV-3), et sur la figure (IV-2).

Nous observons une augmentation linéaire de l'énergie cinétique au cours du chauffage, avec un écart total de 2,2 eV. L'augmentation de l'énergie cinétique, repérée également sur les signaux de l'oxygène 1s et du carbone 1s, montre un effet de charge à la surface, qui va dans le sens d'une augmentation de la conductivité électronique du catalyseur. Nous constatons que l'énergie de liaison, calculée en prenant comme référence la raie C_{1s} à 285 eV, reste constante lorsque la température augmente, montrant que l'état d'oxydation du molybdène à la surface n'est pas affecté par le chauffage.

Le bombardement d'un échantillon par un rayonnement X induit l'émission de photoélectrons et provoque alors un appauvrissement en charges négatives à la surface (1), conduisant à l'apparition de défauts qui sont conducteurs de porteurs libres, il se produit un phénomène de photoconductivité qui facilite le retour de la surface vers un état stationnaire. Pour les conducteurs, cet état est rapidement atteint et l'énergie cinétique des électrons émis est grande et constante ; pour les semi-conducteurs et les isolants, le retour à l'état stationnaire est beaucoup plus lent et l'énergie cinétique des électrons est plus faible que pour les conducteurs.

nergie cinétique (eV)

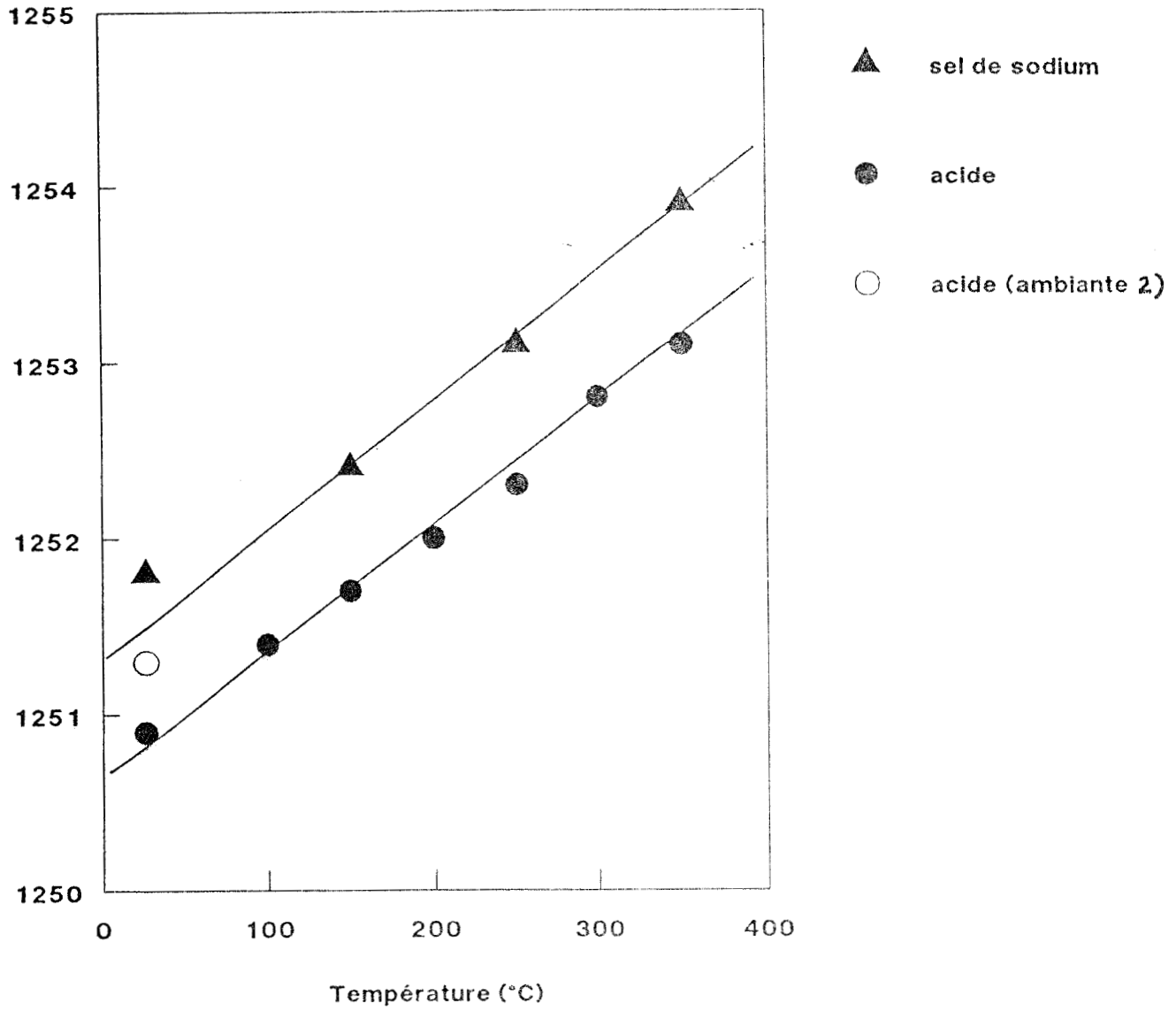


Figure IV-2 : Evolution de l'énergie cinétique des électrons du niveau $3d_{5/2}$ du molybdène pour l'acide et pour le sel de sodium en fonction de la température.

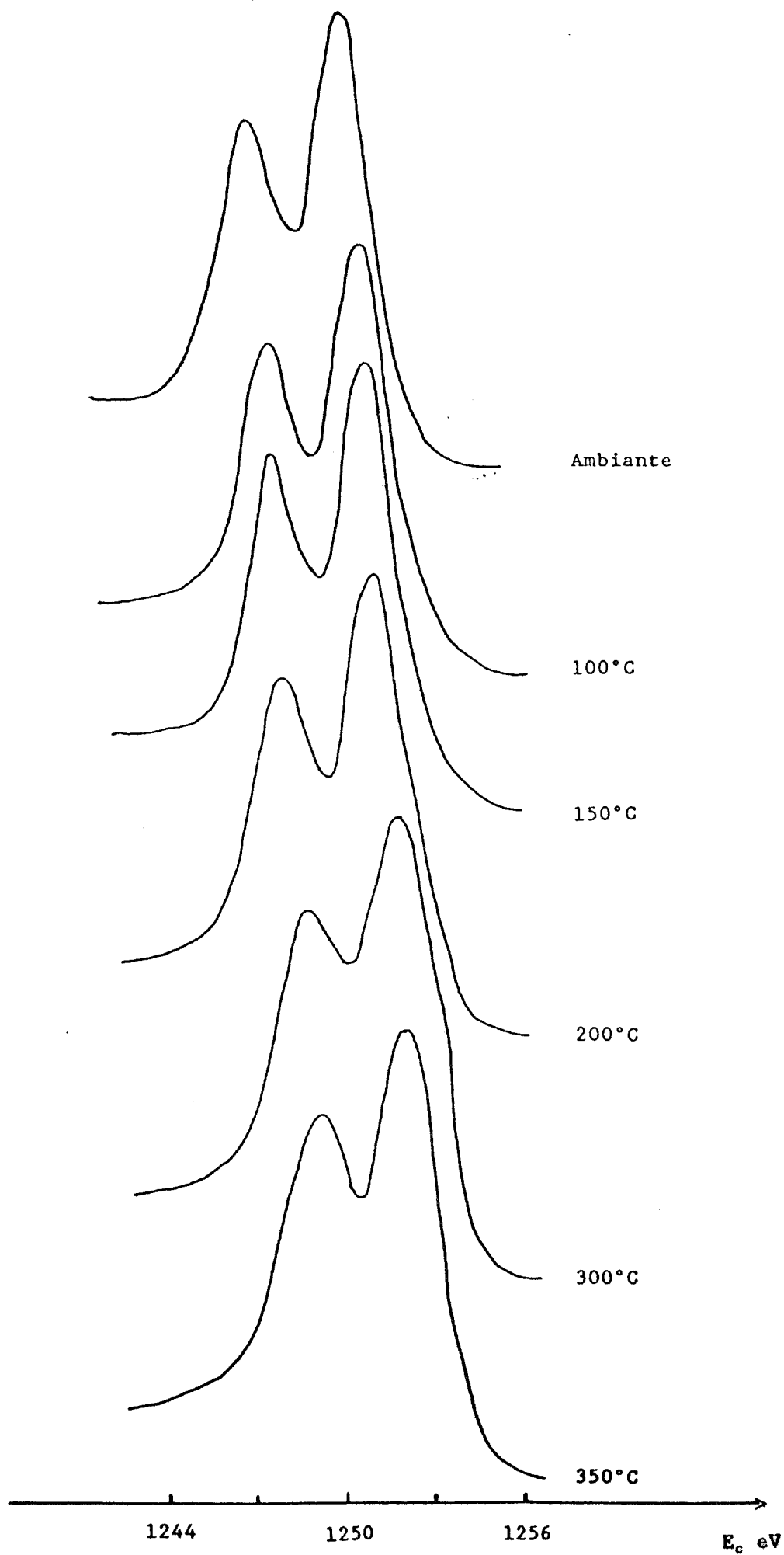
Dans le cas de nos acides, lorsque nous chauffons, l'énergie cinétique des électrons augmente, la conductivité devient meilleure, elle est maximale à 350°C ; le retour à la température ambiante provoque l'augmentation de l'effet de charge avec une énergie cinétique des électrons du molybdène, peu différente de celle à l'état initial.

L'effet de charge, illustré par un déplacement des pics vers les énergies cinétiques plus grandes, est montré sur la figure (IV-3) ;

Pour le sel de sodium, les mesures sont présentées sur la figure (IV-2) et dans le tableau (IV-3) nous constatons la même variation de l'énergie cinétique (2,1 eV), et donc de la conductivité. Cependant, à toute température, l'énergie cinétique des électrons Mo_{3d} du sel est supérieure (+0,9 eV) à celle de l'acide ; le sel a donc une meilleure conductivité électronique que l'acide, quelle que soit la température.

Température	E_c acide (eV)	E_l acide (eV)	E_c sel (eV)	E_l sel (eV)
Ambiante	1250,9	232,9	1251,8	233,2
100°C	1251,4	232,9	-	-
150°C	1251,7	232,9	1252,4	233
200°C	1252	232,8	-	-
250°C	1252,3	232,8	1253,1	233,1
300°C	1252,8	232,7	-	-
350°C	1253,1	232,8	1253,9	232,8

Tableau IV-3 : Energies cinétiques et de liaison des électrons Mo_{3d} pour différentes températures.



* Discussion

Dans le spectromètre, sous l'effet du vide poussé, le catalyseur perd son eau de cristallisation ; le bombardement par le faisceau de rayons X provoque le départ de l'eau d'acidité par association de deux protons avec l'oxygène du réseau, il se forme des défauts en oxygène appelés "lacunes anioniques", qui favorisent la conduction des espèces chargées négativement, les électrons ont donc une mobilité plus importante et leur énergie cinétique augmente ; par contre, la stabilité de l'énergie de liaison montre que le molybdène du catalyseur n'est pas réduit dans le spectromètre au cours du chauffage.

I-1-3- Etude des signaux

Les lacunes créées par le départ de l'eau d'acidité se situent à l'extérieur de la molécule (départ d'un oxygène terminal), ou entre deux octaèdres XO_6 et $X'O_6$ (oxygène intramoléculaire, $X=Mo$ et $X'=Mo$ ou V). Si un atome d'oxygène quitte un octaèdre $X'O_6$, pour donner naissance à une lacune anionique, la modification de l'entourage du molybdène se répercutera sur la forme de son signal XPS ; si le départ d'oxygène est lié à une réduction du molybdène, l'état d'oxydation du molybdène se modifie et nous devons observer un déplacement de son signal vers les énergies de liaison plus faibles.

Les figures (IV-4), IV-5) nous montrent l'évolution du signal Mo_{3d} pour l'acide $H_4PMo_{11}VO_{40}$ et un de ses sels de sodium en fonction de la température. Nous remarquons que la vallée qui sépare le doublet se comble lorsque la température augmente, montrant ainsi que le molybdène se trouve dans un environnement moins bien défini à la température de la catalyse. Dans le cas du sel de sodium le molybdène est moins affecté par le chauffage, son environnement reste globalement mieux défini que dans le cas de l'acide. Ceci peut s'expliquer par le fait que le sel perd moins d'oxygène lors du départ de l'eau d'acidité.

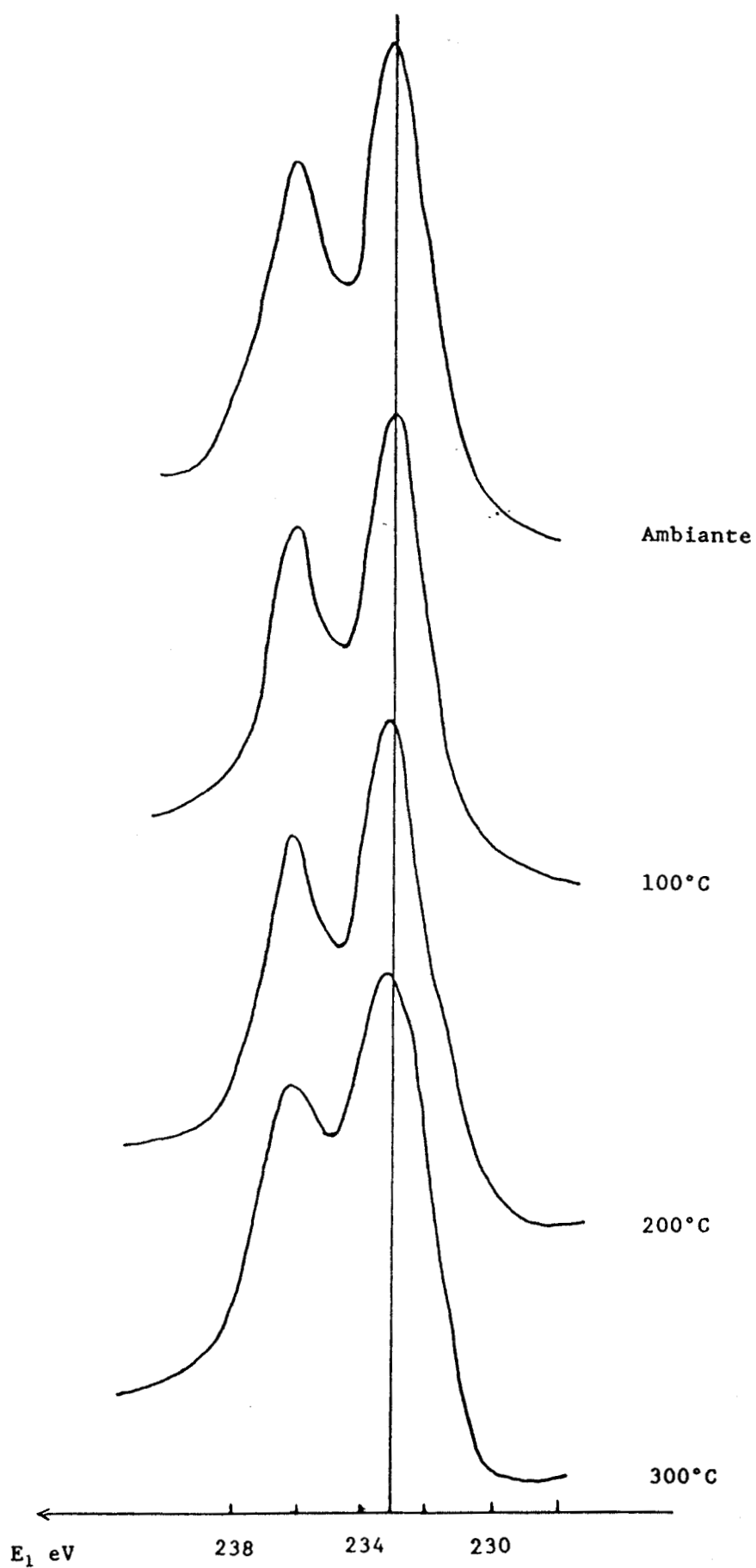


Figure IV-4 : Evolution de la raie 3d du molybdène au cours du chauffage de l'acide.

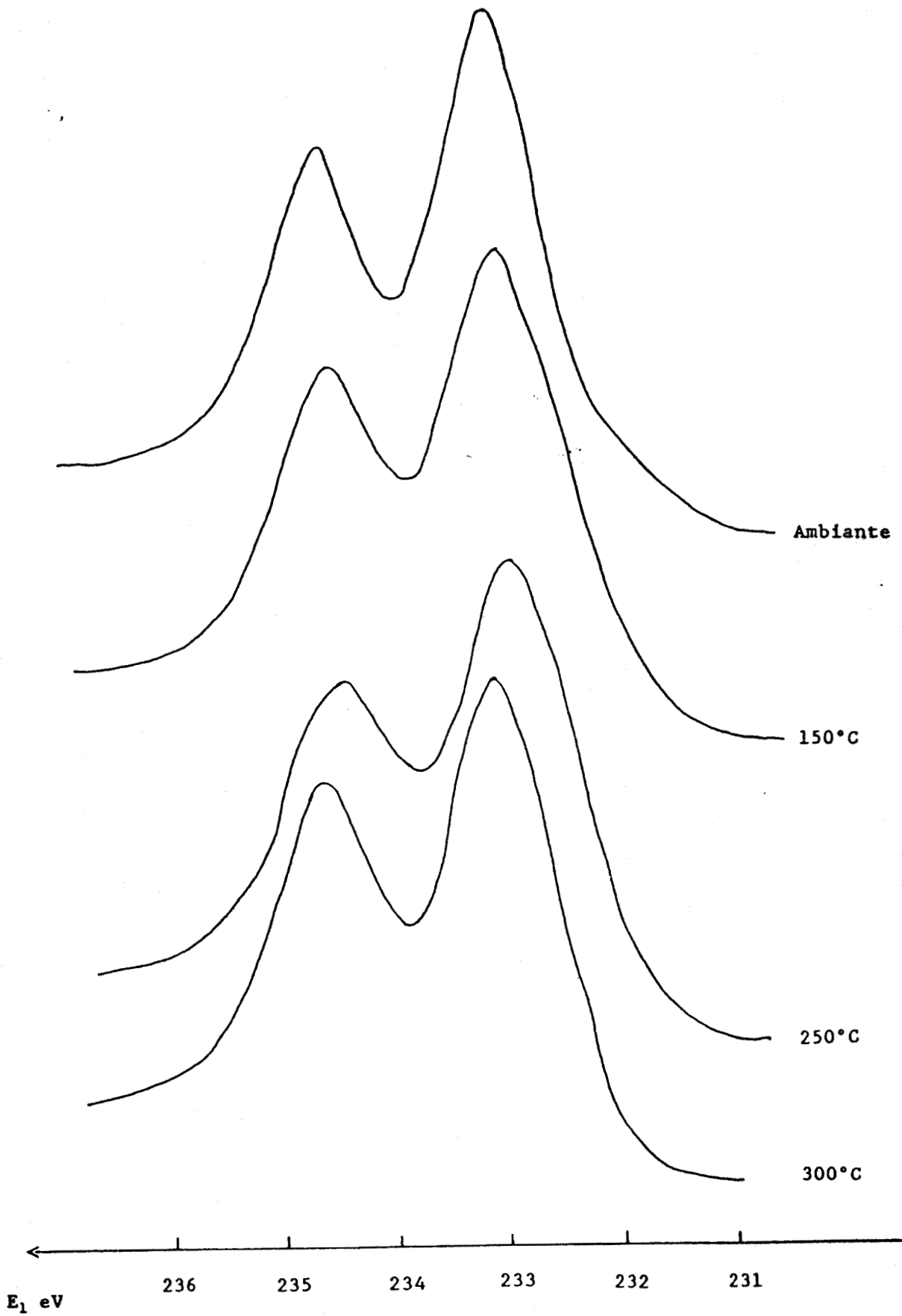


Figure IV-5 : Evolution de la raie 3d du molybdène au cours du chauffage du sel de sodium.

Le tableau (IV-4) rassemble les énergies de liaison des électrons $\text{Mo}_{3d5/2}$ et O_{1s} pour l'acide et le sel au cours du chauffage.

Energie en eV	Mo^0	Mo^{IV}	Mo^{VI} (MoO_3)	25°C	150°C	250°C	350°C
$E_1 (\text{Mo}_{3d})$	227,9	229,5	232,7	233,9	233,9	233,8	232,8
$E_1 (\text{O}_{1s})$	-	530,2	530,7	531,1	531,1	531,1	531,1
$E_1 (\text{Mo}_{3d})$				233,2	233	233,1	232,8
$E_1 (\text{O}_{1s})$	-			531	531	531	531

Le carbone C1s d'énergie de liaison égale à 285 eV est utilisé comme référence

Tableau IV-4 : Energies de liaison des électrons Mo_{3d} et O_{1s} pour l'acide $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ (partie supérieure du tableau) et du sel de sodium $\text{Na}_{1,5}\text{H}_{2,5}\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ (partie inférieure du tableau).

Les énergies de liaison correspondant aux états d'oxydation compris entre 0, IV et VI se situent entre 227,9 et 232,7 eV ; dans le cas de nos catalyseurs, l'énergie de liaison des électrons Mo_{3d} est égale à environ 233 eV, le molybdène est donc dans l'état d'oxydation VI cependant, il est possible que quelques Mo^{5+} apparaissent mais nous ne pouvons pas les mettre en évidence. Sur l'acide et son sel de sodium, le molybdène n'est donc pas ou peu réduit lors du chauffage et la modification du signal semble essentiellement due à un changement de l'environnement de ce métal.

La figure (IV-6) représente les signaux Mo_{3d} à température ambiante, pour l'acide $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ substitué, respectivement, par un, deux et trois atomes de vanadium ; nous constatons que la substitution du molybdène par le vanadium conduit à un signal Mo_{3d} bien mieux résolu donc, plus le degré de substitution est élevé, moins le molybdène est affecté par le départ

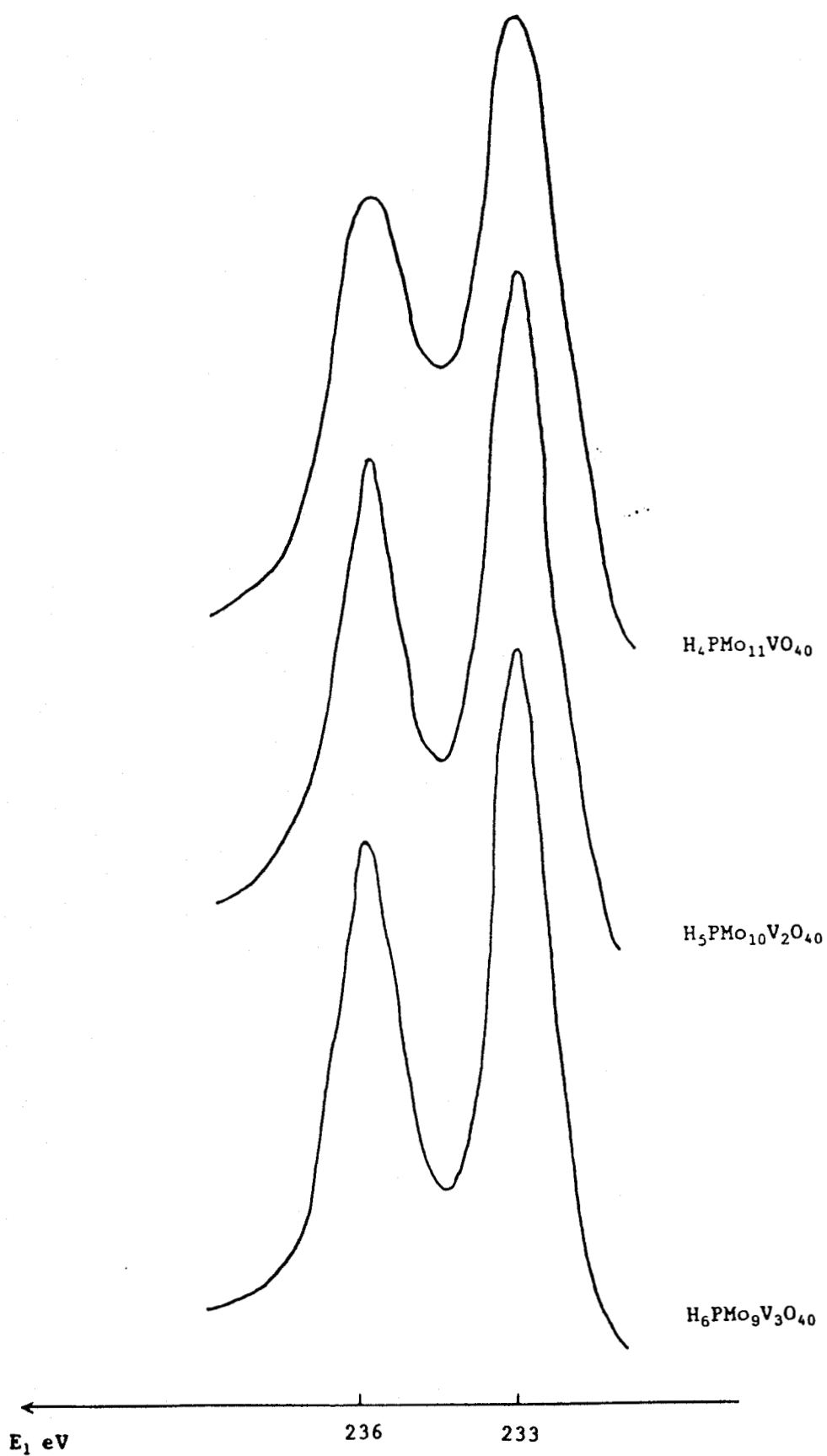


Figure IV-6 : Evolution de la raie 3d du molybdène avec le degré de substitution du molybdène par le vanadium.

d'un oxygène, ceci nous indique que les lacunes anioniques se forment préférentiellement sur les octaèdres VO_6 , le molybdène étant affecté par le départ d'un oxygène nous pouvons en déduire que les deux octaèdres adjacents sont MoO_6 et VO_6 .

I-1-3- Effet de la catalyse

L'acide $\text{H}_4\text{PMO}_{11}\text{VO}_{40}$ (supporté à forte teneur) et ses sels de sodium ont été à nouveau étudiés, après avoir subi un test catalytique ; Les tests ont été réalisés d'une part à Compiègne, par M.J. Bartoli et d'autre part, au laboratoire de catalyse de Norsolor, dans les conditions suivantes :

COMPIEGNE

NORSOLOR

T°C : 300°C

T°C : 340°C

P (AIB) : 0,25 à 10^{-2} atm

P (AIB) : 1 à 5.10^{-2} atm

P (O_2 /AIB) : 0,04 à 0,13 atm

P(O_2)/P(AIB) : 1,8

I-1-3-1- Stoechiométrie des catalyseurs après test

En observant les stoechiométries, les énergies cinétiques et de liaison, ainsi que la forme des signaux, nous tentons, dans les paragraphes qui suivent de mettre en évidence les modifications du catalyseur au cours de la réaction de déshydrogénation oxydante de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique, et d'en expliquer les raisons physico-chimiques.

