

50376
1991
106

50376
1991
106

N° d'ordre : 753

THESE

présentée à

**L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE
FLANDRE - ARTOIS**

pour obtenir le grade de

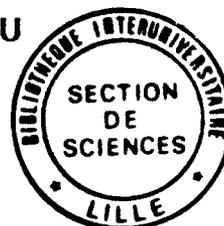
DOCTEUR

Spécialité : Spectrochimie

par

Mahfoud AGUNAOU

Maître ès Sciences



**EVOLUTION DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES
OXYDES $\text{Bi}_x\text{Gd}_{1-x}\text{VO}_4$, CATALYSEURS D'HYDROGENATION
DU DIOXYDE DE CARBONE.**

Soutenue le 12 Juillet 1991, devant la commission d'examen

J. M. LEROY

Président

H. BAUSSART

Rapporteur et Examineur

L. LECLERCQ

Rapporteur et Examineur

A. LORRIAUX

Examineur

L. GENGEMBRE

Examineur

A mes Parents

A ma famille

A ceux qui me sont chers

A Monsieur J.M. LEROY

Professeur à l'EN.S.C.L

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physicochimie des Solides de l'E.N.S.C.L..

Je tiens à exprimer à son Directeur, Monsieur le Professeur J. M. LEROY, ma profonde gratitude pour m'y avoir accueilli, je le remercie de la confiance qu'il m'a toujours témoigné.

Ce travail a été guidé efficacement par Monsieur H. BAUSSART Professeur à L'E.N.S.B.A.N.A de Dijon, qu'il trouve ici le témoignage de ma reconnaissance pour l'aide scientifique et morale qu'il m'a apporté tout au long de ce travail.

J'apprécie beaucoup l'honneur que me fait Monsieur L. LECLERCQ, Professeur à l'université de Lille I, en acceptant d'étudier de façon approfondie cette thèse afin d'en être le rapporteur; je lui présente mes remerciements les plus respectueux.

Je tiens à exprimer mes remerciements les plus chaleureux à Madame A. LORRIAUX, Ingénieur au C.N.R.S, pour sa constante disponibilité aux nombreuses discussions très constructives que nous avons eu et pour son aide précieuse en ce qui concerne les spectroscopies IR et Raman. De plus je suis très sensible à l'honneur qu'elle me fait en acceptant de faire partie de ce jury.

Mes vifs remerciements vont à Monsieur L. GENGEMBRE, Ingénieur au C.N.R.S qui a bien voulu s'intéresser à ce travail et qui me fait l'honneur de participer au jury de cette thèse. Je lui suis d'autre part reconnaissant pour son aide précieuse et pour m'avoir initié à la technique X.P.S.

Je tiens à remercier Monsieur M. LE BRAS, Ingénieur de Recherches à l'E.N.S.C.L, pour son aide et les précieux conseils qu'il m'a prodigué tout au long de ce travail.

Je remercie Monsieur R. DELOBEL, Maître de conférences à l'E.N.S.C.L, pour ses encouragements. J'associe à ces remerciements mes camarades du Laboratoire, notamment Monsieur M. BAROUD, avec qui j'ai eu énormément de plaisir à travailler.

Je remercie sincèrement, Mesdemoiselles I. SAMAIN et J. PREMEREUR, qui ont effectué la frappe de cette Thèse et Madame M. BEAUMARETZ, qui en a fait la reliure, ainsi que l'ensemble du personnel de l'E.N.S.C.L., qui par sa collaboration m'a apporté une aide appréciable lors du présent travail.

TABLE DES MATIERES

| | Page |
|---|------|
| INTRODUCTION GENERALE | 1 |
| BIBLIOGRAPHIE | 4 |
| CHAPITRE I : PREPARATION ET CARACTERISATION DES OXYDES MIXTES $\text{Bi}_x\text{Gd}_{1-x}\text{VO}_4$ | 5 |
| I - INTRODUCTION | 5 |
| II - PARTIE EXPERIMENTALE | 9 |
| II - 1 - Préparation des échantillons | 9 |
| II - 1 - 1 - Préparation par voie sèche | 9 |
| II - 1 - 2 - Préparation par voie humide | 10 |
| II - 2 - Diffraction des rayons X | 11 |
| II - 3 - Spectrométries Infra-rouge (I.R). et Raman | 11 |
| II - 4 - Spectrométrie de réflectance (UV visible) | 12 |
| II - 5 - Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) | 12 |
| II - 6 - Résonance paramagnétique électronique (R.P.E) | 13 |
| III - RESULTATS ET DISCUSSION | 14 |
| III - 1 - Domaines d'existence de solutions solides | 14 |
| III - 2 - Caractérisation spectroscopique des cations A et M | 32 |
| III-2-1 - Répartition superficielle des cations | 33 |
| III-2-2 - Caractérisation du cation en site $\text{M}(\text{V}^{5+})$ et de son environnement | 33 |
| III - 2 - 3 - Caractérisation des cations en site A (Bi^{3+} , Gd^{3+}) et de leurs environnements | 42 |

| | |
|---|-----|
| III - 2 - 3 - 1- L'ion Bi ³⁺ | 42 |
| III - 2 - 3 - 2- L'ion Gd ³⁺ | 45 |
| A- Résultats XPS | 45 |
| B - Résultats R.P.E | 48 |
| a - Composés de la phase quadratique | 48 |
| b - Composés de la phase monoclinique | 58 |
| c - Composés du domaine biphasé | 60 |
| IV - CONCLUSION | 61 |
| BIBLIOGRAPHIE | 63 |
| | |
| CHAPITRE II : HYDROGENATION DU DIOXYDE DE CARBONE | 65 |
| | |
| I - INTRODUCTION | 65 |
| II - CONDITION EXPERIMENTALE | 68 |
| II - 1 - Réacteur I : Protocole opératoire | 69 |
| II - 2 - Réacteurs II et III : Protocoles opératoires | 69 |
| II.- 3 - Techniques de caractérisation | 70 |
| III - PERFORMANCES CATALYTIQUES | 70 |
| III - 1 - Résultats | 70 |
| III - 1 