Les stoechiométries calculées sont présentées dans le tableau (IV-2).

	Stoechiométrie mas- sique des catalyseurs avant test	Stoechiométrie superficielle des catalyseurs avant test	Stoechiométrie superficielle des catalyseurs après test
37-HPA *	$H_4PMo_{11}VO_{40}$	$PMo_8V_{1,45}O_{50}$	$PMo_{2,2}V_{0,72}O_{30}$
36-HPA	$Na_{1,5}H_{2,5}PMo_{11}VO_{40}$	$Na_{0,35}PMo_{8,8}V_{0,4}O_{37}$	$Na_{0,76}PMo_8V_{0,7}O_{30}$
sel-Na	$H_{2,45}Na_{1,55}PMo_{11}VO_{40}$	- $PMo_{8,3}V_{0,2}O_{26}$	$Na_{0,9}PMo_{8,1}V_{0,35}O_{34}$
38-HPA *	$H_{1,4}Na_{1,6}PMo_{11,2}V_{0,8}O_{40}$	$Na_{0,3}PMo_7V_{0,15}O_{25}$	$Na_{0,85}PMo_{6,5}V_{0,33}O_{19}$
50-HPA *	$H_{2,57}Na_{1,43}PMo_{11}VO_{40}$	$Na_{0,74}P Mo_{10}V_{0,3}O_{40}$	$Na_{1,2}PMo_6V_{0,45}O_{31}$

37-HPA : acide supporté sur silice-alumine

36-HPA : sel de sodium supporté

38-HPA : sel de sodium massif

50-HPA : sel de sodium massif

* : catalyseurs testés par NORSOLOR

Tableau IV-2 : Stoechiométries des catalyseurs avant et après test.

Nous constatons que dans le cas de l'acide, la stoechiométrie en molybdène superficiel a considérablement chuté au cours du test ; celle en vanadium est, elle aussi, diminuée.

Pour les différents sels étudiés, nous remarquons que la stoechiométrie en vanadium reste insuffisante, cependant elle est plus importante qu'avant test. Par contre la stoechiométrie en molybdène est légèrement diminuée.

Deux sels montrent une stoechiométrie en oxygène inférieure à celle avant test, car il s'est produit une réduction du catalyseur au cours de



la réaction catalytique. Dans le cas de $H_{2,5}Na_{1,5}PMo_{11}VO_{40}$ la stoechiométrie superficielle passe de 26 à 34, mais cet écart n'est pas significatif car il peut être dû au degré d'hydratation de l'échantillon au moment de l'analyse.

La stoechiométrie du sodium, en général, augmente.

Les résultats ci-dessus, montrent que le test catalytique modifie la composition superficielle des acides et des sels.

Au cours de la réaction, les acides massiques sont rapidement décomposés, leur activité chute fortement après 1 ou 2 jours de fonctionnement et ils se décomposent. Les acides supportés sont plus stables, après un mois de test les performances du catalyseur 37-HPA sont peu modifiées, cependant, il se produit un départ de molybdène sous forme de $MoO_2(OH)_2$ qui se condense à la sortie du réacteur.

La neutralisation de fonctions acides par le contre ion sodium améliore la stabilité des catalyseurs ; les sels de sodium massiques ne se désactivent pas au cours de la réaction, et l'on constate que les performances du catalyseur sont moins bonnes si le test est réalisé sans eau. La réaction modifie légèrement les stoechiométries des sels massiques ou supportés ; au cours du test catalytique des unités superficielles, plus riches en molybdène, se sont partiellement décomposées, diminuant ainsi la stoechiométrie du molybdène superficiel par rapport à celle du vanadium.

Nous notons toutefois un enrichissement de la surface en sodium, indiquant vraisemblablement une migration du contre ion à la surface du catalyseur au cours de la réaction.

I-1-3-2- Etude du niveau 3d du molybdène

Au cours de la réaction catalytique, l'hétéropolyacide est réduit, il se forme de l'eau, provoquant un départ d'espèces oxygène issues du catalyseur ; nous constatons, figures (IV-7), (IV-8), (IV-9), que la vallée entre les deux pics relatifs respectivement aux niveaux $Mo_{3d3/2}$ et $Mo_{3d5/2}$, est

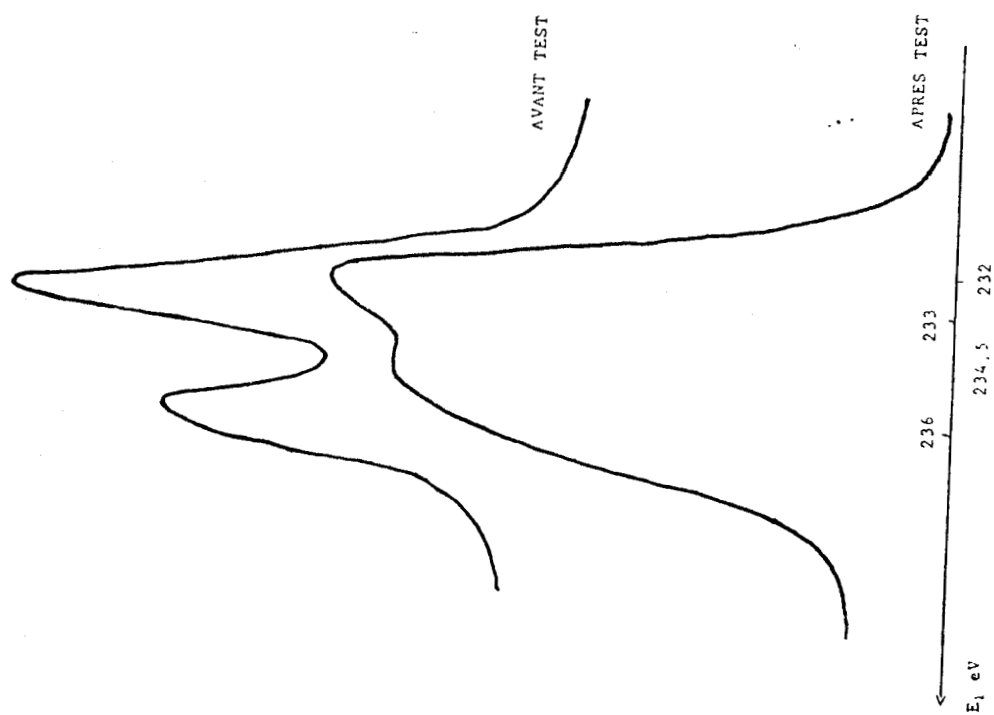


Figure IV-7 : Evolution de la raie 3d du molybdène pour l'échantillon 37-HPA au cours du test catalytique.

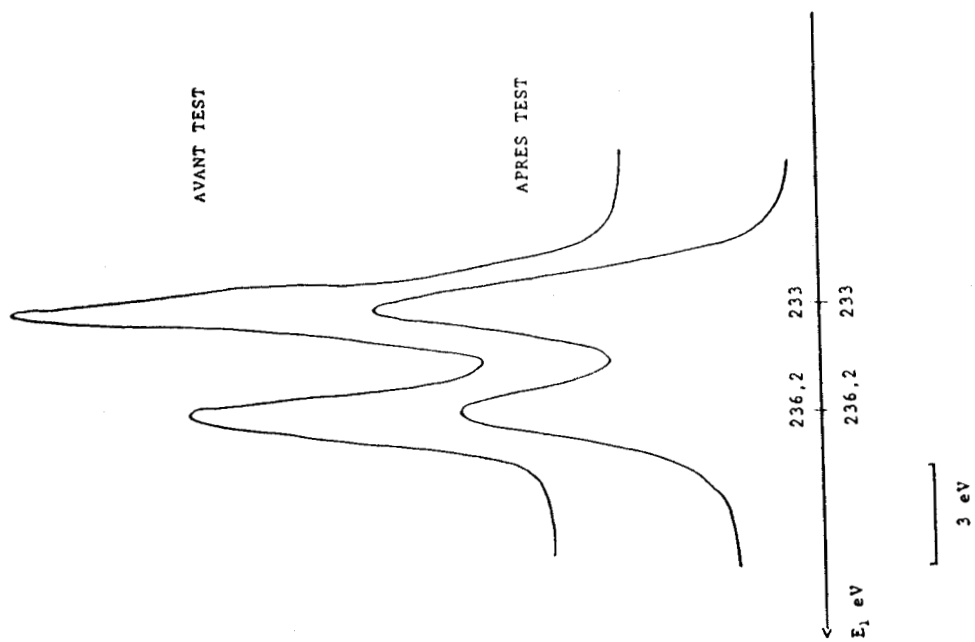


Figure IV-9 : Evolution de la raie 3d du molybdène pour l'échantillon 50-HPA au cours du test catalytique.

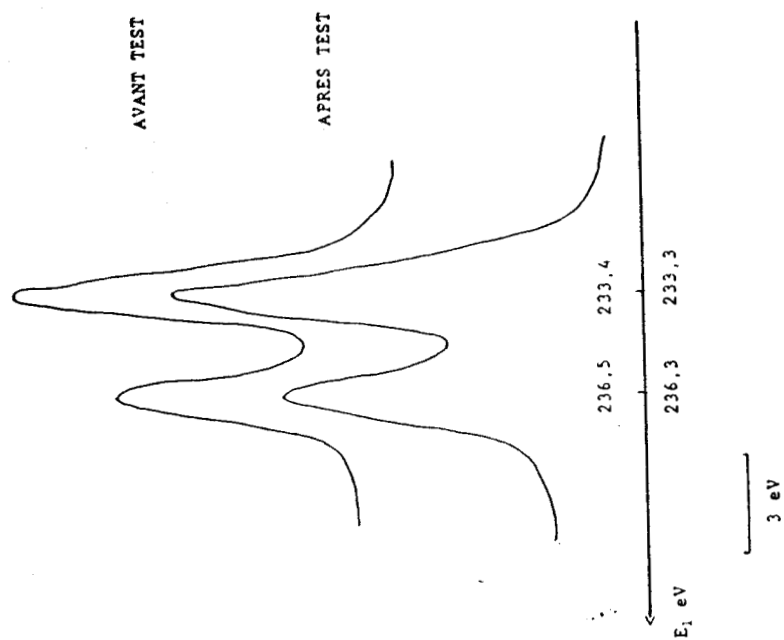


Figure IV-8 : Evolution de la raie 3d du molybdène pour l'échantillon 38-HPA au cours du test catalytique.

d'avantage comblée après test qu'avant test, ce phénomène montre que le molybdène est affecté non seulement par le départ de l'eau d'acidité à 340°C, mais aussi par la réduction que subit le catalyseur au cours de la réaction catalytique.

Nous avons reporté dans le tableau (IV-5), les énergies de liaison des électrons $\text{Mo}_{3d5/2}$ et O_{1s} pour les sels de sodium avant et après test afin d'observer une éventuelle réduction du molybdène des HPA.

HPA 37 : $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ (supporté)

HPA 36 : $\text{Na}_{0,35}\text{PMo}_{8,8}\text{V}_{0,4}\text{O}_{37}$ (supporté)

HPA 38 : $\text{H}_{1,5}\text{Na}_{1,5}\text{PMo}_{11,2}\text{V}_{0,8}\text{O}_{40}$ (massique)

HPA 50 : $\text{H}_{2,7}\text{Na}_{1,43}\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ (massique)

Energie en eV	Mo^0	Mo^{6+} (MoO_3)	36 frais	36 testé	38 frais	38 testé	50 frais	50 testé	37 frais	37 testé
$E_1 (\text{Mo}_{3d})$	227,9	232,7	233,2	233,5	233,2	233,4	233	233	233	232
$E_1 (\text{O}_{1s})$	-	530,7	531,3	531,6	531,2	531,3	531,2	531,6	533	533

Le carbone C1s d'énergie de liaison égale à 285 eV est utilisé comme référence

Tableau IV-5 : Energies de liaison des électrons Mo_{3d} et O_{1s} pour les sels d'acides, avant et après test.

Il semble que le molybdène ne soit pas réduit au cours de la catalyse (sauf dans le cas du 37-HPA ce qui est compréhensible puisque ce catalyseur a travaillé durant un mois) en RPE, le signal de Mo^V n'est pas observé (2) sur les composés phosphovanadomolybdique, contrairement aux hétéroplyacides non substitués par le vanadium ; pourtant, après test ou même après passage dans le spectromètre, le catalyseur passe de la couleur orange à verdâtre, indiquant une modification de son degré d'oxydation. Tout se passe comme si le molybdène une fois réduit est immédiatement réoxydé, cédant son électron de réduction au vanadium qui jouerait alors un rôle de réservoir d'électron, comme le proposent Misono et al. (3). Afin de vérifier cette hypothèse, il

faudrait pouvoir suivre de façon précise le signal du vanadium V_{2p} dans sa forme et son énergie de liaison, malheureusement les techniques dont nous disposons ne nous le permettent pas. Toutefois, les figures (IV-7), (IV-8), (IV-9) montrent un comblement de la vallée entre les deux pics du molybdène, il est possible que le signal relatif au Mo^{5+} se confonde avec le signal du Mo^{6+} ; ceci serait cependant contradictoire avec ce qui est observé par RPE mais il nous faut préciser que dans certains cas, des Mo^{5+} peuvent ne pas être vus par RPE.

I-1-3-3- Effet de charge

Le tableau (IV-6) présente les valeurs de l'énergie cinétique des électrons Mo_{3d} pour les catalyseurs avant et après test.

	37-HPA	36-HPA	38-HPA	50-HPA	sel- $Na_{1,5}$	sel- $Na_{1,55}$
E_c (frais)	1248,2	1249,7	1250,1	1250,2	1252,2	-
E_c (testé)	1249,7	1249,7	1250,1	1249,3	-	1252,2

37-HPA : acide supporté sur silice-alumine

36-HPA : sel de sodium supporté

38-HPA : sel de sodium massique

50-HPA : sel de sodium massique

Tableau IV-6

La mesure de l'énergie cinétique des électrons $Mo_{3d\ 5/2}$, montre qu'à la température à laquelle s'effectue la catalyse, tableau (IV-3), les transferts électroniques entre le catalyseur et l'espèce réactive sont facilités par un accroissement de la conductivité électronique de l'HPA. Le tableau (IV-6), montre que l'énergie cinétique des électrons du niveau 3d du molybdène des catalyseurs, est à peu près la même avant et après test, l'écart observé dans le cas du 37-HPA (+1 eV) est normal puisque les énergies de liaison

présentent le même écart ; dans le cas du 50-HPA, l'écart (-1 eV) peut être expliqué par une différence de degré d'hydratation. L'augmentation de la température provoque une diminution de l'effet de charge sur l'hétéropolyacide et ses sels qui deviennent plus conducteurs ; la réaction s'effectue alors sur un catalyseur de conductivité électronique importante, toutefois cette variation de l'effet de charge est réversible, c'est pourquoi elle n'est pas observée sur les catalyseurs après test.

I-2- Résultat des mesures de potentiel de surface

Deux catalyseurs massiques ont été étudiés par la technique des potentiels de surface : l'acide $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et le sel de sodium $\text{Na}_{1,5}\text{H}_{2,5}\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

I-2-1- Données expérimentales

La technique des potentiels de surface est expliquée en détail dans les annexes, elle permet, la mesure du travail d'extraction électronique d'un solide ; le potentiel de surface s'exprime comme une fonction de la différence du travail d'extraction de l'électrode de référence et de celui de l'échantillon. l'électrode de référence doit donc avoir un travail d'extraction constant.

La mesure des potentiels de surface constitue une technique complémentaire de l'XPS, cette dernière analyse sur une profondeur de quelques couches atomiques et le vide poussé cumulé au rayonnement X a pour effet la réduction superficielle de l'échantillon, les mesures de potentiel de surface ne concernent que la dernière couche et peuvent se faire en atmosphère contrôlée (sous air, ou sous mélange gazeux réactionnel) cependant, bien que le graphite choisi comme électrode de référence présente un potentiel qui ne varie pas dans les conditions expérimentales utilisées, de l'oxyde de molybdène peut se déposer à sa surface et perturber la mesure.

Nos mesures ont été réalisées sous atmosphère argon-oxygène dans les proportions de l'air et pour des températures situées entre l'ambiante et 350°C.

I-2-3- Résultats expérimentaux

Les courbes présentées sur les figures (IV-10), (IV-11) nous montrent que le potentiel augmente régulièrement lorsque l'on chauffe puis, à partir d'une certaine température égale à environ 350°C, aussi bien sur le sel que sur l'acide, le potentiel chute avec une décroissance brutale dans le cas de l'acide et progressive dans celui du sel. Lorsque nous diminuons progressivement la température, nous observons que le potentiel ne revient pas à la valeur maximale atteinte. La brusque chute du potentiel de surface n'est donc pas réversible. A 350°C il se produit une décomposition de la surface, avec un départ de molybdène sous forme de $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$ qui se condense sur l'électrode de référence, ce phénomène perturbe la mesure. Si nous éliminons ce molybdène déposé sur la surface en graphite, nous observons que le potentiel atteint la valeur de 1,8 volts, pour l'acide. Cette valeur reste inférieure à la valeur maximale atteinte à 300°C, ce qui signifie que le catalyseur n'a pas la même composition, ceci appuie l'idée d'une décomposition superficielle du catalyseur. A 350°C, l'hétéropolyacide a perdu son eau de constitution, nous devrions observer un palier sur la courbe mais, la décomposition superficielle de l'hétéropolyacide provoque la diminution du potentiel de surface.

Ce phénomène observé aussi bien sur le sel que sur l'acide nous permet d'affirmer que ces deux composés sont instables à la température à laquelle s'effectue la catalyse (350°C) puisqu'ils se décomposent superficiellement. Cependant, la décomposition du sel se produit moins facilement, puisque la chute de potentiel est plus lente, il a donc une meilleure stabilité.

potentiel en mv

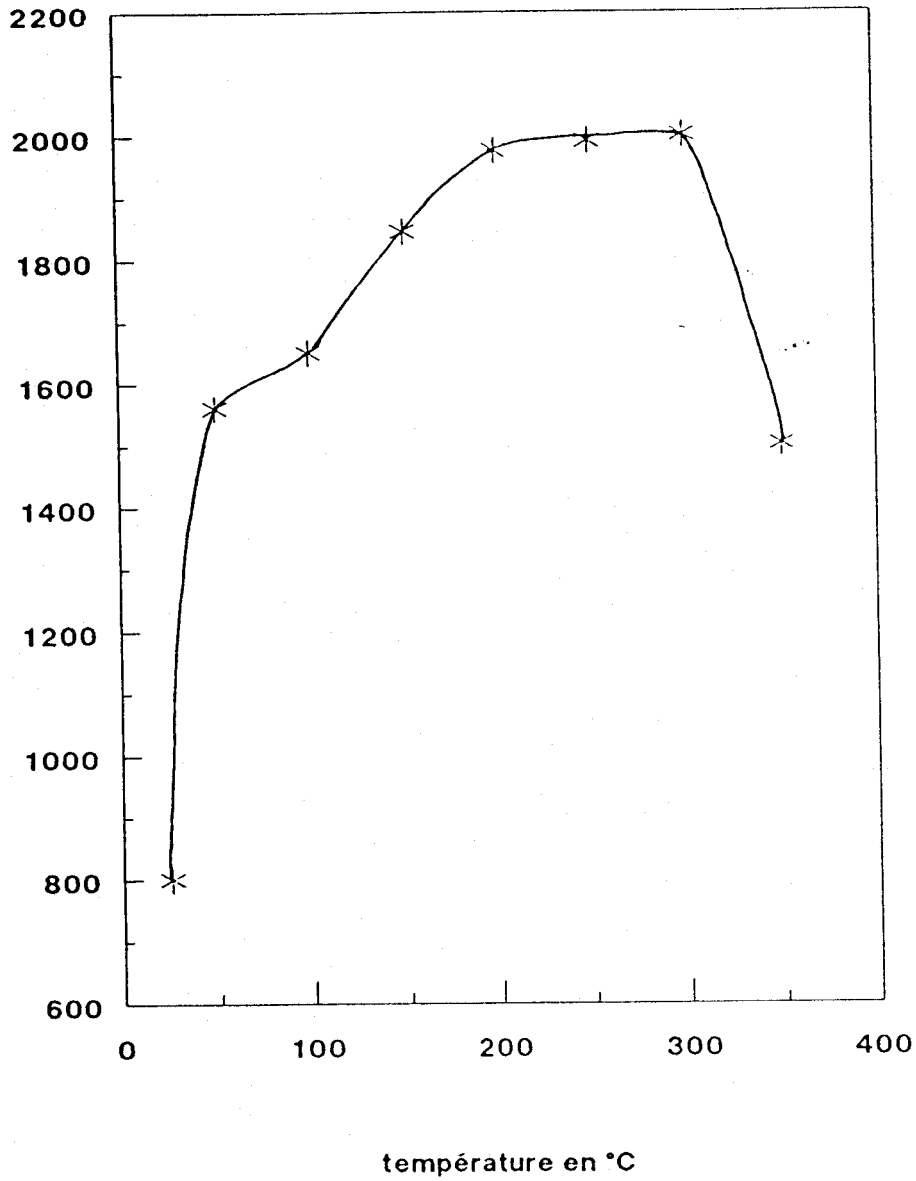


Figure IV-10 : Evolution du potentiel de surface de l'acide $H_4PMo_{11}VO_{40}$ massive en fonction de la température.

potentiel en mv

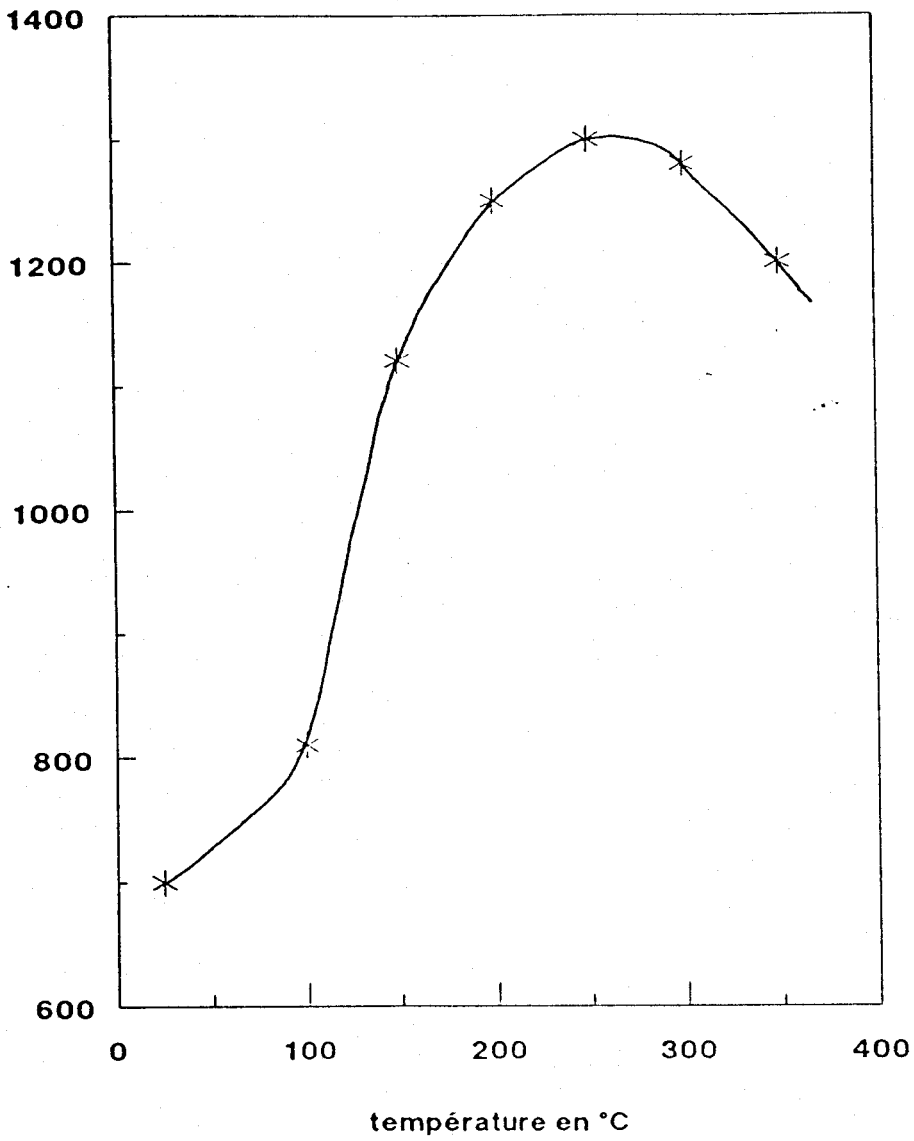


Figure IV-11 : Evolution du potentiel de surface du sel de sodium massique $\text{Na}_{1,5}\text{H}_{2,5}\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$

I-3- Discussion

Nous savons que lorsque la température a atteint 350°C, l'HPA a perdu son eau de cristallisation et son eau d'acidité, les études réalisées en XPS nous montrent que la structure est légèrement modifiée puisque le molybdène se trouve dans un environnement moins bien défini que dans le composé hydraté. Ceci est en accord avec des études réalisées en IR (4) qui nous montrent que les HPA subissent des modifications structurales, fonctions de la température, en particulier, on ne trouve plus trace des liaisons $M-O_3$ et $M-O_2$, tandis que deux nouvelles bandes apparaissent dans le domaine de fréquence des liaisons $M-O_1$, il est probable qu'elles caractérisent une nouvelle réorganisation des octaèdres MO_6 autour du tétraèdre XO_4 pour former un composé plus stable. D'autre part B. Taouk (5) montre par RMN que l'atome de vanadium est directement affecté par le départ de l'eau d'acidité, en effet, il constate qu'à 250°C, le vanadium se trouve dans un environnement octaédrique, alors qu'à 300°C, il se trouve dans un environnement tétraédrique déformé ; le phénomène est renversable. Les travaux réalisés par D. Ghoussoub dans son DEA (6), sur le sel de sodium de l'acide $H_4 P Mo_{11} V O_{40}$, montrent qu'au cours de la déshydratation, le pic du vanadium ne se modifie pas ; quelle que soit la température, le vanadium reste dans un environnement octaédrique bien défini.

Dans le cas de l'acide, le départ de l'eau d'acidité conduirait à un composé lacunaire où le vanadium, pénétrant davantage à l'intérieur de la structure, se trouve dans un environnement tétraédrique ; par contre, dans le cas du sel la création d'une lacune par perte d'un atome d'oxygène, déforme légèrement la structure, mais le vanadium reste dans un environnement octaédrique. Il semble que le contre ion sodium, se fixe au niveau d'un oxygène terminal du vanadium, et contribue à une augmentation de la stabilité en maintenant la structure octaédrique du vanadium

Les mesures de potentiel de surface montrent une décomposition superficielle des HPA massiques à 350°C, avec un départ de molybdène. Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus en catalyse par le centre de

recherche de Norsolor puisque dans la réaction de déshydrogénation de l'acide isobutyrique, le catalyseur se désactive rapidement, ceci étant dû à une décomposition de l'acide massique.

II- Les catalyseurs supportés

Les résultats, décrits par les brevets (7) et par V.Ernst dans sa thèse (8), indiquent que les acides déposés sur un support tel SiO_2 ou un mélange SiC-SiO_2 sont plus stables que les acides massiques, tout en conservant leurs performances catalytiques. Ces résultats ont été confirmés par les études réalisées par le laboratoire de catalyse de Norsolor à Mazingarbe sur un mélange de SiC , SiO_2 , Al_2O_3 et sur une silice pure. Afin de comparer entre eux les catalyseurs supportés et massiques nous avons soumis des catalyseurs supportés sur le mélange "Norton" ($\text{SiC-SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$), silice et carbure de silicium à des mesures, d'une part, de potentiel de surface afin d'étudier la stabilité de ces catalyseurs, d'autre part, en XPS pour mettre en évidence une interaction entre le support et la phase active.

II-1- Résultats des mesures de potentiel de surface

Les mesures ont été réalisées dans les mêmes conditions que pour les composés massiques

Les figures (IV-12), (IV-13), (IV-14), présentent les mesures du potentiel de surface, mesuré en fonction de la température, des hétéropolyacides supportés respectivement sur SiO_2 , SiC-5 , et mélange SiC-SiO_2 . Nous constatons, comme dans le cas des acides massiques, que le potentiel de surface augmente régulièrement en fonction de la température, avant de décroître fortement.

Dans le cas des échantillons déposés sur silice (grande aire spécifique) le potentiel de surface chute à partir de 250°C sur un échantillon ayant une teneur de 26% en molybdène, le même phénomène n'est observé qu'à partir de 350°C sur les échantillons de teneurs 17% et 14,5% en molybdène, et à partir de 400°C pour celui à 2,62% ; la température à laquelle se produit

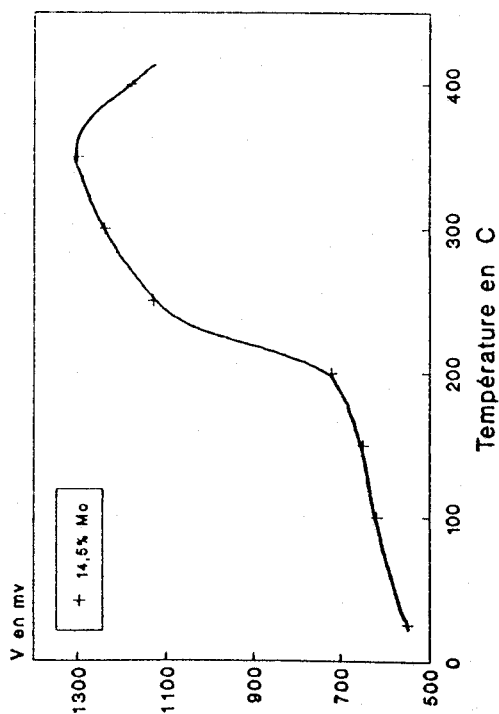
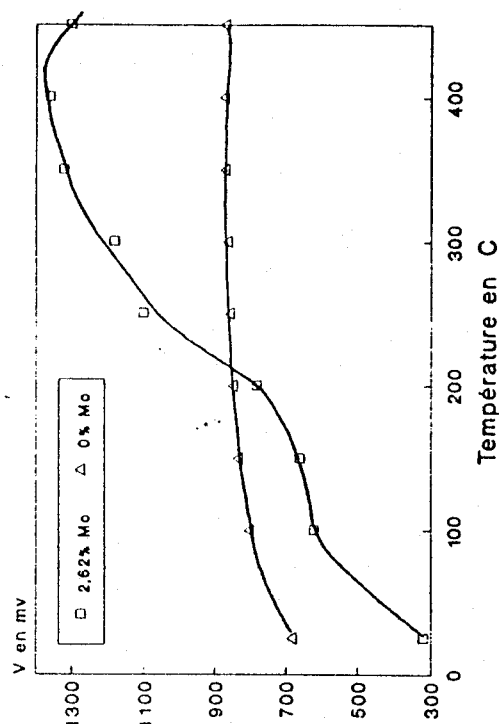
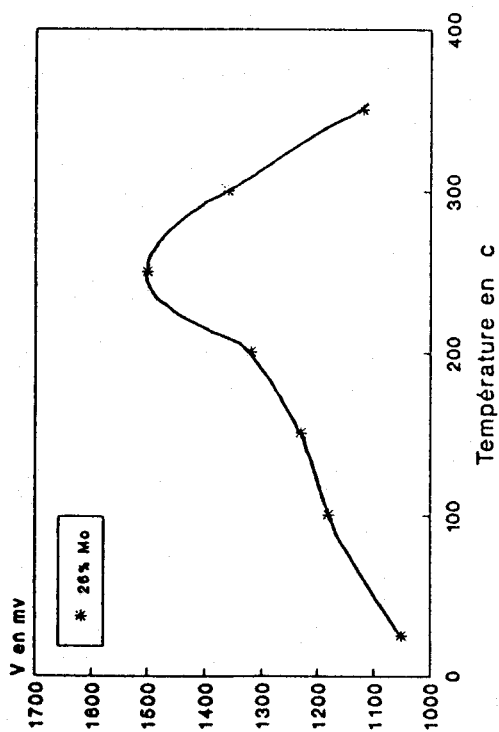
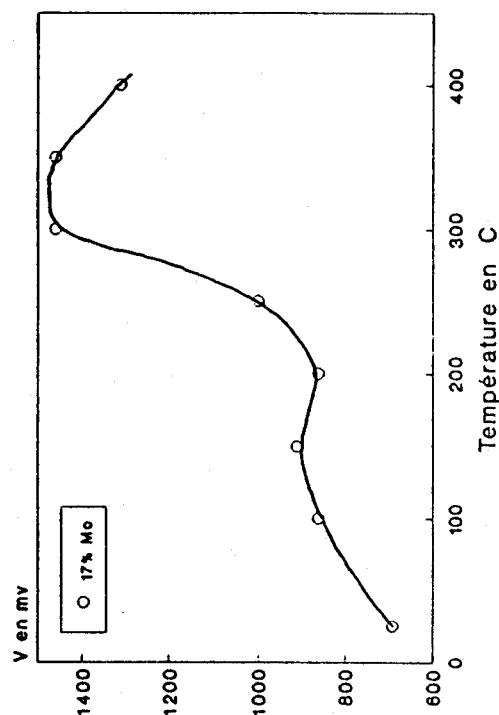


Figure IV-12 : Evolution du potentiel de surface de l'acide supporté sur silice, en fonction de la température.

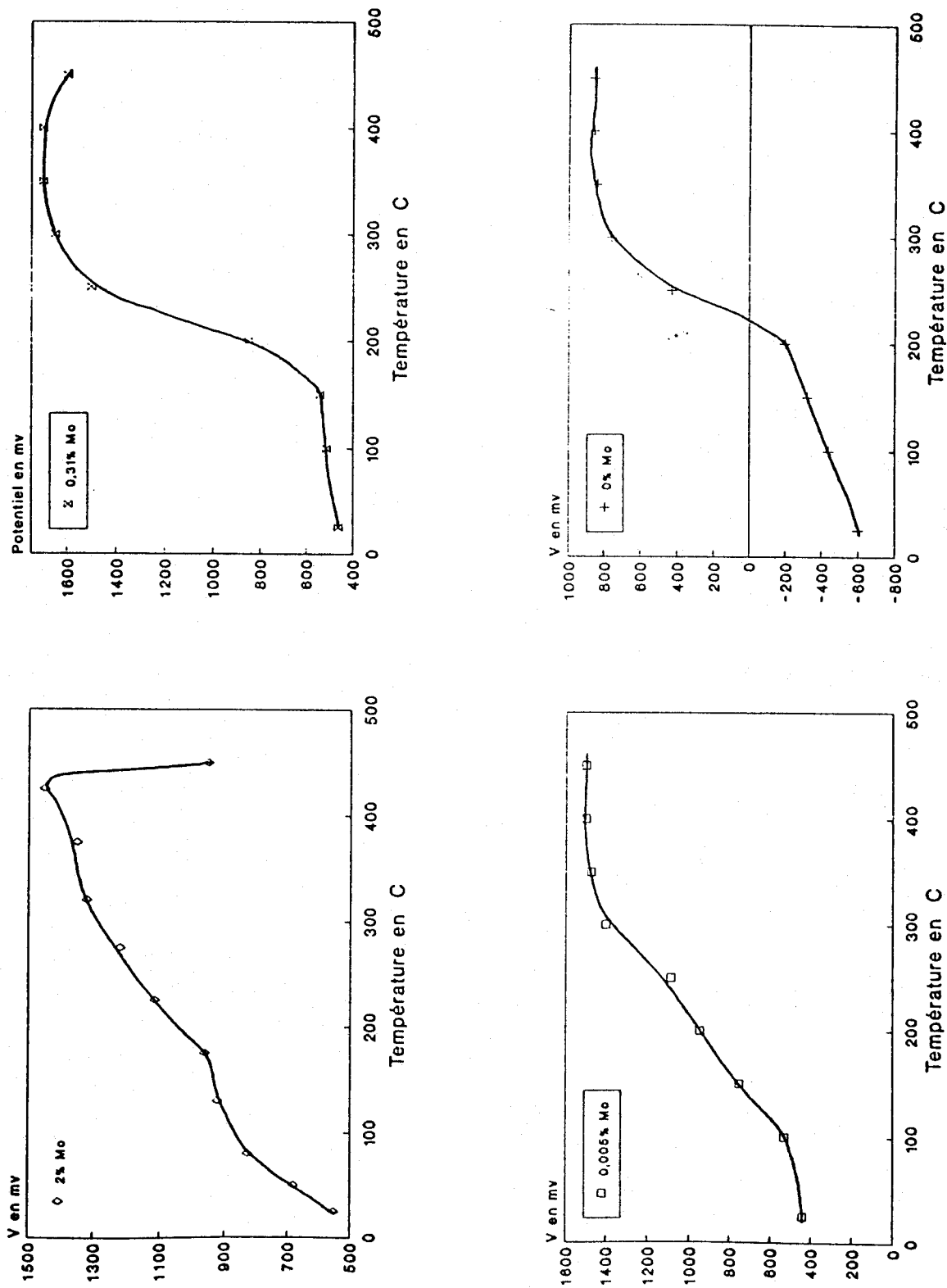


Figure IV-14 : Evolution du potentiel de surface de l'acide supporté sur le mélange "silice-carbone de silicium, en fonction de la température.

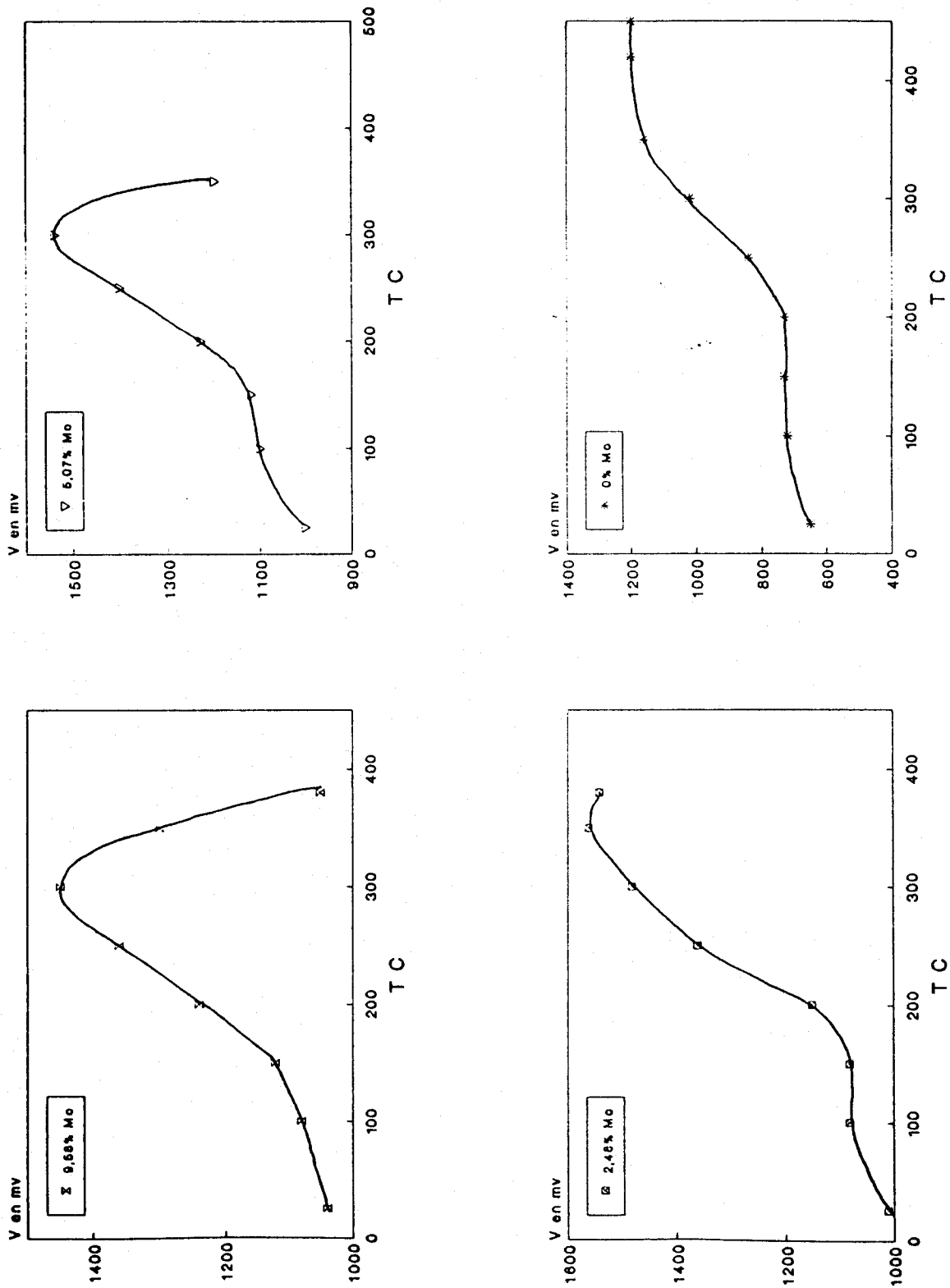


Figure IV-13 : Evolution du potentiel de surface de l'acide supporté sur carbure de silicium (SiC-5), en fonction de la température.

une décomposition superficielle du catalyseur est donc déplacée vers des valeurs plus élevées. Les échantillons déposés sur le support SiC-5 (aire spécifique faible), montrent le même type de comportement, mais nous remarquons que la stabilité du catalyseur est meilleure pour des teneurs beaucoup plus faibles. En effet, ce n'est qu'en deça d'une teneur de 5,45% de molybdène, que le catalyseur reste stable à 350°C, sur les échantillons déposés pour le mélange SiC-SiO₂, nous constatons qu'à la teneur 2% en molybdène le potentiel reste stable à 350°C, et 400°C, voire même à 450°C. Nous remarquons que dans chaque série étudiée, le support pur présente un potentiel de surface stable dès 300°C, mais à 350°C sa valeur est toujours inférieur à celle des catalyseurs.

II-2- Discussion

La comparaison des résultats obtenus sur les HPA, massiques et supportés nous indique que le support joue un rôle stabilisant pour les hétéropolyacides en retardant leur décomposition thermique. Lors du dépôt il se produit une forte interaction entre le support et la phase active pour stabiliser celle-ci. Nous pensons qu'aux plus fortes teneurs, l'interaction du support avec les unités Keggin superficielles s'affaiblit considérablement, la surface du catalyseur ressemble alors à celle des échantillons massiques et nous observons une moins bonne stabilité qu'aux faibles teneurs.

Nos résultats sont en accord avec les études réalisées par V. Ernst d'une part, et le laboratoire de recherche en catalyse de Norsolor d'autre part, mais sont en contradiction avec ceux de certains auteurs, ainsi d'après Fricke et Öhlmann (9), la stabilité de l'HPA décroît lorsque celui-ci est supporté sur Aérosil ; et d'après Chumachenko le support déplace la décomposition thermique dans une région de températures plus basses. Par contre, Lischke (10) constate par spectroscopie UV, que la stabilité des composés supportés est la même que celle des massiques.

II-3- Résultat des mesures XPS

Afin de pousser plus loin la comparaison des catalyseurs massiques et supportés il serait intéressant de connaître les stoechiométries relatives au phosphore, vanadium, molybdène et oxygène superficiels pour nos composés supportés, et d'observer l'effet d'une éventuelle réduction superficielle dans le spectromètre XPS. Malheureusement, les teneurs en hétéropolyacide déposé sur les supports étant très faibles, le phosphore et le vanadium ne sont pas suffisamment présents à la surface pour être détectés ou exploités de façon quantitative par l'XPS. Par ailleurs, le pic de l'oxygène, très large, étant représentatif des atomes d'oxygène présents à la fois dans la phase active et le support, une analyse quantitative ne peut être menée à bien dans le cas des catalyseurs supportés. Par contre une interaction entre la phase active et le support provoque une modification de la surface qui peut se traduire par un changement dans la forme du signal ou un déplacement des énergies de liaison des électrons d'un niveau donné.

Nous avons donc étudié les signaux XPS, et déterminé les énergies de liaison des électrons émis par les éléments constituant chaque support, ainsi que ceux émis par le molybdène de l'hétéropolyacide.

II-3-1- Choix d'une référence

Habituellement nous déterminons les énergies de liaison en prenant comme référence le carbone de contamination C_{1s} dont nous fixons l'énergie de liaison à 285 eV ; cependant, la figure (IV-15) montre que la forme du signal C_{1s} se modifie en fonction de la teneur en HPA. Le support contient lui-même du carbone, et les électrons C_{1s} du carbone de type carbure ont une énergie de liaison inférieure (de 2 eV) à celle correspondant au pic C_{1s} du carbone de contamination, les pics sont donc partiellement superposés et, selon la quantité de l'un ou l'autre des carbones, les maxima se rapprochent ; pour certains échantillons nous observons même, un large et unique pic, aussi ne

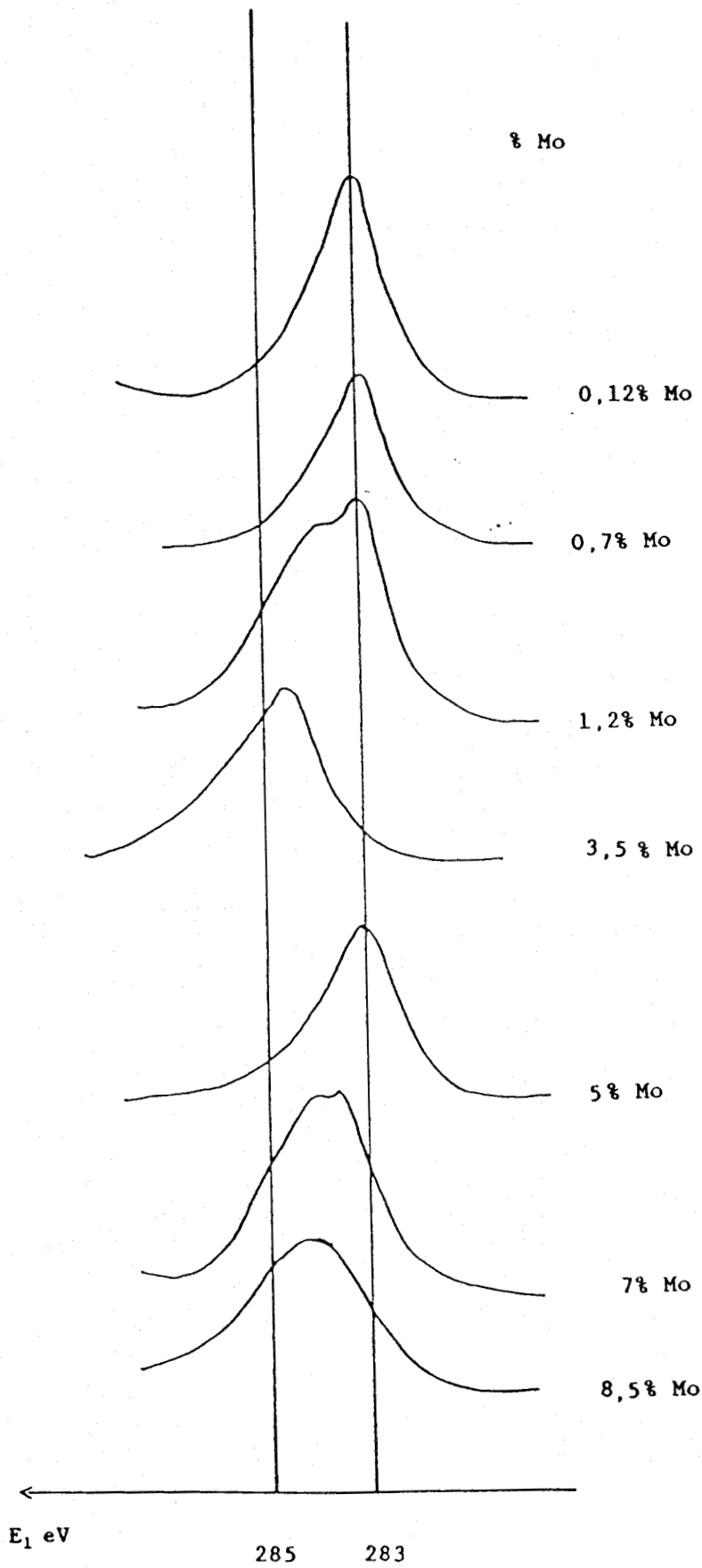


Figure IV-15 : Evolution, en énergie de liaison, de la raie 1s du carbone, détectée sur les HPA supportés sur SiC-5, en fonction de la teneur en molybdène.

pouvons nous situer avec certitude, l'énergie cinétique du pic C_{1s} relatif au carbone de contamination, nous ne pouvons donc pas l'utiliser comme référence.

Le pic de l'oxygène représente aussi bien l'oxygène présent à la surface du support que l'oxygène de l'hétéropolyanion, le pic est parfois très large et nous ne savons pas si son énergie de liaison est égale à 533 ou à 531 eV, nous n'avons donc pas pu le choisir comme référence.

Le signal Si_{2p} se présente sous la forme d'un doublet, figure (IV-16), le pic le plus intense est relatif au silicium du SiC, il apparaît bien symétrique et la décomposition du doublet est relativement aisée ; cependant, si nous alignons les pic Si_{2p} sur l'énergie de liaison donnée dans la littérature ($E_{1(SiC)} = 101$ eV, voir § III-3-1 du chapitre III), figure (IV-17), nous remarquons une diminution de l'écart entre les deux pics du doublet ; ce phénomène est-il dû à un déplacement du pic relatif au silicium carbure vers les énergies cinétiques plus basses, et auquel cas il ne peut-être choisi comme référence ? ou à un déplacement du pic relatif à la silice vers les énergies cinétiques plus grandes ?

Afin d'éclaircir ce dernier point, nous avons calculé les énergies de liaison des hétéropolyanions déposés sur la silice, tableau IV-7, et observé si celles-ci varient ou restent constantes. Le support considéré ne contenant pas d'autre carbone que le carbone de contamination, le calcul des énergies de liaison est effectué en prenant comme référence le carbone C_{1s} d'énergie de liaison 285 eV.

% Mo	E_1 eV
0	104
1,5	103,7
5,7	103,9
7,5	103,9
14,3	103,7
18,9	103,8
24	103,8
26,1	103,7

Tableau IV-7 : Energie de liaison de Si_{2p} , pour chaque teneur en molybdène.

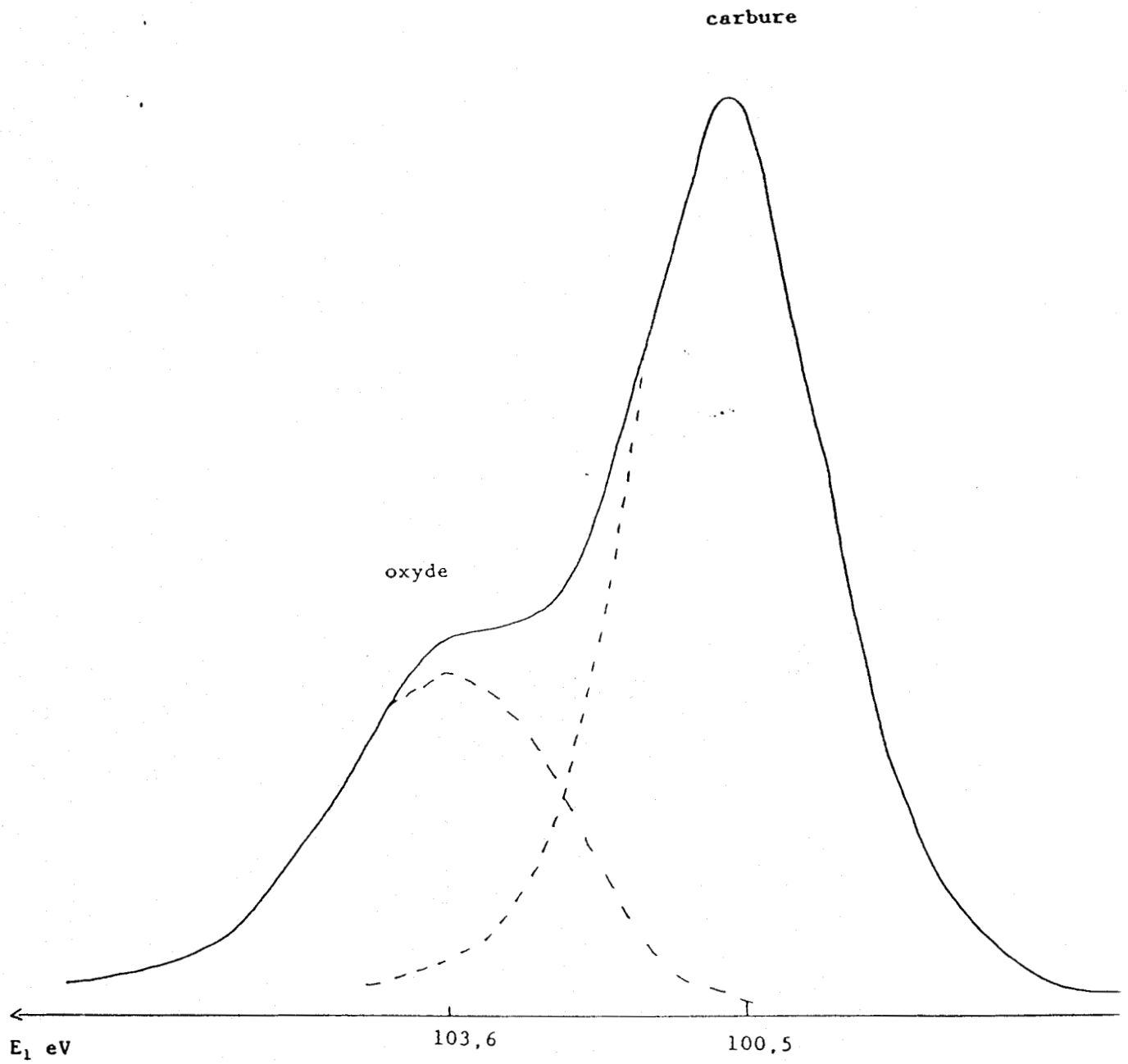


Figure IV-16 : Raie 2_p relative au silicium du carbure de silicium SiC-5.

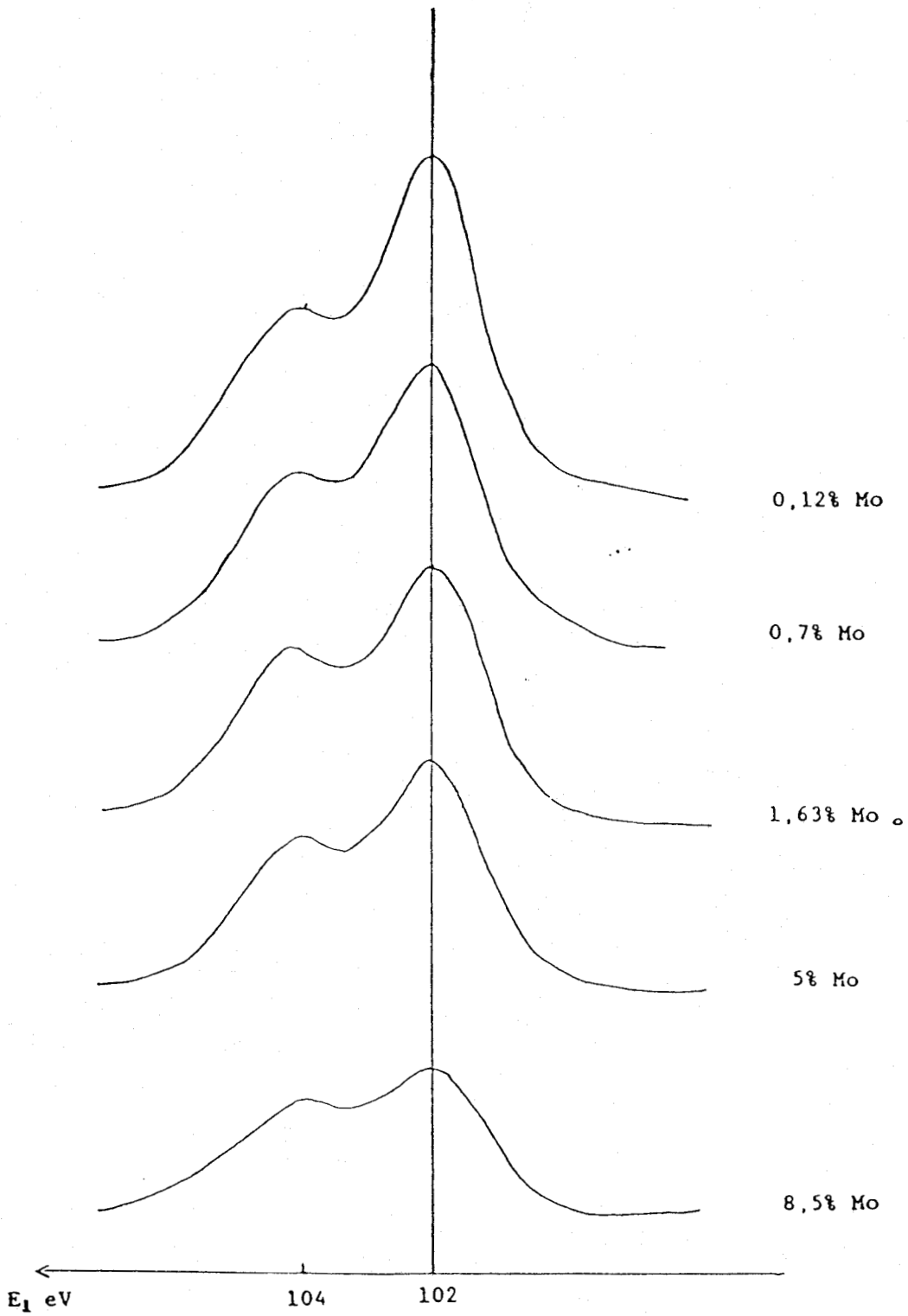


Figure IV-17 : Evolution de la raie Si_{2p} suivant la teneur en hétéropolyacide déposé sur SiC-5

Nous remarquons que l'énergie de liaison des électrons Si_{2p} reste la même (environ 103,8 eV) le silicium ne subit pas de modification de son degré d'oxydation, et le signal n'est pas affecté par l'environnement acide, nous pouvons penser qu'il en est de même pour les composés supportés sur le mélange $SiC-SiO_2$ et SiC , dans ce cas l'énergie de liaison des électrons $Si_{2p}(SiO_2)$ peut être prise comme référence.

Dans le chapitre II (§ III), nous avons déterminé les énergies de liaison des électrons Si_{2p} pour les supports contenant du SiC et constaté qu'elles sont conformes aux valeurs données par la littérature ; nous remarquons cependant qu'elles diffèrent légèrement d'un composé à l'autre, aussi avons nous utilisé comme référence pour une série d'échantillons donnée, l'énergie de liaison des électrons Si_{2p} dans SiO_2 du support correspondant ; celles-ci sont présentées dans le tableau IV-8.

HPA supporté sur :	$SiC-SiO_2$	$SiC-5$	$SiC-10$	$SiC-15$
E_1 de Si_{2p} dans SiO_2 en eV	103,6	103,4	103,5	103,5

Tableau IV-8 : Références utilisées pour le calcul des énergies de liaison.

II-3-2- Etude du signal Si_{2p}

La décomposition du doublet du silicium, nous permet d'estimer l'intensité des signaux SiC et SiO_2 , figure (IV-16), et tableau (IV-9).

% Mo	I_{SiC}/I_{SiO_2} $SiC-SiO_2$	% Mo	I_{SiC}/I_{SiO_2} $SiC-5$	I_{SiC}/I_{SiO_2} $SiC-10$	I_{SiC}/I_{SiO_2} $SiC-15$
0	1	0	2,4	3,07	2,24
0,02	0,63	0,12	2,45	2,12	2,4
0,09	0,78	0,7	2,03	1,94	1,37
0,16	0,58	1,2	1,98	1,84	1,21
0,2	0,5	2,5	1,96	1,45	1,39
0,39	0,46	4,5	1,93	1,5	1,45
1,2	0,49	7	1,81	1,34	1,46
4,5	0,46	9,5	1,68	1,51	1,18

Tableau IV-9 : Rapport d'intensité des pics Si_{2p} de SiC et de SiO_2

Nous remarquons que le rapport $ISiC / ISiO_2$ décroît quand la teneur en HPA augmente, indiquant qu'il y a, proportionnellement davantage de silice que de carbure de silicium en surface.

Ce phénomène peut être expliqué de deux façons : soit l'hétéropolyanion se dépose préférentiellement sur le silicium-carbure, soit le support s'oxyde lors du dépôt d'acide.

La surface étant constituée de silice (provenant de l'oxydation superficielle de carbure de silicium à l'air), le silicium-carbure ne peut pas constituer un site préférentiel pour la fixation de l'HPA ; la première explication est donc à rejeter. Dans l'hypothèse de l'oxydation du support, il se formerait une espèce intermédiaire oxycarbure, provoquant un déplacement du pic relatif à SiC, vers les énergies de liaison plus grandes.

II-3-3- Energies de liaison du silicium

Catalyseurs supportés sur SiC-SiO₂ et SiC

Le tableau IV-10, résume les énergies de liaison de Si_{2p} dans SiC, avec comme référence : Si_{2p} dans SiO₂ pour chaque support (voir tableau IV-8).

% Mo	SiC-SiO ₂	% Mo	SiC-5	SiC-10	SiC-15
0	99,7	0	101	100,85	100,8
0,02	99,7	0,12	101,1	101	101
0,09	99,9	0,7	101,1	101,25	101,15
0,16	99,8	1,2	101,2	101,25	101,25
0,2	99,85	2,5	101,15	101,25	101,25
0,39	99,9	4,5	101,2	101,3	101,3
1,2	100,2	7	101,2	101,35	101,3
4,5	100,1	9,5	101,3	101,3	101,4

Tableau IV-10 : Energies de liaison des électrons Si_{2p} pour l'acide déposé sur les différents supports

Nous constatons une augmentation de l'énergie de liaison, elle est progressive, mais nette dans le cas de SiC-10 et SiC-15, ce déplacement va bien dans le sens d'une oxydation du support. Celle-ci est forte dès le

dépôt d'une faible quantité d'HPA (0,12 % en Mo pour SiC-10 et SiC-15), et s'intensifie légèrement au fur et à mesure que la teneur en HPA croît.

Pour les HPA déposés sur le mélange "Norton", l'oxydation du SiC n'est manifeste qu'à partir d'une teneur supérieure à 0,4 % en masse de molybdène, ce support contenant davantage de silice que les carbures de silicium, lors du contact avec la solution d'HPA, le SiC du composé peut n'être que légèrement influencé et donc l'oxydation sera peu visible à travers la mesure des énergies de liaison.

II-3-4- Energies de liaison de C_{1s}

Le tableau IV-11 résume les énergies de liaison de C_{1s} . Lorsque la raie C_{1s} se présente sous la forme d'un pic unique, l'énergie de liaison est déterminée au niveau du maximum de ce pic. Si la raie C_{1s} se présente sous la forme d'un doublet, l'énergie de liaison est déterminée pour le pic le plus intense. Les énergies sont calculées en prenant comme référence le Si_{2p} dans SiO_2 pour chaque support (voir tableau IV-8)

% Mo	SiC-SiO ₂	% Mo	SiC-5	SiC-10	SiC-15
0,02	285,1	0,12	283,15	283,2	283,05
0,09	285	0,7	283,4	284,2	282,85
0,16	285	1,2	284,8	283,45	283,7
0,2	284,9	2,5	283,35	283,3	283,7
0,39	284,7	4,5	283,4	283,5	283,7
1,2	284,7	7	283,55	284	284,5
4,5	285,2	9,5	283,7	284,6	285

Tableau IV-11 : Energies de liaison des électrons C_{1s} de l'acide déposé sur les différents supports

Nous constatons que pour les composés déposés sur le mélange SiC-SiO₂, l'énergie de liaison est proche de 285 eV, elle correspond au carbone de

contamination qui recouvre aussi bien le carbure de silicium que la silice, il est prédominant par rapport au carbure.

En ce qui concerne le support SiC, nous constatons que l'énergie de liaison varie entre 283 et 285 eV indiquant un déplacement vers les énergies de liaison plus élevées phénomène qui traduit une oxydation du carbone.

II-3-5- Energie de liaison de Mo_{3d}

Les énergies de liaison de $Mo_{3d5/2}$ sont résumées dans le tableau IV-12. La détermination des énergies de liaison a été faite en prenant comme référence le Si_{2p} dans SiO_2 pour chaque support, (voir tableau IV-8)

% Mo	SiC-SiO ₂	% Mo	SiO ₂	% Mo	SiC-5	SiC-10	SiC-15
0,02	232,6	1,5	232,1	0,12	232,6	233,1	232,7
0,09	232,9	5,7	232,8	0,7	233,3	233,1	232,9
0,16	232,6	7,5	232,9	1,2	233,3	233,4	233,2
0,2	232,5	14,3	232,8	2,5	232,9	233	232,7
0,39	232,4	18,9	233	4,5	232,5	233,4	232,9
1,2	232,7	24	233,1	7	232,6	233,3	233,1
4,5	232,9	26,1	233,1	9,5	232,6	233,3	233,2

Tableau IV-12 : Energie de liaison des électrons Mo_{3d} pour l'acide déposé sur les différents supports.

Nous remarquons que l'énergie de liaison correspondant au pic relatif au $\text{Mo}_{3d5/2}$ tend à se déplacer vers des valeurs plus grandes, cette évolution ne va pas dans le sens d'une réduction du catalyseur, en moyenne elle est égale à 233 eV, valeur qui correspond à un Mo^{VI} .

Les quelques spectres présentés sur la figure (IV-18) montrent que le molybdène est moins bien résolu pour les échantillons de plus faibles teneurs en molybdène, nous pensons que le dépôt d'une petite quantité d'HPA provoque la réduction de celui-ci, dans ce cas, la moins bonne résolution du signal Mo_{3d} , indiquerait la présence d'espèces Mo^{5+} . Pour des teneurs plus élevées, l'interaction de l'hétéroplyacide superficiel avec le support diminue, la surface se trouve dans un état moins réduit et le signal des électrons Mo_{3d} devient mieux résolu.

II-4- Discussion des résultats XPS

Nos résultats mettent en évidence une interaction entre le support et l'hétéropolyanion, lorsque le support à base de SiC entre en contact avec l'acide, il se produit un transfert électronique entre les deux phases, l'acide se réduit et le SiC s'oxyde pour former un composé "oxycarbure" mal défini. Ce phénomène d'oxydoréduction entre phase active et support explique le changement de coloration de la solution acide durant la préparation de certains catalyseurs. Cependant, la diminution du rapport $I_{\text{SiC}} / I_{\text{SiO}_2}$ n'étant pas régulière, nous pensons que cette réduction est sensible à des facteurs extérieurs tels que le pH, ou le temps de contact de la solution avec le solide.

III- Conclusion

Par la littérature (7,8), nous savons que les sels de sodium présentent une meilleure stabilité puisqu'ils sont moins réductibles ; cependant, les études de potentiel de surface montrent que ces composés acides ne sont pas suffisamment stables pour catalyser au mieux la réaction qui nous intéresse

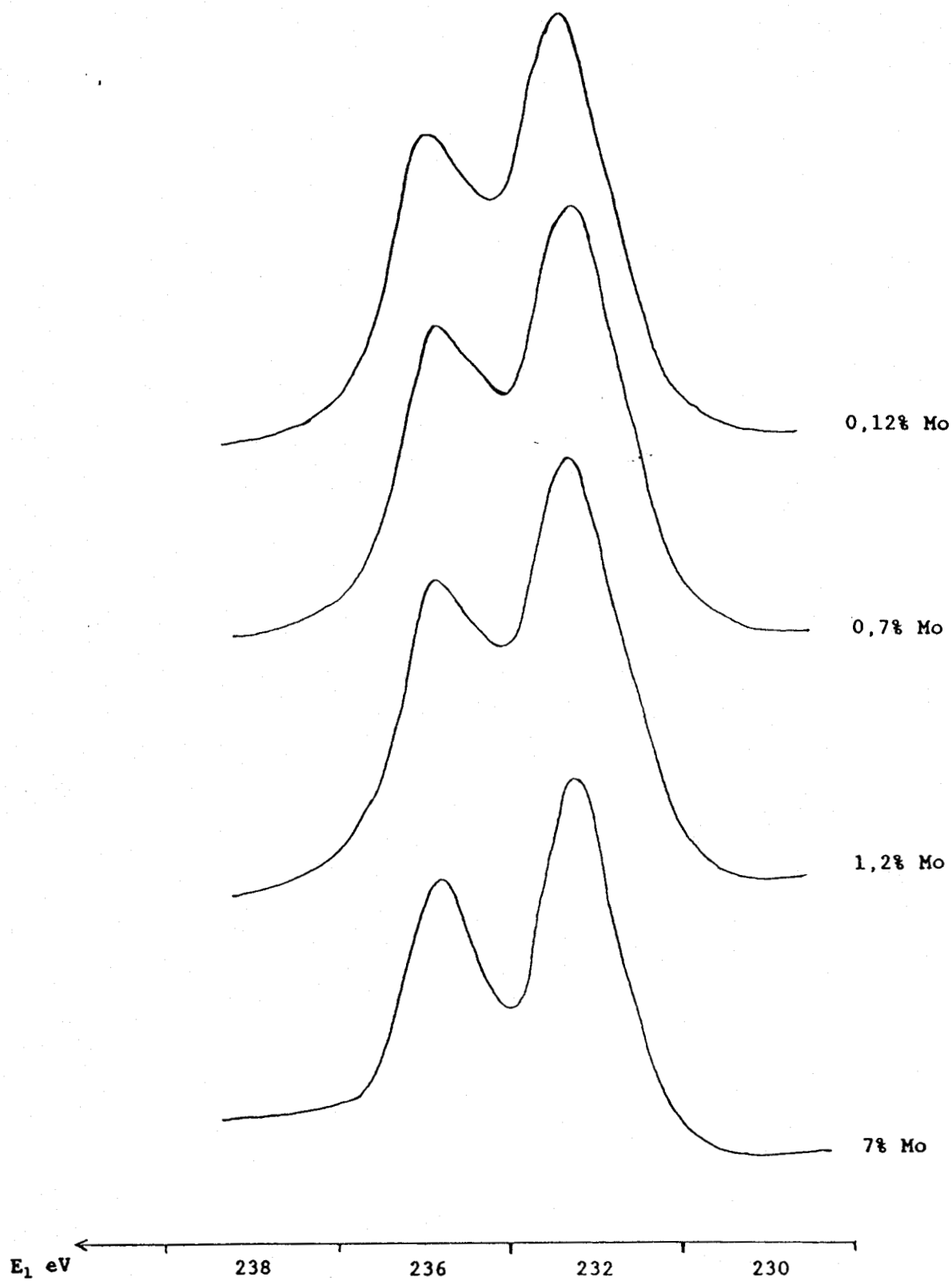


Figure IV-18 : Evolution du signal Mo_{3d} suivant la teneur en hétéropolyacide sur le support SiC-5

puisque'ils se décomposent superficiellement vers 280°C, alors que la réaction catalytique s'effectue à 340°C. Afin de résoudre ce problème, l'acide substitué a été supporté sur différents supports, les études réalisées mettent en évidence l'existence d'une interaction importante entre le support et la phase active, dans le sens d'une augmentation de la stabilité de l'HPA.

BIBLIOGRAPHIE du CHAPITRE IV

- 1) J. Mëndialdua, Thèse d'Etat, USTL Flandres Artois, 1983.
- 2) R. Fricke, H. G. Jerschke, and G. Öhlmann, J. Chem. Soc., Faraday Trans I, 82, 1986, 3479.
- 3) M. Akimoto, H. Ikeda, A. Okabe, and E. Echigoya, J. Catal., 89, 1984, 196.
- 4) P. Rabette et D. Olivier, Rev. Chim. Min., 7, 1970, 181.
- 5) B. Taouk, Thèse de l'Université de Lille Flandres Artois, 1988.
- 6) D. Ghoussoub, DEA, USTL Flandres Artois, 1987.
- 7) M. Wada, M. Ueshima, I. Yanagisawa, M. Ninoyama, Brevet Nippon Shokubai, US 4.225.466, 1980.
- 8) V. Ernst, Thèse de l'Université de Technologie de Compiègne, 1986.
- 9) G. Lischke, R. Eckelt and G. Öhlmann, React. Kinet. Lett., 31 (2), 1986, 267.
- 10) R. Fricke, H. G. Jerschke, and G. Öhlmann, J. Chem. Soc., Faraday Trans I, 82, 1986, 263.

CHAPITRE V

CHAPITRE V

REPARTITION SUPERFICIELLE DES HETEROPOLYACIDES A LA SURFACE DES SUPPORTS

Dans les chapitres précédents, nous avons vu que les hétéropolyacides sont instables et nous avons montré que le dépôt sur un support provoque une forte interaction entre celui-ci et la phase active, laquelle augmente leur stabilité thermique. Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la répartition superficielle de l'hétéropolyacide à la surface du support, se dépose-t-il en formant une solution solide ?, se dépose-t-il de façon homogène, en couches successives ? ou forme-t-il des pavés qui s'empilent les uns sur les autres ? Nous étudierons ces différents modèles par le biais de mesures XPS et ISS.

I- Présentation des modèles de recouvrement superficiel envisageables

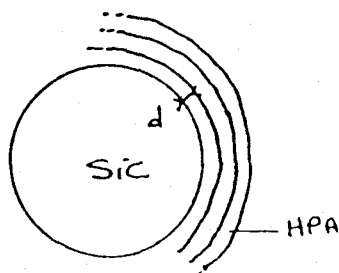
I-1- La solution solide

Dans ce modèle, nous considérons le cas où la concentration en hétéropolyacide est identique, aussi bien à la surface qu'à l'intérieur des grains de support et le rapport stoechiométrique IMo/ISi calculé à partir des données XPS est alors le même que celui calculé à partir des données chimiques.

Dans le cas de nos échantillons, la formation d'une solution solide impliquerait la destruction des unités d'HPA, ce qui n'est pas observé.

I-2- Le recouvrement en couche homogène

Considérons un grain de support sphérique, lors du dépôt, au fur et à mesure que la teneur augmente, l'hétéropolyacide recouvre uniformément la surface du support. Lorsqu'une première épaisseur "d", ou monocouche, est formée, le dépôt se poursuit en couches qui se superposent.

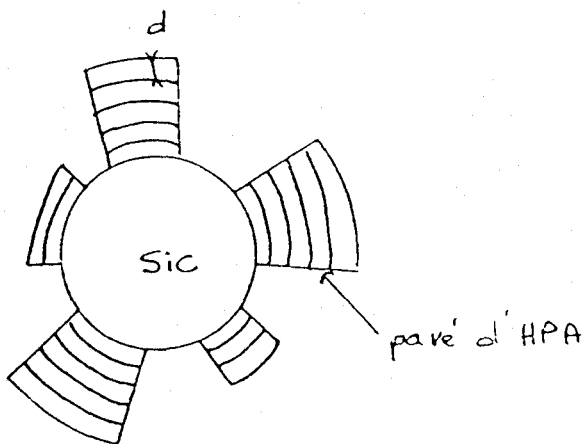


d : épaisseur de la couche
d'hétéropolyacide (HPA)

SiC : carbure de silicium

I-3- Le recouvrement en blocs

Dans ce modèle, nous considérons que l'hétéropolyacide ne se dépose pas en recouvrant uniformément la surface, ceci consiste à supposer qu'il subsiste des portions de surface non couvertes ou qu'elles le sont par des épaisseurs variables d'hétéropolyacide. Au fur et à mesure que la teneur augmente, l'hétéropolyacide se dépose sur lui même pour former des blocs de différentes épaisseurs.



d : épaisseur de la couche
d'hétéropolyacide (HPA)

SiC : carbure de silicium

I-4- Exploitation des modèles de recouvrement

A partir de données physiques, il est possible d'estimer l'épaisseur théorique de la couche de molybdène formée à la surface lors du dépôt ; cette épaisseur théorique pourra être comparée à celle calculée à partir de données expérimentales (1, 2).

I-4-1- Calcul de l'épaisseur théorique

Partant de l'hypothèse que le grain de support est une sphère de rayon R, l'hétéropolyacide se dépose en une couche d'épaisseur d, avec $d \ll R$

Connaissant la masse volumique du support ρ et son aire spécifique A,

$$\rho = \frac{m}{\frac{4}{3} \cdot \pi R^3} \quad A = \frac{4\pi R^2}{m}$$

où m est la masse du grain de support ; nous en déduisons

$$R = \frac{3}{\rho \cdot A}$$

Soit m' , la masse d'hétéropolyanion déposé sur un grain de support, V' son volume, et ρ' la masse volumique de l'hétéropolyacide ; l'aire spécifique du catalyseur supporté sera :

$$A' = \frac{4\pi(R+d)^2}{m+m'}$$

m' s'écrit :

$$m' = \rho' \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot ((R+d)^3 - R^3)$$

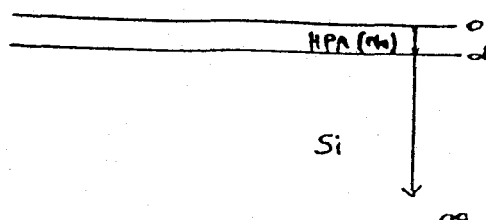
d'où nous déduisons :

$$d = \sqrt[3]{\frac{3m'}{4\pi\rho'} + R^3} - R$$

I-4-2- Calcul de l'épaisseur expérimentale

Le recouvrement peut être formulé à partir des intensités du molybdène et du silicium. En prenant comme référence l'intensité des pics dans SiC ou SiO₂ massiques, ou en prenant comme référence l'intensité des pics dans l'HPA massique. L'intensité du signal s'exprime en fonction de l'épaisseur de la couche atomique de molybdène et du libre parcours moyen d'un électron émis par l'élément considéré (Mo dans l'HPA ou Si dans SiC ou SiO₂).

I-4-2-α- Pour un recouvrement en couche homogène



$$I_{Mo} = I_{Mo\infty} \int_0^d e^{\left(\frac{-x}{\lambda_{Mo}}\right)} dx$$

$$I_{Si} = I_{Si\infty} \int_d^\infty e^{\left(\frac{-x}{\lambda_{Si}}\right)} dx$$

$$I_{Mo} = I_{Mo\infty} \int_0^d e^{\left(\frac{-x}{\lambda_{Mo}}\right)} dx$$

$$I_{Mo} = I_{Mo\infty} \left\{ 1 - e^{\left(\frac{-d}{\lambda_{Mo}}\right)} \right\}$$

(1)

$$I_{Si} = I_{Si\infty} \int_d^\infty e^{\left(\frac{-x}{\lambda_{Si}}\right)} dx$$

$$I_{Si} = I_{Si\infty} \left\{ e^{\left(\frac{-d}{\lambda_{Si}}\right)} \right\}$$

(2)

$$d = -\lambda_{Mo} \ln \left(1 + \frac{I_{Mo}}{I_{Mo\infty}} \right)$$

$$d = -\lambda_{Si} \ln \left(\frac{I_{Si}}{I_{Si\infty}} \right)$$

avec :

$I_{Mo\infty}$: Intensité de la raie relative au niveau 3d_{5/2} du Molybdène dans l'hétéropolyacide massique.

λ_{Mo} : libre parcours moyen d'un électron du niveau 3d_{5/2} du molybdène dans l'hétéropolyacide massique.

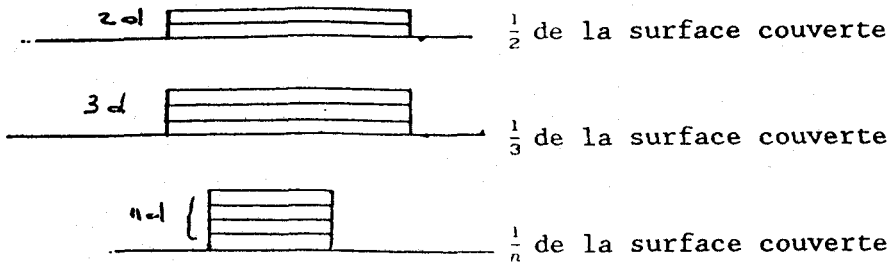
ISi_{∞} : Intensité de la raie relative au niveau 2p du silicium dans le support pur.

λ_{Si} : libre parcours moyen d'un électron du niveau 2p du silicium dans le support pur.

d : épaisseur de la couche d'hétéropolyacide formée

I-4-2-β- Pour un recouvrement en blocs

Dans ce cas le molybdène est déposé en blocs d'épaisseur " $n.d$ ", proportionnelle au taux de surface couverte.



Les expressions (1) et (2) deviennent :

$$I_{Mo} = \frac{1}{n} I_{Mo\infty} \left\{ 1 - e^{\left(\frac{-nd}{\lambda_{Mo}} \right)} \right\} \quad (3)$$

$$I_{Si} = \left(\frac{n-1}{n} \right) I_{Si\infty} + \frac{1}{n} I_{Si\infty} \left\{ e^{\left(\frac{-nd}{\lambda_{Si}} \right)} \right\} \quad (4)$$

$$d = -\frac{\lambda_{Mo}}{n} \ln \left(1 - \frac{I_{Mo}}{I_{Mo\infty}} \right)$$

$$d = -\frac{\lambda_{Si}}{n} \ln \left(n \frac{I_{Si}}{I_{Si\infty}} - n + 1 \right)$$

Les termes et indices ont la même signification que ci-dessus, " n " correspond au nombre de couches, d'épaisseur moyenne, d'hétéropolyacide qui se dépose à la surface d'un support.

II- Résultats des mesures ISS

La technique ISS est expliquée en détail dans les annexes, il s'agit d'une technique d'analyse de surface mais, contrairement à l'XPS qui permet d'analyser une épaisseur de plusieurs couches d'atomes, l'ISS ne détecte que les atomes de la dernière couche superficielle. Cependant, cette technique reste difficile à mettre en oeuvre car le bombardement par le faisceau d'ions incidents provoque un décapage de la surface. Pour nos mesures, l'énergie du faisceau a été prise égale 1000 eV, à température ambiante.

Les courbes présentées sur les figures (V-1), (V-2), (V-3) montrent l'évolution des intensités absolues du silicium, oxygène et molybdène pour les catalyseurs supportés sur les différents supports.

II-1- Intensité du molybdène

Pour chaque série d'échantillons nous observons deux domaines linéaires

II-1-1- Premier domaine

Lors de la mise en oeuvre des catalyseurs supportés, les hétéropolyacides se déposent directement sur la surface du grain de support, et la quantité de molybdène superficiel est relativement plus importante que celle du silicium, au fur et à mesure que la teneur en HPA augmente. Dans ce domaine, l'intensité du molybdène est proportionnelle au taux d'hétéropolyacide.

II-1-2- Second domaine

A partir de la teneur "x" les HPA ne se déposent plus uniquement sur la surface, ils s'empilent les uns sur les autres pour former des couches

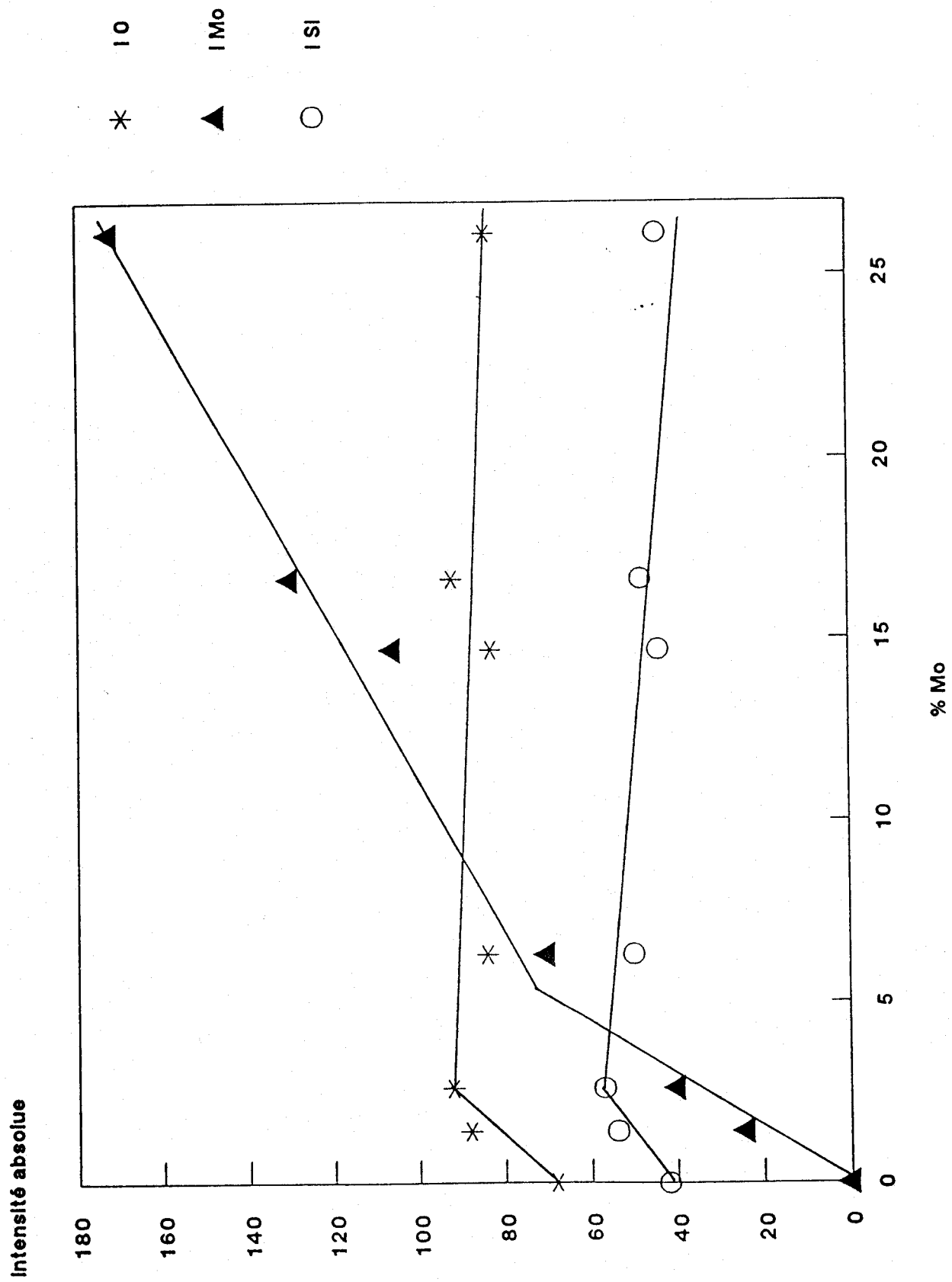


Figure V-1 : Intensités absolues obtenues par ISS, pour l'acide supportés

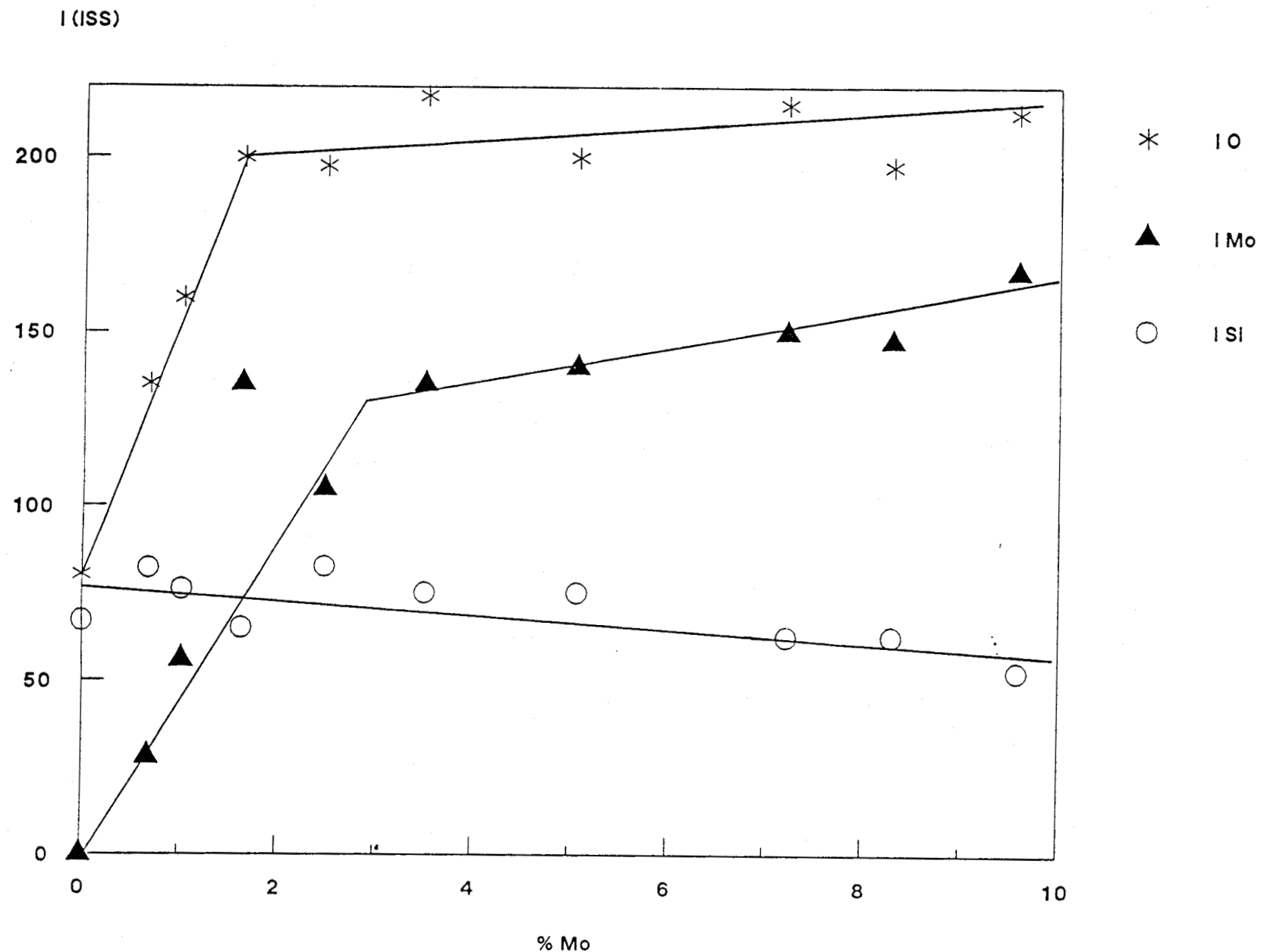


Figure V-2 : Intensités absolues obtenues par ISS, pour l'acide supporté sur le carbure de silicium SiC-5 en fonction de la teneur en molybdène.

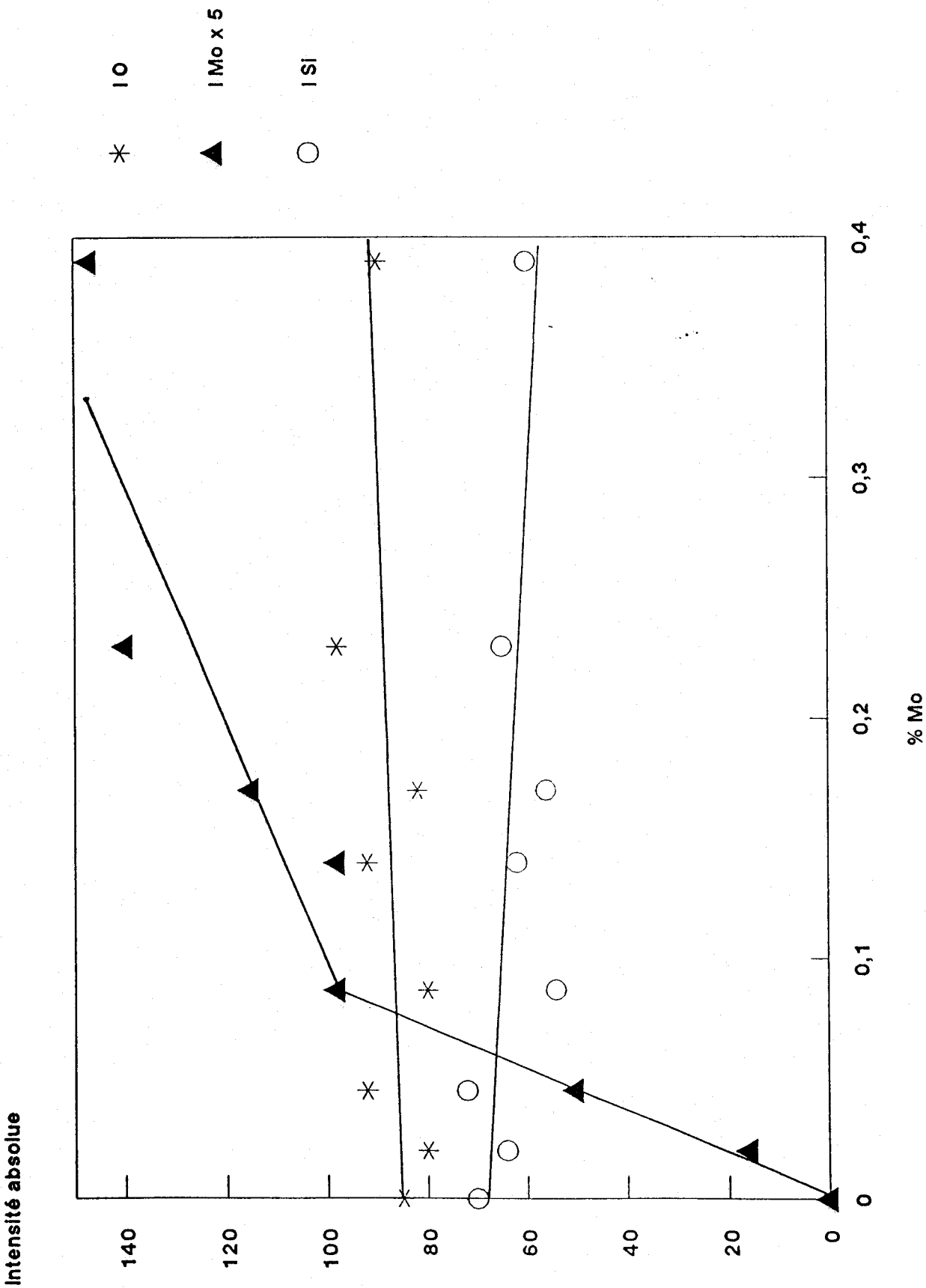


Figure V-3 : Intensités absolues obtenues par ISS, pour l'acide supporté sur le mélange carbure de silicium-silice en fonction de la teneur en molybdène.

successives ou un empilement de blocs de dimensions diverses. L'ISS ne détectant que la dernière couche, l'intensité devient constante. Ceci s'illustre par une rupture de pente sur les graphes.

Le tableau (V-1) rassemble les valeurs de "x" représentant la teneur à laquelle débute le second domaine, pour chaque série de catalyseurs.

	SiC-SiO ₂	SiC-5	SiO ₂
x (I Mo)	0,125	3,5	6,2

Tableau V-1

II-2- Intensité de l'oxygène

Nous constatons que pour la silice et le mélange SiC-SiO₂, l'intensité absolue de l'oxygène est à peu près constante, ceci montre que les densités superficielles en oxygène du support et des hétéropolyacides sont proches. Dans le cas des échantillons supportés sur SiC, l'intensité absolue suit la même évolution que celle du molybdène, ce phénomène un peu différent est dû au dépôt d'un composé qui contient beaucoup d'oxygène, sur un support qui en contient peu ; la densité en oxygène superficiel est donc plus importante au fur et à mesure que la teneur en molybdène augmente.

II-3- Intensité du silicium

Quelle que soit la teneur en hétéropolyacide, le silicium est détecté par le spectromètre, l'ISS n'analysant que la dernière couche atomique superficielle, nous pouvons affirmer que pour nos trois types de support, des portions de surface du support restent toujours non recouvertes par les hétéropolyacides.

III- Résultats obtenus en XPS

III-1- Le rapport d'intensités I_{Mo} / I_{Si}

Les mesures XPS sont réalisées à température ambiante, sur les échantillons calcinés, (exceptés ceux déposés sur le support SiC-SiO₂), et pressés sur indium. La mesure de l'aire des pics, nous permet de déterminer le rapport d'intensité I_{Mo} / I_{Si} , pour chaque teneur en molybdène des cinq séries de catalyseurs ; les résultats sont présentés sur les figures (V-4), (V-5), (V-6), (V-7), (V-8).

Dans un premier domaine, le rapport d'intensité varie linéairement, le molybdène se répartit donc régulièrement à la surface du catalyseur, proportionnellement à la teneur en hétéropolyacide. A partir d'une teneur "x", différente pour chacune des séries, nous observons un second domaine marqué par une courbure ou une rupture de pente ; le rapport d'intensité devient nettement inférieur à celui attendu, montrant que le molybdène ne se dépose plus à la surface du support mais sur lui même pour former une superposition de couches homogènes ou des blocs. Le tableau suivant rassemble les valeurs de "x" observées aussi bien en ISS qu'en XPS.

	SiC-SiO ₂	SiO ₂	SiC-5	SiC-10	SiC-15
"x" (SPX)	0,1	6	3	4,75	5,6
"x" (ISS)	0,1	6	3	-	-

Tableau V-2

Les valeurs de "x" sont très proches de celles observées en ISS ce qui n'est pas surprenant, ces techniques reflétant toutes deux les caractéristiques superficielles.

I Mo3d / I Si2p

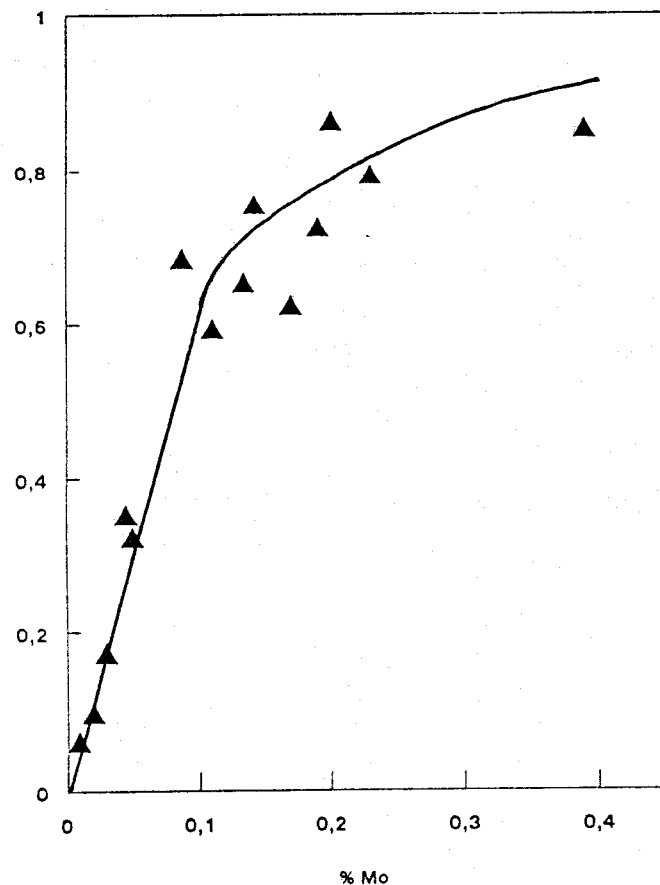


Figure V-4 : Rapports d'intensités du molybdène (électrons Mo_{3d}) par rapport au silicium (électrons 2p), pour l'acide supporté sur le mélange carbure de silicium-silice, en fonction de la teneur en molybdène.

I Mo3d / I Si2p

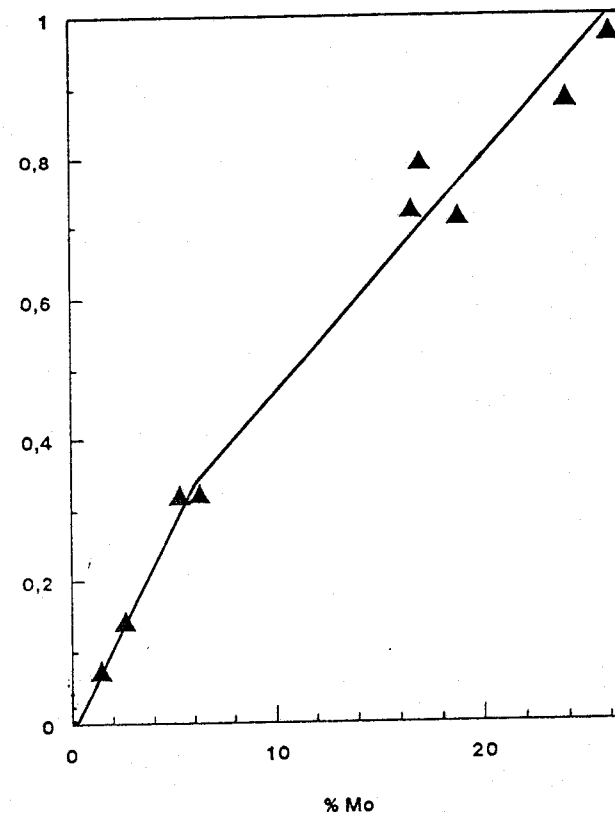


Figure V-5 : Rapports d'intensités du molybdène (électrons Mo_{3d}) par rapport au silicium (électrons 2p), pour l'acide supporté sur la silice, en fonction de la teneur en molybdène.

I Mo3d / I Si2p

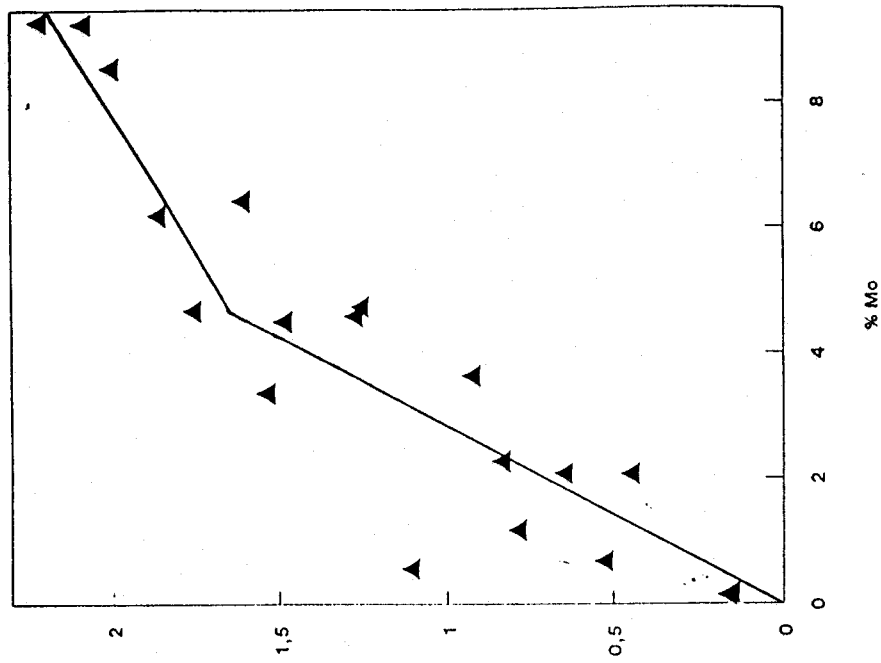


Figure V-7 : Rapports d'intensités du molybdène (électrons Mo_{3d}) par rapport au silicium (électrons 2p), pour l'acide supporté sur le carbure de silicium SiC-10, en fonction de la teneur en molybdène.

I Mo3d / I Si2p

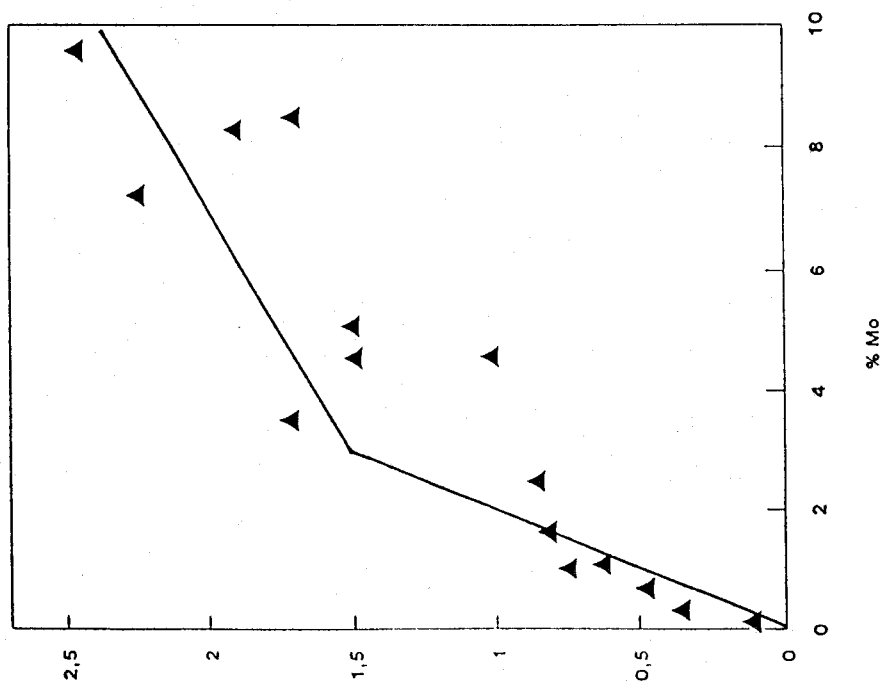


Figure V-6 : Rapports d'intensités du molybdène (électrons Mo_{3d}) par rapport au silicium (électrons 2p), pour l'acide supporté sur le carbure de silicium SiC-5, en fonction de la teneur en molybdène.

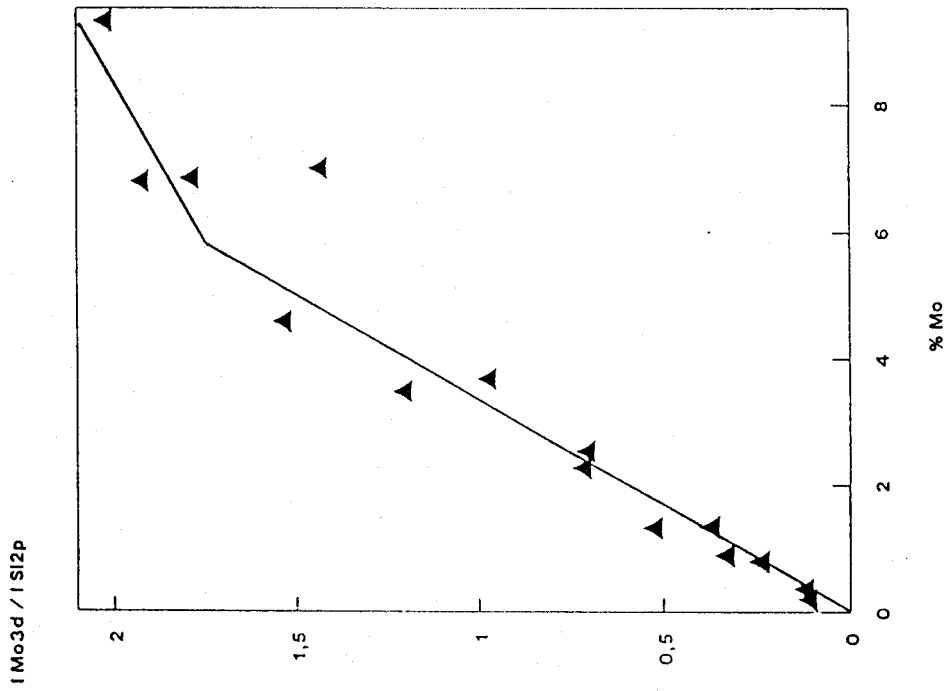


Figure V-8 : Rapports d'intensités du molybdène (électrons Mo_{3d}) par rapport au silicium (électrons $2p$), pour l'acide supporté sur le carbure de silicium SiC-15, en fonction de la teneur en molybdène.

III-2- Epaisseur de la couche de molybdène

Les tableaux (V-3, V-4, V-5, V-6), rassemblent les valeurs de l'épaisseur moyenne calculée à partir des données expérimentales ($d_{\text{expérimentale}}$), et à partir des données physiques ($d_{\text{théorique}}$). Elles sont obtenues grâce aux formules 1 et 2 du paragraphe (I-4-2- α) ; $d_{\text{expérimentale}}$ peut- être calculée à partir de l'intensité du molybdène et à partir de l'intensité du silicium cependant, l'intensité du signal étant une fonction exponentielle de l'inverse de la distance à la surface, les résultats obtenus à partir de l'intensité du molybdène sont plus précis ; nous constatons d'ailleurs que l'épaisseur calculée à partir du silicium, tout en restant légèrement inférieure, suit la même évolution que celle obtenue à partir du molybdène.

Les calculs n'ont pas été effectués sur le mélange SiC-SiO₂, en raison du manque de précision sur ses caractéristiques physiques.

% Mo	d_{th} (Å)	d_{exp} Mo (Å)	d_{exp} Si (Å)
0,2	1,4	1	0,9
0,36	2,4	1,8	4,2
0,8	5,6	2,4	1
0,9	6,5	3	1,5
1,35	9,5	5	4,4
2,3	16	7	2
3,5	25	10	6,5
6,8	50	15	9
7	52	11	8,5
9,3	71	15	13

d_{th} : distance théorique

d_{exp} : distance expérimentale

Tableau V-3 : HPA/SiC-15

% Mo	d _{th} (Å)	d _{exp} Mo (Å)	d _{exp} Si (Å)
0,15	1,65	1,4	0,5
0,18	1,9	1,4	0,2
0,58	6,2	9,7	5
0,7	7,6	5	2
1,2	13	6	5
2,08	23	4	1,5
3,37	37,5	12	8
4,7	53	11,5	11
6,43	74	14	7
8,6	102	16	8
9,3	111	16	13

dth : distance théorique

dexp : distance expérimentale : distance chimique

Tableau V-4 : HPA/SiC-10

% Mo	d _{th} (Å)	d _{exp} Mo (Å)	d _{exp} Si (Å)
0,12	1,35	1	0,2
0,31	3,5	3,6	0,5
0,68	7,8	4	3
1,09	12,5	6,5	4
1,63	19	8	3,5
3,51	42	6,5	1
4,57	55	7,5	4
5,07	61	14,5	6
7,22	90	15,5	13
8,3	104	15,5	9
9,58	123	19	12

dth : distance théorique

dexp : distance expérimentale

Tableau V-5 : HPA/SiC-5

% Mo	d _{th} (Å)	d _{exp} Mo (Å)	d _{exp} Si (Å)
1,45	0,6	1	1,7
2,6	1,3	4,8	0,5
5,3	2,9	5,6	0,2
6,3	3	4,8	3
14,7	10,5	12	3,6
16,65	14	12,6	4,6
17	15	11	4,5
18,9	20	16	4
26	34	14	7
24	35	16	4

dth : distance théorique

dch : distance chimique

Tableau V-6 : HPA/SiO₂

Pour les faibles teneurs, nous constatons que l'épaisseur expérimentale, est proche de l'épaisseur théorique qui suit une variation linéaire en fonction de la teneur en hétéropolyacide, ceci montre que l' HPA se dépose à la surface du support, tout le molybdène est vu en XPS. Nous remarquons que rapidement "d expérimental", tout en continuant d'augmenter, devient très inférieure à la valeur attendue. En outre, nous constatons que pour des épaisseurs moyennes théoriques nettement supérieures à la profondeur d'analyse de l'appareil, le silicium est toujours détecté. Ce résultat, en accord avec les mesures réalisées en ISS (paragraphe II-3), montrent que l'hétéropolyacide ne se dépose pas sur le support en couches homogènes successives.

Dans un premier temps, l'HPA se place régulièrement sur la surface qu'il recouvre partiellement, dans un second temps, il se dépose sur lui même pour former des bloc d'épaisseur variable.

III-3- Calcul de la taille des blocs

A partir des expressions 3 et 4 nous pouvons déterminer une valeur de n correspondant au rapport d'intensité $I_{Mo} / I_{Mo\infty}$ expérimental et en déduire le taux de surface recouverte par l'hétéropolyacide. L'épaisseur d'un bloc étant égale à n fois la distance chimique, nous pouvons calculer la hauteur moyenne des pavés d'hétéropolyacides déposés à la surface du support. Les résultats de ces calculs sont présentés dans les tableaux (IV-7, 8, 9, 10).

Nous ne pouvons pas calculer " n " pour les plus faibles teneurs, une couche d'HPA ayant une épaisseur d'environ 10 Å, le modèle n'est pas applicable.

Nous vérifions que la somme des rapports d'intensités $\left(\frac{I_{Mo}}{I_{Mo\infty}} + \frac{I_{Si}}{I_{Si\infty}} \right)$ est proche de 1.

%Mo	$\left(\frac{I_{Mo}}{I_{Mo\infty}} + \frac{I_{Si}}{I_{Si\infty}} \right)$	d_{th}	n	τ en %	h en Å
0,12	1,01	1,35	-	-	-
0,31	1,14	3,5	-	-	-
0,68	0,99	7,8	3	33	23,5
1,09	1	12,5	2,3	32	39
1,63	1,13	19	2,6	38	50
3,51	1,06	42	3,3	50	83
4,57	1,08	55	2	30	184
5,07	1,18	61	1,9	50	123
7,22	1,02	90	1,9	51	174
8,3	1,11	104	2,2	53	198
9,58	1,08	123	1,7	59	209

τ : taux de surface couverte

h : hauteur des pavés

Tableau V-7 : HPA/SiC-5

%Mo	$\left(\frac{IMo}{IMo_{\infty}} + \frac{ISi}{ISi_{\infty}}\right)$	d_{th}	n	τ en %	h en Å
0,15	0,97	1,65	-	-	-
0,18	0,98	1,9	-	-	-
0,58	0,11	6,2	-	-	-
0,7	1,02	7,6	2	50	15
1,2	0,96	13	2,7	37	35
2,08	0,8	23	5,6	18	128
3,37	1,1	37,5	2,1	48	79
4,7	1,1	53	2,3	43	125
6,43	1,1	74	2,1	48	157
8,6	0,97	102	2,2	45	214
9,3	1,15	111	2,3	44	256

τ : taux de surface couverte

h : hauteur des pavés

Tableau V-8 : HPA/SiC-10

%Mo	$\left(\frac{IMo}{IMo_{\infty}} + \frac{ISi}{ISi_{\infty}}\right)$	d_{th}	n	τ en %	h en Å
0,2	0,94	1,4	-	-	-
0,36	0,81	2,4	-	-	-
0,8	0,99	5,6	-	-	-
0,9	0,92	6,5	4,7	21	30
1,35	1,02	9,5	2,9	34	27
2,3	1,14	16	2,7	37	43,2
3,5	1,06	25	3	45	75
6,8	1,1	50	1,9	53	95
7	1,22	52	1,8	54	94
9,3	0,99	71	2	50	142

τ : taux de surface couverte

h : hauteur des pavés

Tableau V-9 : HPA/SiC-15

%Mo	$\left(\frac{IM_0}{IM_{0_{\infty}}} + \frac{IS_1}{IS_{1_{\infty}}} \right)$	d _{ch}	n	τ en %	h en Å
1,45	0,97	0,6	-	-	-
2,6	1,03	1,3	-	-	-
5,3	1,07	2,8	-	-	-
6,3	0,96	2,9	-	-	-
14,7	0,16	10,4	5	20	52
16,65		13,74	2	50	27
17		14,7	6	17	88
18,9		19,8	4	25	79
26		34	5	20	170
24		35	5	20	175

τ : taux de surface couverte

h : hauteur des pavés

Tableau V-10 : HPA/SiO₂

Nous constatons que dans le cas du support SiC, la surface se recouvre d'abord au tiers, les pavés se forment, mais l'hétéropolyacide se dépose encore partiellement sur la surface pour finalement en recouvrir la moitié. Les pavés formés ont une hauteur moyenne maximale, de 200 Å. En ce qui concerne les échantillons déposés sur la silice de grande aire spécifique,

l'hétéropolyacide ne recouvre que 20 % de la surface, à ce taux de recouvrement, les blocs sont de même dimension que sur le carbure de silicium, si l'on déposait davantage d'acide, la hauteur des blocs continuerait d'augmenter.

Le tableau (IV-11), présente les taux de surface couverte, déterminés aussi bien en XPS qu'en ISS. Le taux de surface couverte, est déterminé en corrigeant les intensités par le facteur de section de diffusion, (8,671 pour Mo, et 3,128 pour Si), nous obtenons alors une quantité égale à K fois le nombre d'atomes en surface (K : facteur de rugosité de l'échantillon multiplié par des facteurs spécifiques au spectromètre). Le taux de surface couverte est donc égal au rapport de "l'intensité corrigée" du molybdène sur la somme des "intensités corrigées" du molybdène et du silicium.

%Mo (SiC)	τ ISS	τ SPX
0	0	0
0,68	11	33
1,02	21	32
1,63	43	38
2,48	30	-
3,51	39	50
5,07	40	50
7,22	46	51
8,3	46	53
9,58	54	59

τ : Taux de surface couverte, en %

Tableau V-11

Compte tenu du fait que nous avons négligé certains facteurs intervenant dans l'intensité des signaux en ISS, nous constatons que les valeurs du taux de surface couverte, calculées à partir des résultats ISS sont très proches de celles obtenues à partir des données XPS.

En conclusion nous pouvons dire que les techniques ISS et XPS montrent que l'hétéropolyacide recouvre partiellement la surface pour former des blocs de différentes épaisseurs, pour des teneurs d'environ 20% en masse d'hétéropolyacide par rapport à la masse de catalyseur (HPA/SiC) et 50%

(HPA/SiO₂), le coefficient qui relie la teneur en Mo et celle en molybdène est d'environ 2 (%HPA \approx 2 x %Mo) ; les blocs atteignent une hauteur moyenne de 150 à 250 Å. L'hétéropolyacide présente, dès les faibles teneurs, une forte interaction avec le support, lorsque la teneur augmente, l'interaction entre le support et les unités hétéropolyacides superficielles tend à diminuer, les mesures de potentiel de surface effectuées sur des échantillons dont la hauteur moyenne des blocs est d'environ 100 Å, montrent que le catalyseur est moins stable que ceux de faible teneur.

Il semble qu'un catalyseur supporté avec plus 10% en masse d'hétéropolyacide (HPA/SiC), 35% (HPA/SiO₂) se décompose facilement en surface au cours de la réaction, sous l'effet de la chaleur et des réactifs, l'interaction qui existe entre l'hétéropolyacide et le support étant forte lorsque les blocs ont une épaisseur moindre, le catalyseur restera actif, sans se décomposer davantage.

BIBLIOGRAPHIE du CHAPITRE V

- 1) J. Mendialdua, Y. Barbaux, L. Gengembre, J.P. Bonnelle, B. Grzybowska, M. Gasior, Bull. of the pollish Academy of Sciences Chemistry, 35 (5-6), 1987, 214.
- 2) J. Mendialdua, Thèse d'Etat, USTL Flandres Artois, 1983.

CONCLUSION

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de notre travail portait sur la caractérisation de catalyseurs hétéropolyoxométalates massiques et supportés.

- Une étude bibliographique nous a permis de dégager les caractéristiques des hétéropolyoxométalates, intervenant dans la catalyse.

* L'eau joue un rôle très important, elle est responsable de l'arrangement des unités Keggin dans la structure. Elle échange de façon très rapide les ions oxygène et les protons des hétéropolyacides.

La désorption de l'eau d'acidité conduit, soit à un composé dans lequel les unités Keggin sont reliées par un nouveau pont oxygène pour former un anhydride, soit à la formation de lacunes anioniques.

* Les catalyseurs hétéropolyoxométalates se caractérisent par l'existence de fonctions acides et redox interdépendantes, qui interviennent toutes deux dans le processus catalytique.

* Les hétéropolyoxométalates sont des composés instables, leur décomposition à relativement basse température peut être due à la formation de lacunes anioniques lors de la déshydratation, et à la réduction du composé au cours de la catalyse.

- Une possibilité d'amélioration de la stabilité consiste à neutraliser partiellement les fonctions acides du catalyseur.

* Une étude, par mesures du potentiel de surface, de l'état de surface des catalyseurs massiques montre que les acides et les sels massiques se décomposent à une température proche de celle de la catalyse, le phénomène se produit moins rapidement sur les sels de sodium.

* Les résultats obtenus par XPS indiquent que la catalyse s'effectue sur un composé ayant une grande conductivité électronique, le départ de l'eau d'acidité provoque la formation de lacunes qui facilite la migration des porteurs de charges

* La réaction catalytique s'effectue sur un composé modifié ; le molybdène se trouve dans un environnement moins bien défini en raison de la réduction du catalyseur, d'une part, et de la formation de lacunes anioniques, d'autre part.

- Une autre possibilité pour augmenter la stabilité des hétéropolyoxométalates, consiste à les supporter sur un composé à base de silice et carbure de silicium.

Il existe une interaction forte entre le support et la phase déposée ; afin de mieux la comprendre, nous avons aussi utilisé des supports plus simples : la silice et le carbure de silicium.

* L'étude des différents supports a montré que le carbure de silicium s'oxyde superficiellement pour former une couche de silice.

L'écart énergétique entre les pics des doublets Si_{2p} et C_{1s} est plus important dans le cas du mélange SiC-SiO_2 , ceci peut s'expliquer par la formation d'une espèce oxycarbure, qui apparaît lors de la fabrication du carbure de silicium ou par l'existence d'un effet de charge traduisant une augmentation de la conductivité des espèces carburées du mélange SiC-SiO_2 .

* Les mesures de potentiel de surface sur les catalyseurs supportés montrent une augmentation de la stabilité pour des faibles teneurs en hétéropolyacides

* L'XPS met en évidence une interaction entre la phase active et le support par le biais d'un échange électronique entre le catalyseur et le support.

- Une étude ISS associée à l'XPS, montre que l'hétéropolyacide se dépose sur le support en recouvrant partiellement la surface pour former des blocs d'épaisseur variable.

- Il semble que le meilleur support soit le carbure de silicium, cependant la silice utilisée dans ce travail, possède une grande aire spécifique. Il serait nécessaire de refaire l'étude avec une silice dont les caractéristiques physiques seraient plus proches de celles des SiC.

Sur les carbures de silicium, la surface est recouverte à 50% mais lorsque les pavés atteignent une épaisseur d'environ 100 Å, l'interaction du support avec la surface diminue considérablement, affectant la stabilité du catalyseur.

- Le problème de la stabilité de l'hétéropolyacide $H_4PMo_{11}VO_{40}$ ne peut être résolu uniquement par le choix d'un bon support.

ANNEXES

ANNEXE I

LA SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X (XPS)

I- Principe

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X consiste à mesurer l'énergie cinétique des photoélectrons émis par un matériau irradié par un faisceau de rayons X monoénergétiques. Le principe de conservation de l'énergie permet d'établir la relation entre l'énergie cinétique du photoélectron (E_c) et l'énergie de liaison du niveau dont il provient (E_l) qui s'écrit en première approximation :

$$E_{c_i} = h\nu - E_{l_i}$$

(1)

E_{c_i} : énergie cinétique des électrons provenant du niveau i d'un élément donné

$h\nu$: énergie d'un photon X incident

E_{l_i} : énergie de liaison du niveau électronique i de l'élément considéré.

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.

II- Analyse XPS

II-1- Analyse qualitative

La relation (1) montre qu'il est possible d'exciter tous les électrons dont l'énergie de liaison est inférieure à $h\nu$ (seuil photo-électrique). En utilisant des photons X d'énergie suffisante ($K\alpha_{Al} = 1486,6$ eV), on peut atteindre, outre les électrons de valence, certains niveaux électroniques de coeur dont les valeurs sont caractéristiques d'un élément donné. La XPS permet donc l'analyse de tous les éléments (sauf H et He).

Les raie observées sur un spectre photo-électrique peuvent avoir une origine différente, (processus Auger).

On observe des pics principaux correspondant à des électrons issus des niveaux énergétiques de tous les éléments constituant l'échantillon. Ces pics peuvent être des singulets "vrais" ou multiplets non résolus (O_{1s} , C_{1s}) ou doublets parfois accompagnés de pics satellites situés vers les basses énergies cinétiques par rapport au pic principal.

Il existe également des pics issus du processus Auger ayant une énergie cinétique indépendante de l'énergie excitatrice. Enfin, chaque pic intense est accompagné d'un bruit de fond continu croissant représentant les électrons ayant perdu une partie de leur énergie cinétique dans des chocs inélastiques lors de la traversée du solide.

II-2- Déplacement chimique

La spectroscopie SPX permet de préciser le degré d'oxydation et dans une certaine mesure, l'environnement chimique immédiat des éléments, par l'influence de ces paramètres sur les énergie de liaison des niveaux électroniques des atomes. En effet, il en résulte des déplacements de quelques électrons volts pour la mesure des énergies de liaison. Il est donc possible de distinguer, par exemple, le métal de son oxyde. L'identification se fait

en comparant les énergies de liaison de l'électron d'un niveau d'un élément avec celles du même niveau du même élément contenu dans un matériau de référence.

II-3- Détermination de l'énergie de liaison

La relation (1), reliant l'énergie cinétique et l'énergie de liaison, doit être complétée par la fonction d'extraction du spectromètre Φ_{sp} :

$$E_c = h\nu - E_l - \Phi_{sp}$$

Cette fonction Φ_{sp} peut être déterminée, à priori, avec un étalon convenable. Cependant, le phénomène d'effet de charge peu reproductible rend difficile cette détermination pour les matériaux isolants ou semi-conducteurs. En effet, le processus de photo-éjection 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 positif qui ralentit les photoélectrons et par conséquent déplacent les pics vers les plus faibles énergies cinétiques.

Cette difficulté est résolue en utilisant un élément de référence, interne à l'échantillon, subissant le même effet de charge. Dans la plupart des cas et dans la mesure où l'échantillon ne contient pas lui-même du carbone, nous utilisons comme référence le carbone de contamination : pic C_{1s} à 285 eV.

Nous pouvons ainsi calculer l'énergie de liaison d'un élément A du solide : $E_{l(A)}$ à partir des énergies cinétiques mesurées pour le niveau considéré de A : $E_{c(A)}$ et pour le niveau C_{1s} : $E_{c(C_{1s})}$; nous obtenons la relation suivante :

$$E_{l(A)} = E_{c(C_{1s})} + 285 - E_{c(A)}$$

II-4- Intensité - Analyse semi-quantitative

L'intensité d'un signal SPX dépend non seulement de la concentration d'un élément déterminé, mais aussi d'un certain nombre de paramètres expérimentaux et instrumentaux, il s'écrit :

$$I = F.N.\sigma.\lambda.T.\left(1 - e^{\left(\frac{-Z}{\lambda \sin \theta}\right)}\right)$$

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 profondeur d'échappement du photoélectron

T : facteur de transmission du spectromètre

Z : profondeur analysée

θ : angle d'émission de photoélectrons par rapport à la surface de l'échantillon

Pour un matériau d'épaisseur infinie, la relation devient :

$$I_{\infty} = F.\sigma.N.T.\lambda$$

(2)

et permet de déterminer la concentration d'un élément à partir de l'intensité du pic de l'un de ses niveaux électroniques. Cependant, il est difficile d'évaluer les facteurs T et F dans l'absolu, néanmoins, F est supposé constant dans toute la matière. On se sert donc de rapports d'intensité entre les réponses de deux niveaux de deux éléments A et B du matériau qui permettront d'évaluer des migrations d'espèces ou des modifications de structure à la surface des échantillons.

D'après la formule (2), le rapport d'intensité pour le niveau i de l'élément A et i de l'élément B s'écrit :

$$\frac{I_{Ai}}{I_{Bj}} = \frac{n_A}{n_B} \cdot \frac{\sigma_{Ai}}{\sigma_{Bj}} \cdot \frac{T_{Ai}}{T_{Bj}} \cdot \frac{\lambda_{Ai}}{\lambda_{Bj}} \cdot \frac{F}{F}$$

(3)

Dans les conditions courantes de fonctionnement du spectromètre, T est proportionnel à l'énergie cinétique ($T = a E_c$) et λ dépend de E_c selon une relation empirique de la forme :

$$\lambda = b E_c^\alpha \text{ avec } 0,5 < \alpha < 0,8$$

La relation (3) devient alors :

$$\frac{I_{Ai}}{I_{Bj}} = \frac{n_A}{n_B} \cdot \frac{\sigma_{Ai}}{\sigma_{Bj}} \cdot \left(\frac{E_{cA}}{E_{cB}} \right)^{1+\alpha}$$

Pour les valeurs des sections efficaces dépendant de l'énergie d'extraction et du niveau électronique, on utilise généralement les calculs théoriques de SCOFIELD (1).

III- Appareillage

Les échantillons massiques ont été étudiés avec un spectromètre du type "LEYBOLD-HERAUS" LHS 10, les échantillons supportés ont été étudiés avec un spectromètre du type KRATOS AEI ES 200 B, pour ces deux appareils les principales composantes sont (figure 1) :

III-1- La source

La source de rayons X excitatrice utilisée est la raie $K\alpha_{1,2}$ de l'aluminium d'énergie égale à 1486,6 eV. L'appareil ne disposant pas de

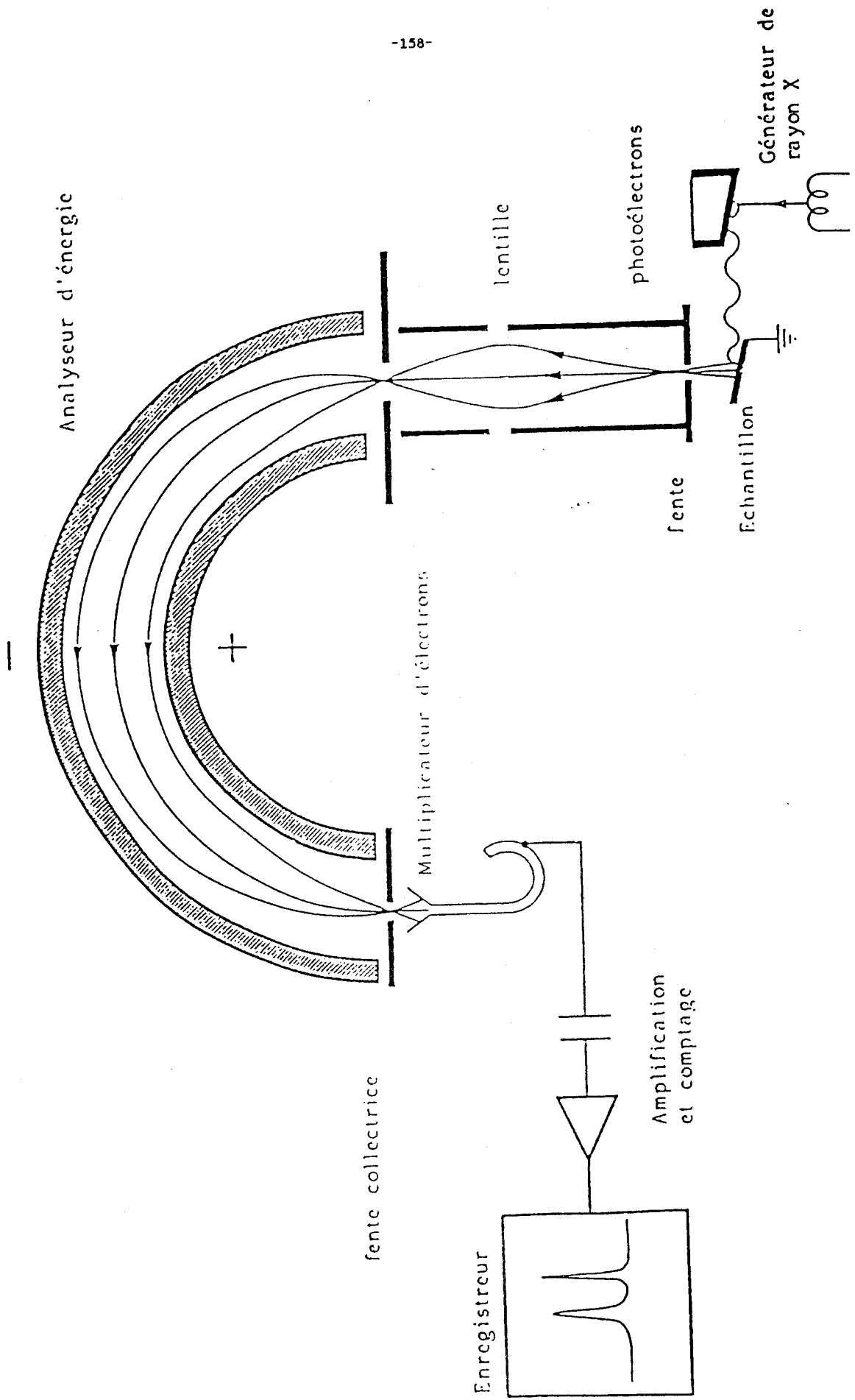


Figure I-1 : Schéma d'un spectromètre de photoélectrons.

monochromateur, la largeur à mi-hauteur de la raie excitatrice est de 0,8 eV. La puissance fournie au canon de rayons X est de 300 watts et l'angle d'émission des photoélectrons par rapport à la surface de l'échantillon est de 45° pour le KRATOS ET 90° pour le LEYBOLD

III-2- L'analyseur

L'analyseur est de type dispersif électrostatique hémisphérique. Il est constitué de deux demi-sphères concentriques entre lesquelles est appliquée une différence de potentiel V. Seuls les électrons possédant une énergie cinétique correspondant à cette tension seront focalisés sur la fente de sortie du spectromètre.

III-3- La détection et l'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. Nous disposons de deux modes d'enregistrement :

- mode analogique : enregistrement sur une table traçante X-Y. Nous utilisons ce mode lorsqu'il s'agit d'espèces d'intensités relativement bonnes et de spectres bien résolus, et aussi pour visualiser rapidement la composition chimique d'un matériau.

- mode numérique : enregistrement avec microprocesseur. Nous utilisons ce second mode quand les signaux doivent être traités numériquement (accumulation, lissage, décomposition ...). Chaque zone d'énergie, caractéristique du matériau, est balayée l'une après l'autre et stockée en mémoire et est ensuite reproduite sur une table traçante en fin d'acquisition.

III-4- Le vide

Un vide poussé est nécessaire pour éviter la perte d'énergie des

photoélectrons par choc et leur capture par le milieu gazeux ambiant. Celui-ci est de l'ordre de 10^{-8} torr dans la chambre d'analyse de l'appareil.

III-5- Traitement des échantillons

Les échantillons ne subissent aucun traitement particulier, seuls un acide et un sel massiques ont été étudiés au cours d'un chauffage in-situ, cette étude ne pouvait se faire que sur le LEYBOLD.

III-6- Mise en oeuvre de l'échantillon

Les échantillons étudiés se présentent sous forme de poudre, la méthode utilisée pour les disposer sur le porte-échantillon consiste à presser la poudre sur un support en cuivre recouvert d'un métal mou tel que l'indium.

ANNEXE II

LA SPECTROSCOPIE D'IONS LENTS RETRODIFFUSES

I- Principe

La spectroscopie d'ions lents rétrodiffusés (SILR ou ISS : Ion Scattering Spectroscopy) fait partie d'un ensemble de techniques d'analyse des matériaux exploitant les conséquences du bombardement de ceux-ci par un faisceau d'ions. La figure (II-1) illustre un certain nombre de ces conséquences.

Une partie de ces 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). Les techniques principales qui en résultent sont les spectroscopies d'ions diffusés de faible énergie (ISS, SILR ou LEIS : Low Energy Ion Scattering de 100 à 2000 eV), de moyenne énergie (MEIS de 10 à 100 KeV), de haute énergie (HEIS ou RBS : Rutherford Backscattering, 1 à 3 MeV).

L'autre partie, des ions incidents, pénètre dans le matériau et s'y implante, ou provoque l'éjection de particules de la surface et a pour conséquence l'érosion de la couche de surface du matériau, et des modifications de composition et de structure etc... Le processus d'érosion est utilisé en complément de nombreuses techniques d'analyse de surface (SPX ou XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy, AES : Auger Electron Spectroscopy, SIMS : Secondary Mass Spectroscopy, et ISS) dans le but de sonder le matériau en profondeur.

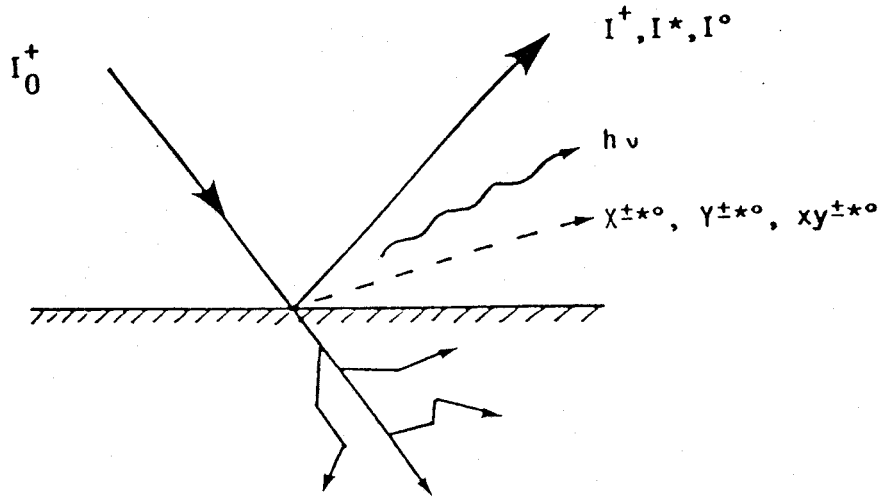
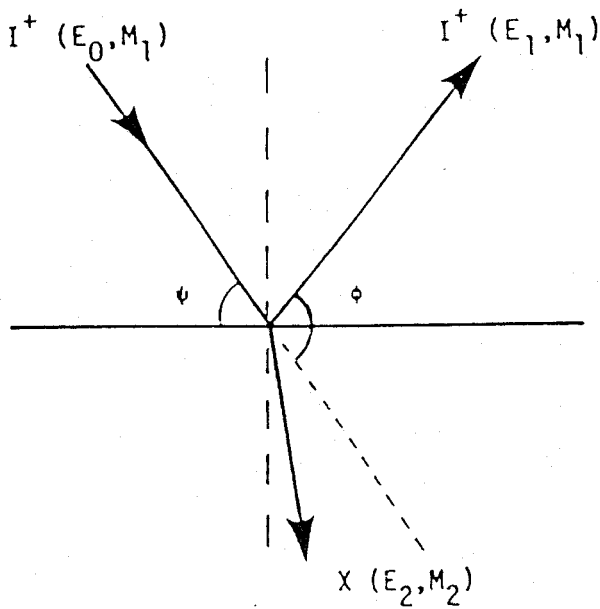


Figure II-1 : Schéma illustrant les conséquences de l'impact d'un faisceau incident d'ions I_0^+ sur un matériau XY.



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

X : élément cible de masse M_2 , d'énergie de recul E_2

Φ : angle de diffusion

ψ : angle d'incidence

Figure II-2 : Schéma d'une collision entre I^+ et X dans le repère du laboratoire.

La spectroscopie d'ions lents rétrodiffusés utilise des ions ayant une 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 par conséquent pénètre peu dans le matériau cible. De plus, les échanges électroniques peuvent intervenir et neutraliser l'ion incident. Ces deux conséquences contribuent à faire de l'ISS une technique de surface (nous entendons ici par surface, la dernière couche atomique). Cette spécificité à la surface ne fut démontrée qu'en 1967 par SMITH (2), 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.

II- La rétrodiffusion

La rétrodiffusion résulte de la collision entre un ion incident I^+ d'énergie E_0 et un élément cible X du matériau cible. Lors du choc, la particule incidente est déviée de sa trajectoire d'un angle de diffusion ϕ et perd une quantité d'énergie E_2 , transmise à l'élément cible, figure (II-2). L'énergie de l'ion diffusé est alors dans le cas d'une collision binaire élastique :

$$E_1 = E_0 - E_2$$

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

II-1 Analyse qualitative

L'énergie finale de l'ion (E_1) peut être calculée en considérant la collision élastique entre deux particules d'une manière classique. Il suffit d'appliquer les lois de la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement. Dans le repère du laboratoire, figure (II-2), celle-ci s'écrit :

$$E_1 = E_0 \cdot \left(\frac{1}{1 + A^2} \right) \cdot \left(\cos \Phi + (A^2 - \sin^2 \Phi)^{\frac{1}{2}} \right)^2 \quad (2)$$

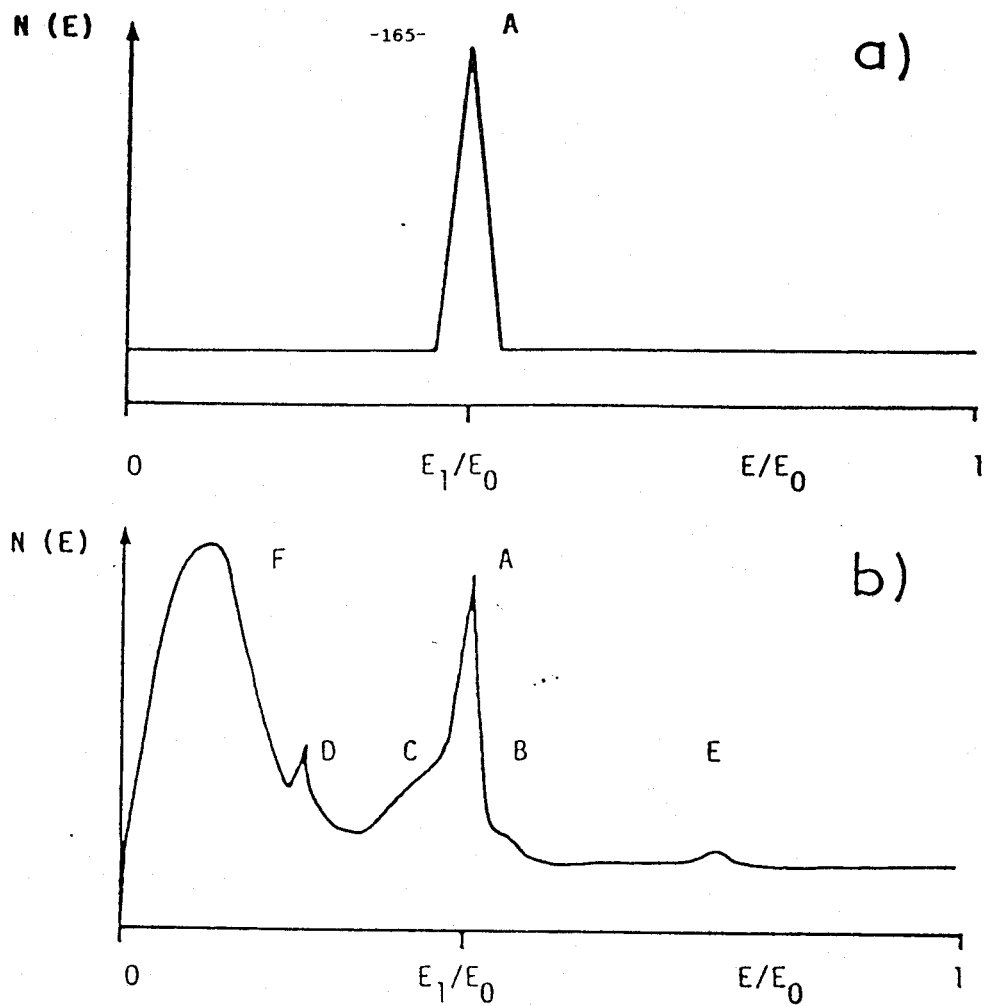
avec :

$$A = \frac{M_2}{M_1} \quad ; \quad A > 1$$

Chaque élément de masse M_2 peut ainsi être détecté et identifié lorsque la masse M_1 de l'ion incident lui est inférieure. Le facteur cinématique, $\frac{E_1}{E_0}$ variant de 0 à 1, est particulier à chaque élément et n'est fonction que de l'angle de diffusion et de M_1 . La table des facteurs cinématiques des éléments pour l'ion ${}^4\text{He}^+$ et $\Phi = 120^\circ$ est reportée à la fin de cette annexe.

La figure (II-3-a) représente le cas idéal d'un spectre de rétrodiffusion du matériau M_2 , montrant le pic (A) de la collision binaire élastique. En changeant d'ion (donc de masse M_1), on déplace le pic A. La figure (II-4) illustre ce déplacement et montre que l'augmentation de la masse de l'ion incident conduit à une plus grande résolution en masse des éléments lourds, mais on perd la possibilité de détecter un certain nombre d'éléments légers. La position du pic A dépend également de l'angle de diffusion utilisé. La figure (II-5) illustre l'effet du changement de cet angle sur la résolution en masse ; il nous faut noter que la diffusion se fait dans l'espace et que l'angle de diffusion est défini par la position du détecteur par rapport à la source d'ions. La figure (II-5) montre que la résolution en masse augmente lorsque l'angle de diffusion augmente.

La figure (II-3-b) représente le spectre de rétrodiffusion réellement obtenu pour le matériau M_2 . Le pic A de la collision binaire élastique est accompagné d'un certain nombre de composantes. Le pic B est dû à une collision multiple élastique dont un schéma est reproduit, figure (II-6). Ce type de collision apparaît essentiellement pour des angles d'incidence ϕ faible. L'épaule C représente les ions ayant subi une collision binaire, ou multiple inélastique. Cet épaulement est très sensible à



- A - pic binaire élastique
- B - pic de double diffusion
- C - épaulement inélastique
- D - impureté de l'échantillon
- E - impureté du faisceau incident
- F - pic d'ions secondaires positifs

Figure II-3 : Spectre d'ions lents rétrodiffusés d'un matériau X, a) cas idéal, b) cas réel ; d'après (8).

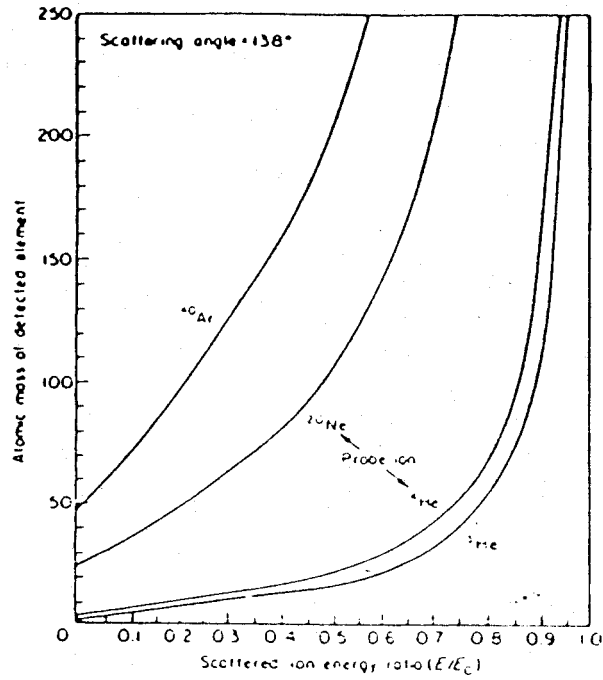


Figure II-4 : Variation du facteur cinématique en fonction de la masse de l'élément détecté pour différents ions incidents ; d'après (8).

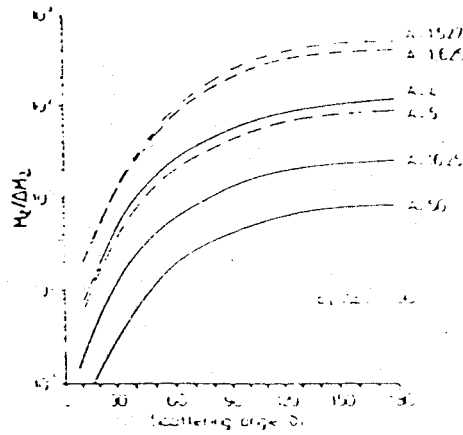


Figure II-5 : Variation de la résolution en masse ($M_2/\Delta M_2$) en fonction de l'angle de diffusion ($\theta_1 = \Phi$) dans le repère du laboratoire. ($A = M_2/M_1$) ; d'après (9).

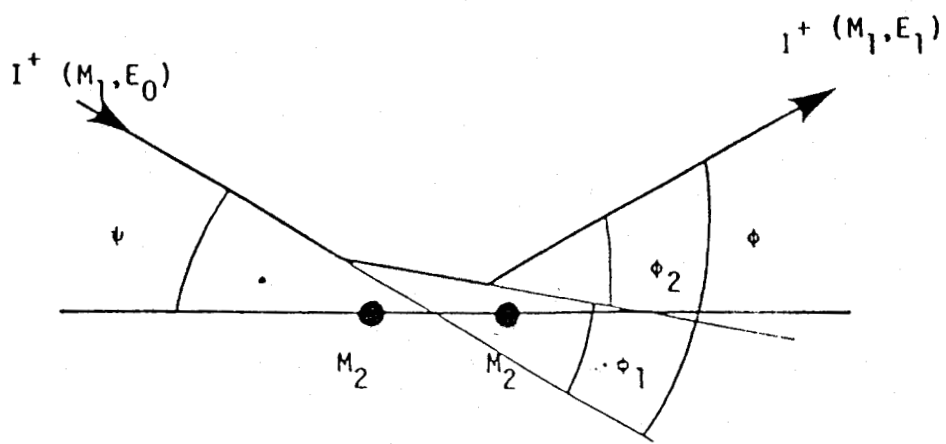


Figure II-6 : Schéma d'une double collision binaire élastique.

l'énergie de l'ion incident et augmente avec celle-ci (ceci est lié à la probabilité de neutralisation de ces ions). Le bilan énergétique s'écrit dans ce cas :

$$E_0 = E_1 + E_2 + Q$$

(3)

avec Q pertes d'énergie inélastique par extraction électronique. Celles-ci varient essentiellement de l'énergie, de l'ion, de l'élément cible etc ... et provoquent l'élargissement des pics. Dans certains cas, des pertes d'énergie discrète peuvent intervenir. On observe alors un pic principal décalé par rapport à sa position théorique ou des pics doubles, l'un purement binaire élastique, l'autre ayant subi une perte discrète d'une certaine énergie (3, 4).

Les pics D et E de la figure (II-3b) sont dus à des impuretés, soit du matériau, soit du faisceau incident ; le pic F est dû aux ions positifs arrachés au matériau. La présence de ce pic peut être réduite en bombardant l'échantillon avec un flux d'électrons lents qui neutralise en partie les ions secondaires positifs, de faible énergie, sans perturber le phénomène d'érosion ni la rétrodiffusion des ions de gaz rare. Néanmoins, la présence du pic F limite les possibilités de détection des éléments légers.

II-2- Analyse quantitative

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

$$I_X^+ = I_0^+ \cdot \frac{d_{\sigma X}}{d_{\Omega}} \cdot N_X \cdot P^+ \cdot R \cdot \Delta\Omega \cdot T$$

(4)

avec :

$\frac{d_{\sigma X}}{d_{\Omega}}$: section différentielle de diffusion de l'élément X pour l'énergie E_0 et l'angle ϕ

$\Delta\Omega$: angle solide de collection des ions de l'analyseur

T : facteur de transmission du spectromètre

P^+ : Probabilité pour qu'un ion incident échappe à la neutralisation

N_X : densité d'éléments X détectés dans les conditions données.

R : facteur de rugosité

II-3- Analyse de surface

II-3-1-Section efficace différentielle de diffusion

La connaissance du potentiel V_R d'interaction entre un ion incident et un atome permet de calculer une section efficace différentielle,

$$\frac{d_{\sigma X}}{d_{\Omega}} :$$

, qui représente la probabilité pour qu'un ion soit neutralisé par un atome sous un angle ϕ ; elle peut être calculée à partir de l'approximation de Moliere de la fonction d'écran de Thomas-Fermi.

II-3-2- Probabilité de survie

Un ion de faible énergie interagit fortement avec le nuage électronique

de l'élément ou/et du solide cible. Au cours de la collision, des pertes d'énergie et même un échange, entre le solide et l'ion peuvent avoir lieu. Ce dernier cas conduit à la neutralisation de l'ion dans un état fondamental ou excité qui sera rétrodiffusé mais non détecté (processus s'appliquant aussi aux ions secondaires arrachés au matériau). Une zone de neutralisation englobant le solide et une couche de surface peut alors être définie, figure (II-7). La probabilité pour qu'un ion incident ne soit pas neutralisé est toujours faible et généralement inférieure à 10^{-2} .

Les processus les plus souvent invoqués sont la neutralisation de type Auger et la neutralisation (ou ionisation) par résonance (5). Ces phénomènes sont illustrés dans un diagramme d'énergie, figure (II-8)

La nature globale du processus de neutralisation est complexe car fonction de nombreux paramètres tels que la nature de l'ion, des éléments cibles, du matériau cible, de l'énergie etc... Cependant, le processus de neutralisation de type Auger est bien souvent le principal phénomène.

II-3-3- Effet géométrique d'écran

Chaque élément cible constitue un obstacle à la pénétration d'ions incidents. Il existe donc derrière chacun d'eux, une zone appelée cône d'ombrage, définie par l'enveloppe des trajectoires des ions diffusés. Tout élément se trouvant dans ce cône n'est pas vu par le faisceau incident.

Dans le cas d'un solide, on peut en réalité, définir deux types de cône :

- le cône d'ombrage précédemment décrit, et le cône de blocage résultant du masquage des ions rétrodiffusés d'un élément intérieur au solide vis à vis de l'analyseur. Il est donc plus difficile de détecter des ions provenant de l'intérieur du solide que de la surface. Plus l'énergie de l'ion incident est élevée, plus les cônes sont petits et donc un plus grand nombre d'ions provenant des couches internes du solide sont détectés.

Il est difficile de séparer la contribution de l'effet géométrique d'écran, de l'effet de la probabilité de neutralisation que l'on regroupe sous le terme "effet global d'écran" ou "shielding effect" (4).

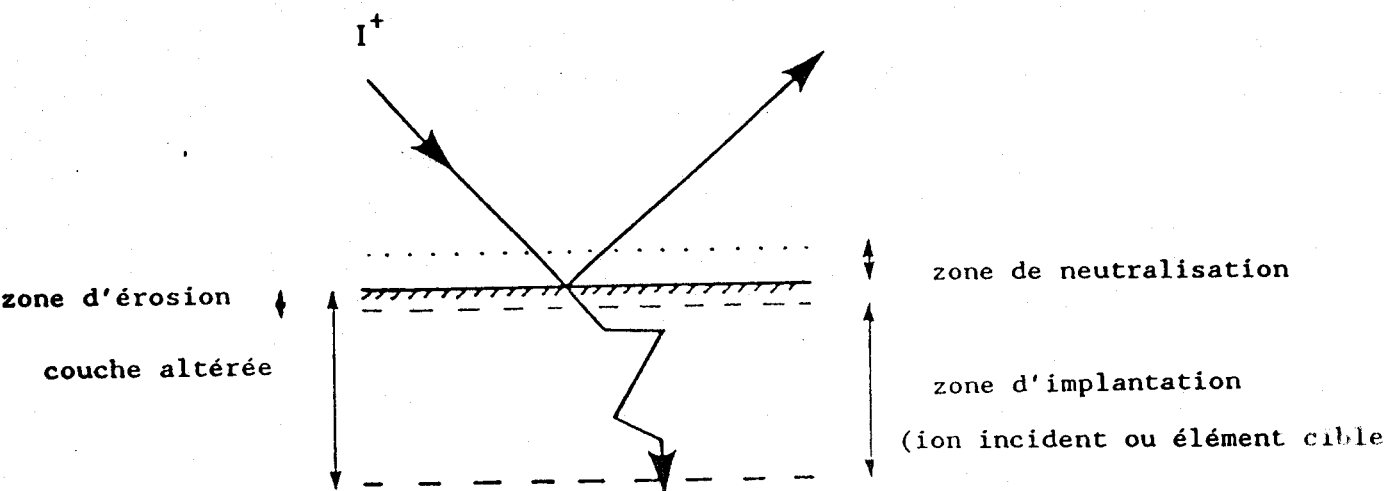


Figure II-7 : Définition des différentes zones d'un matériau.

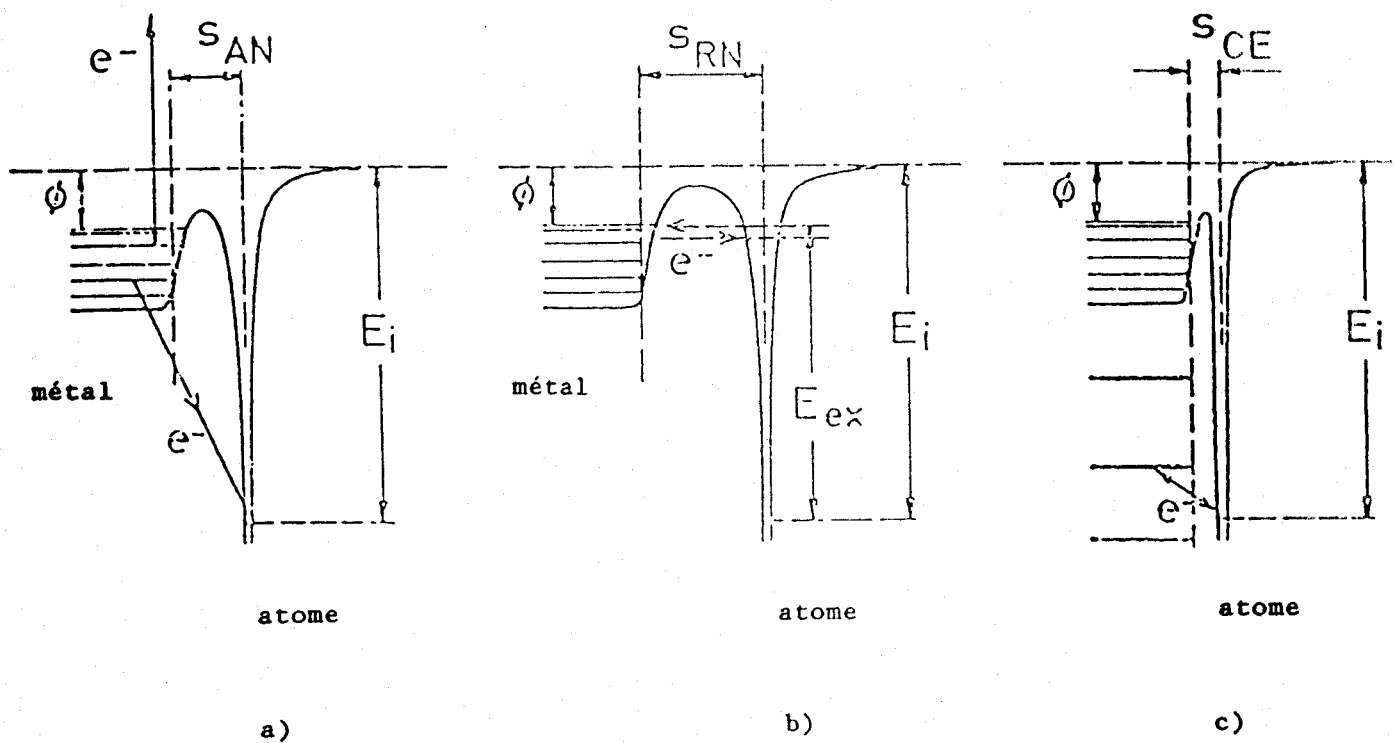


Figure II-8 : Schéma des différents processus de neutralisation se produisant à la surface d'un métal pour des ions de gaz rares, a) Neutralisation Auger (AN), b) Neutralisation par résonance (RN), c) Echange de charge en quasi résonance (CE).

III- Appareillage

Le spectromètre utilisé est de type Leybold Heraeus LHS 10, il dispose à la fois de l'XPS et de l'ISS. Le canon fournit un flux d'ions monoénergétiques, fonction de l'énergie, modulable par l'intensité fournie au filament (de 0,01 à 10 mA) et fonction de la nature de l'ion.

Le faisceau d'ions a un diamètre moyen de 1 mm, et peut être balayé en X et Y sur ± 5 mm.

L'angle de diffusion Φ est fixe (120°). l'angle d'incidence, est de 60° .

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

L'analyseur est utilisé en mode $\Delta E/E = \text{constante}$, avec un facteur de retard $B = 3$. Les différents paramètres expérimentaux peuvent être choisis, leurs influences sont rappelées dans le tableau (II-1).

IV- Analyse par ISS

IV-1- Analyse qualitative

L'identification des éléments présents à la surface du solide se fait par la mesure du facteur cinématique $\frac{E}{E_0}$ que l'on compare aux valeurs théoriques (présentées à la fin de cette annexe. Sur la figure (II-9), sont reportés les spectres d'un échantillon hétéropolyacide déposé sur silice, pris à trois énergies différentes : 500, 1000 et 2000 eV, en utilisant l'ion incident $^4\text{He}^+$. On peut y observer que les valeurs de $\frac{E}{E_0}$ mesurées sont légèrement différentes des valeurs théoriques et varient en fonction de l'énergie. Ceci est probablement dû à une contribution inélastique lors de la collision.

L'ion incident $^4\text{He}^+$ permet la détection de tous les éléments (sauf l'hydrogène) mais avec une mauvaise résolution des éléments lourds ; cependant, cet ion est aussi le moins destructif (masse faible) bien que très pénétrant.

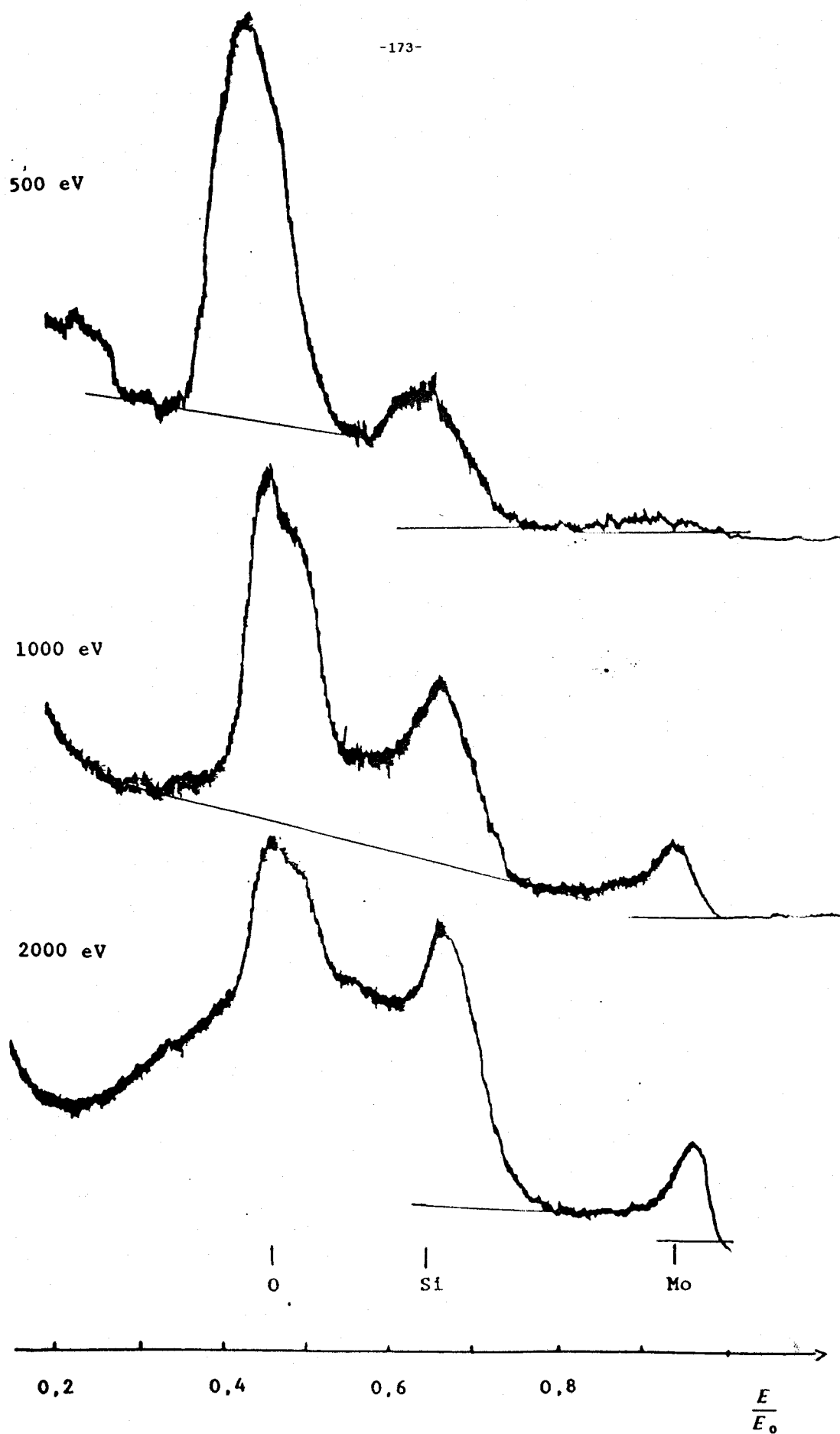


Figure II-9 : Spectres d'ions lents rétrodiffusés d'un hétéropolyacide déposé sur silice, à différentes énergies.

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

Tableau II-1 : Tableau récapitulatif des paramètres instrumentaux et de leurs influences sur les variables intervenant en ISS.
(0 = oui, N = non)

IV-2- Analyse quantitative

La formule (4) permet théoriquement, de calculer la concentration en surface d'une espèce A. L'obstacle à l'utilisation de cette formule réside dans la méconnaissance de certaines grandeurs (N_X , P^+) et des facteurs instrumentaux I_0^+ et T dans la mesure où les sections de diffusion sont connues dans les conditions utilisées.

IV-2-1- Rapports d'intensités

Les facteurs instrumentaux pourront être éliminés en utilisant le rapport des intensités.

Dans le cas des matériaux multi-éléments, les rapports d'intensités peuvent s'écrire de différentes manières ; pour un substrat S recouvert d'un élément A, nous aurons d'après la formule (4) :

$$\frac{I_A}{I_S} = K \cdot \frac{\sigma_A P_A N_A T_A}{\sigma_S P_S (N_S - \alpha_A \Sigma_A N_A) T_S} \quad (5)$$

α_A représente l'effet d'écran de A sur S, il est fonction de l'énergie. Sur une série d'échantillons, avec une énergie E_0 constante, la variation de $\frac{I_A}{I_S}$ représentera la variation de $\frac{N_A}{N_S - \alpha_A \Sigma_A N_A}$, avec $\alpha_A \Sigma_A = \text{constante}$.

IV-2-2- Mesure des intensités

Les mesures d'intensité sont faites en mesurant les hauteurs de pics définies sur la figure (II-9). La ligne de base réelle est difficile à déterminer, particulièrement à haute énergie car l'épaulement dû aux collisions inélastiques déforment sensiblement les pics. La ligne de base est également influencée par le pic d'ions secondaires dont l'intensité dépend, entre autre, de la contamination et du flux d'électrons neutralisant.

IV-3- Procédure expérimentale d'analyse

IV-3-1- Mise en oeuvre de l'échantillon

L'échantillon est mis en oeuvre de la même manière qu'en SPX. Il convient de procéder avec le plus grand soin car la technique est beaucoup plus sensible aux contaminations de la surface que l'XPS.

L'échantillon, une fois introduit dans la chambre d'analyse, est également bombardé par un flux d'électrons lents (25 μ A, 400 eV) ayant pour but de neutraliser les ions secondaires.

IV-3-2- Conditions d'analyse de surface

L'analyse est effectuée sous un vide poussé (environ 10^{-9}), avec un faisceau d'ions incident $^4\text{He}^+$. pour un même échantillon, des spectres sont pris, successivement, à 500, 1000, et 2000 eV.

L'aire balayée est de 14 mm².

Le courant de filament est de 1 mA.

ANNEXE III

LA TECHNIQUE DE POTENTIEL DE SURFACE (P.D.S)

I- Rappels théoriques

I-1- Travail d'extraction électronique

Selon la thermodynamique, le travail d'extraction électronique Φ est donné par la différence de potentiel électrochimique entre l'intérieur d'une phase et un point extérieur au voisinage de la surface :

$$\Phi = - eV_0 - \bar{\mu}$$

e : représente la charge de l'électron.

V_0 : le potentiel électrostatique au voisinage de la surface à l'extérieur de la phase.

$\bar{\mu}$: le potentiel électrochimique des électrons à l'intérieur de la phase.

I-2- Potentiel de Volta

Considérons le système suivant en équilibre thermodynamique : un condensateur dont les plaques de matières différentes sont reliées entre elles. $\bar{\mu}_1$ et $\bar{\mu}_2$ étant les potentiels électrochimiques des armatures, la

condition d'équilibre thermodynamique s'écrit $\bar{\mu}_1 = \bar{\mu}_2$.

Si Φ_1 et Φ_2 sont respectivement les travaux d'extraction entre les deux armatures, on a :

$$\Phi_1 - \Phi_2 = - e(V_{e1} - V_{e2})$$

Lorsque les travaux d'extraction des surfaces en regard sont différents, les potentiels électrostatiques, hors des solides, au voisinage des surfaces sont différents. Le condensateur est donc chargé sous la différence de potentiel $V_{e1} - V_{e2}$ appelée différence de potentiel de Volta.

I-3- Potentiel de surface

Le potentiel électrochimique à l'intérieur d'une phase est défini par

$$\bar{\mu} = \mu - eV_i$$

μ représentant le potentiel chimique interne des électrons et μ_i le potentiel électrique interne calculé à partir du potentiel ponctuel dans la phase et supposé constant dans la région considérée.

Le travail d'extraction est alors donné par la relation :

$$\Phi = - e(V_e - V_i) - \mu$$

La différence $V_e - V_i$ est appelée potentiel de surface.

Le travail d'extraction dépend donc de deux paramètres : le potentiel chimique interne μ , propriété massique, ne dépendant pas de la surface, et le potentiel de surface : $V_s = V_e - V_i$ représentant la barrière de potentiel que doit surmonter l'électron franchissant la frontière de phases.

II- Causes des variations du potentiel de Volta

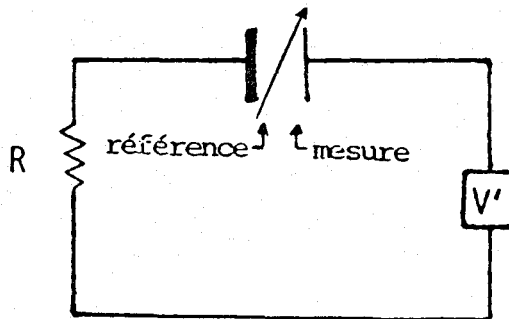
Pour ce qui a trait aux propriétés d'adsorption, la théorie électronique des semi-conducteurs nous montre que toute modification de la répartition des charges à la surface, amène une variation du potentiel de surface. Les mécanismes de la catalyse hétérogène mettent souvent en jeu les étapes suivantes :

- adsorption d'espèces chargées positivement ou négativement
- diffusion des défauts de l'intérieur vers la surface ou inversement.

Ces deux phénomènes se traduisent donc par une variation du potentiel de Volta.

III- Description de la méthode de kelvin

Le principe est le suivant : on intercale entre les deux solides, dont on veut mesurer le potentiel de Volta, une force électromotrice V' suivant le schéma :



Le condensateur dont les armatures sont les deux solides a comme charge :

$$Q = C(V + V')$$

Lorsque l'électrode de référence vibre, la capacité C varie périodiquement ainsi que la charge, produisant un courant alternatif sinusoïdal

déecté aux bornes de R. En pratique, V' est une force électromotrice qui s'ajuste automatiquement grâce à un système d'asservissement jusqu'à annulation du signal détecté aux bornes de R. La charge est alors nulle et $V + V' = 0$.

Ce procédé permet l'enregistrement en continu des variations du potentiel de surface.

IV- Description de l'appareil

IV-1- La cellule

La cellule est en acier inoxydable et est constituée de deux parties, figure (III-1) :

- Un plateau sous lequel sont soudées trois brides. La bride A reçoit le support de l'électrode vibrante. Sur la bride B sont soudées d'une part, un passage céramique haut isolement pour le raccordement électrique de l'électrode vibrante, et d'autre part, deux bagues en céramique au travers des quelles passent le conducteur chauffant de l'électrode fixe, ainsi que le thermocouple.

- Un couvercle en forme de cloche muni de deux brides dont l'axe est parallèle au plan des faces des électrodes et situées à mi-hauteur. Ces brides permettent le passage du gaz. Sur la partie inférieure de la cloche, est usinée une bride permettant la fixation sur le plateau. L'étanchéité est assurée par l'écrasement d'un joint de cuivre.

IV-2- L'électrode de mesure

L'électrode est fixée sur un support en forme de L dont la partie horizontale coulisse dans une rainure usinée sur le plateau de la cellule, une vis de serrage permet de caler l'électrode à la position choisie.

L'ensemble four-électrode est constitué d'une boîte parallélépipédique en acier inoxydable dans laquelle est enroulé le conducteur chauffant "thermocoax".

La face externe, d'épaisseur 1 mm est lisse, elle reçoit la feuille d'or porte échantillon. Sur sa interne est usinée une petite rainure destinée à recevoir le thermocouple "thermocoax" pour la mesure et la régulation de la température.

L'échantillon mis en suspension dans l'acétonitrile est déposé sur la feuille d'or. Compte tenu de la mauvaise conductibilité thermique de l'acier inoxydable, un étalonnage est effectué afin de corriger l'écart entre la température mesurée à l'intérieur de l'électrode et celle de l'échantillon.

IV-3- L'électrode de référence

Le dessin du support utilisé est présenté sur la figure (III-2). Le vibreur est un vibreur de haut-parleur transmettant les vibrations à une tige de laiton horizontale. Cette tige s'articule perpendiculairement à une autre tige fixée sur l'axe du support de l'électrode. Un soufflet assure la mobilité de l'ensemble. Le mouvement de vibration se transmet à l'électrode autour d'un point fixe situé à mi-distance entre l'axe du vibreur et l'électrode.

L'électrode proprement dite est fixée sur ce support, elle est constituée d'une plaque de graphite de 3 mm d'épaisseur.

L'isolement électrique est assuré par une bague de stéatite.

IV-4 Le circuit gazeux

Il est présenté figure (III-3), il permet de mélanger de façon homogène un ou deux gaz au gaz vecteur.

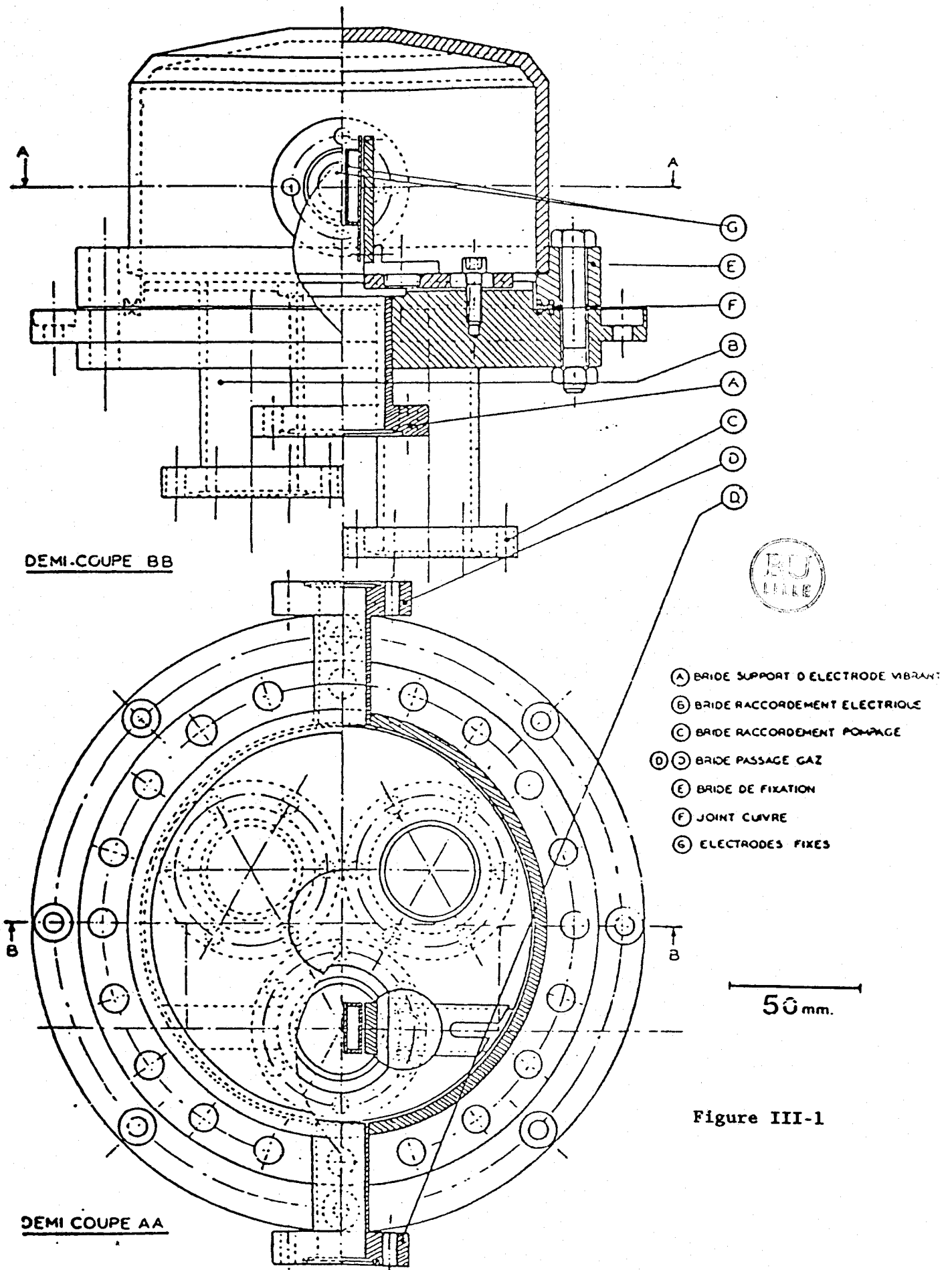


Figure III-1

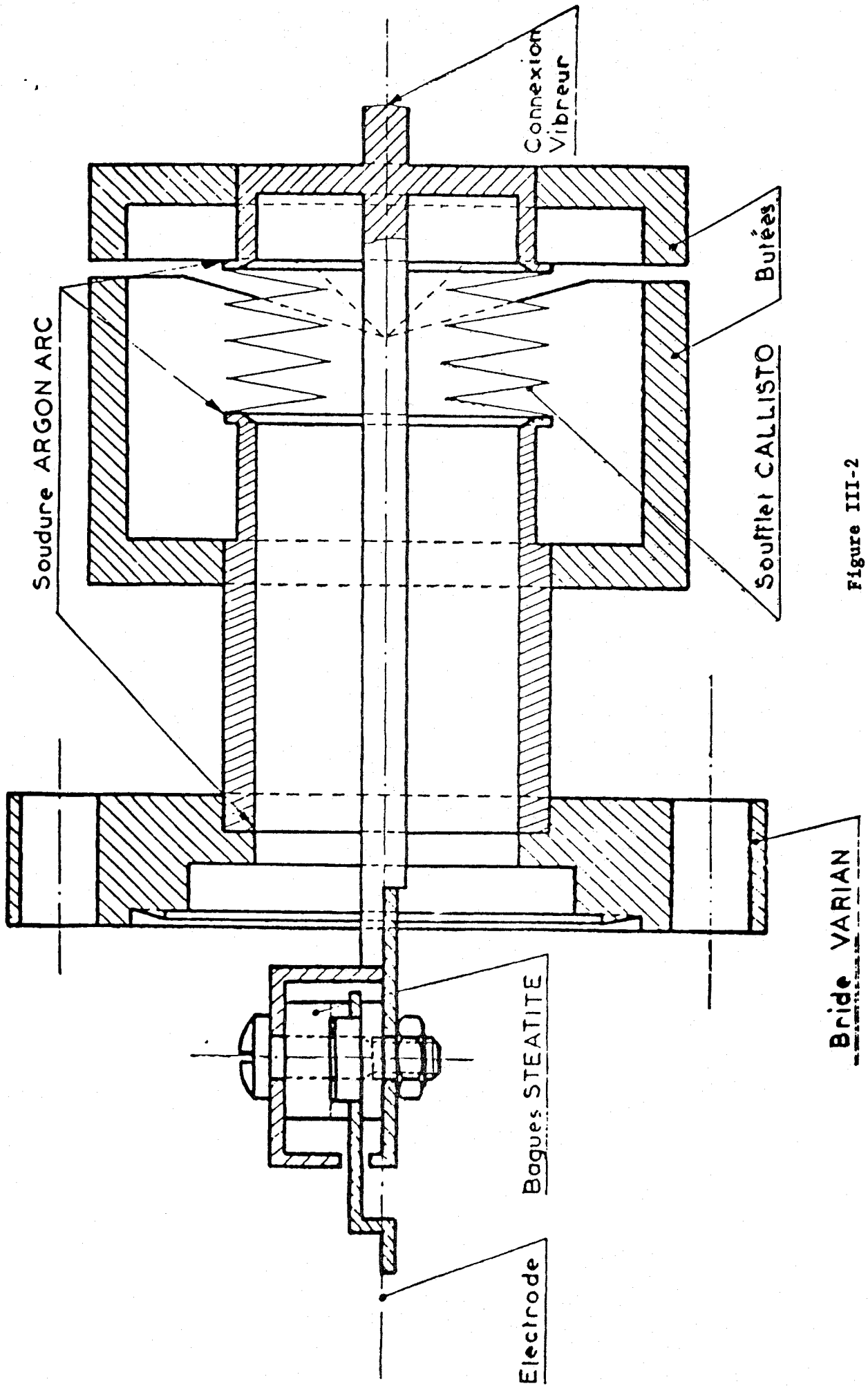
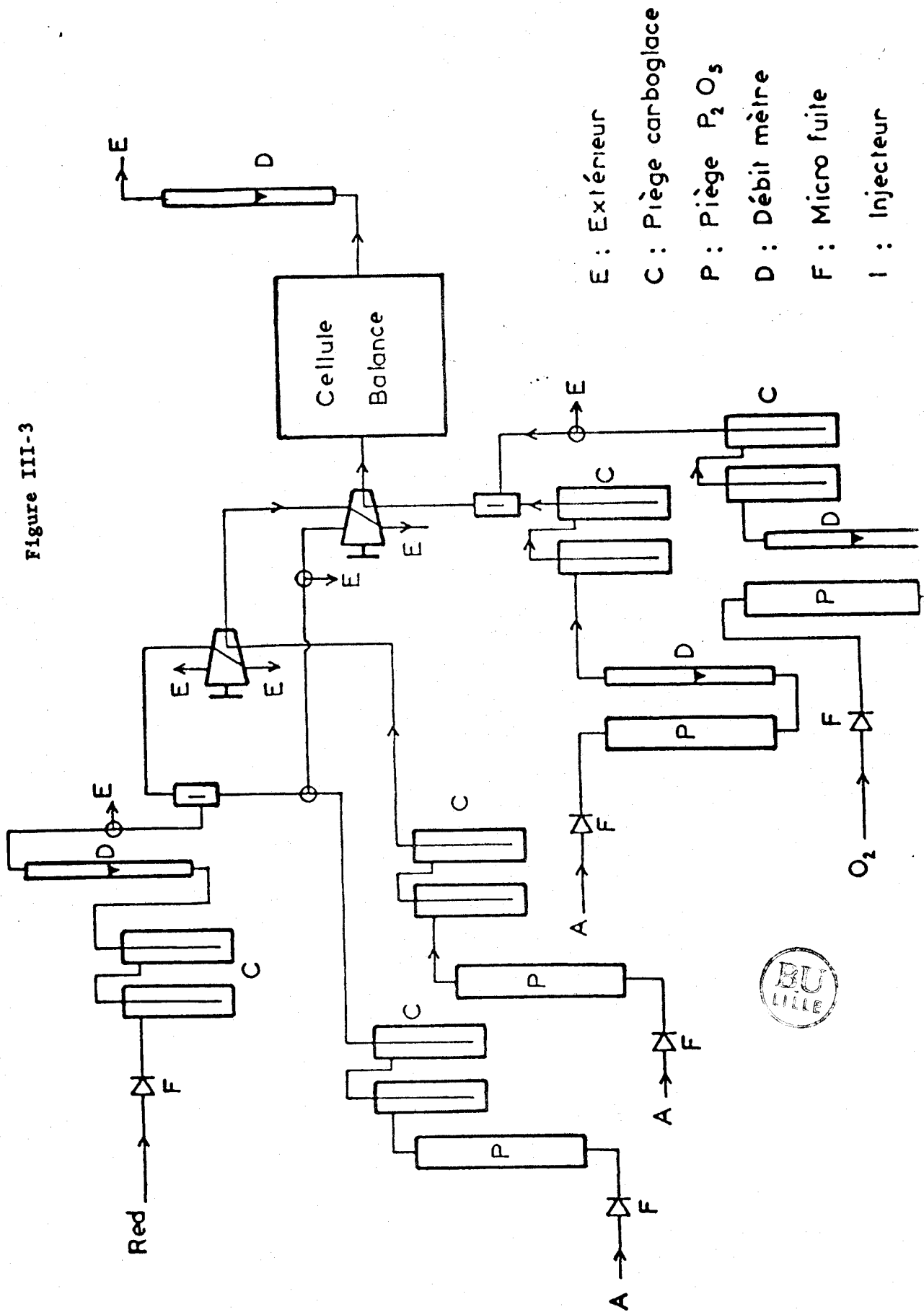


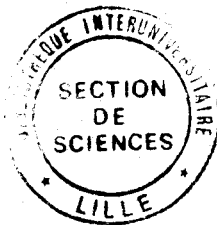
Figure III-2

Figure III-3



BIBLIOGRAPHIE DES ANNEXES

- 1) J. H. Scofield, J. Electr. Spectr. and Relat. phenom., **8**, 1976, 129.
- 2) D. P. Smith, J. Appl. Phys., **38**, 1967, 340.
- 3) W. L. Baun, Phys. Rev., A **17**, 1978, 849.
- 4) R. C. Mc Cune, J. Vac. Sci. Tech., **18** (3), 1981, 700.
- 5) W. Heilang, E. Taglauer, Nuclear Inst. Methods Phys. Res., **132**, 1976, 535.
- 6) E. Taglauer, W. Heiland, Appl. Phys., **9**, 1976, 261.
- 7) W. L. Baun, Appl. Surf. Sci., **1**, 1977, 8.



Ce travail porte sur l'étude physico-chimique de composés phosphovanadomolybdiques massiques et supportés par les techniques spectroscopiques XPS et ISS ainsi que les mesures de potentiel de surface.

Les hétéropolyoxométalates sont d'excellents catalyseurs mais présentent une mauvaise stabilité.

- Une étude bibliographique a permis de dégager les différents facteurs influant sur la stabilité de ces composés : formation de lacunes anioniques lors de la déshydratation, substitution du molybdène par le vanadium, neutralisation partielle des fonctions acides.

- Les mesures de potentiel de surface montrent que l'acide $H_4PMo_{11}V_{40}$ et son sel de sodium $Na_{1,5}H_{2,5}PMo_{11}VO_{40}$ massiques ne sont pas stables à la température à laquelle s'effectue la catalyse. La même étude réalisée sur l'acide déposé sur différents supports (SiO_2 , SiC , et un mélange $SiC-SiO_2$) montre un effet stabilisant du support sur le catalyseur, effet qui diminue lorsque la teneur en acide augmente.

- Les spectroscopies ISS et XPS mettent en évidence une interaction entre le support et la phase active, et permettent la modélisation du dépôt d'acide sur le support SiO_2 et SiC : l'acide se dépose sous forme de blocs dont la dimension croît avec la quantité déposée. Une fraction importante du support reste libre. Lorsque la taille des blocs augmente, l'effet stabilisant du support diminue.

MOTS CLES

- hétéropolyoxométalates
- spectroscopie de photoélectrons
- spectroscopie d'ions rétrodiffusés
- potentiel de surface
- catalyse d'oxydation
- carbure de silicium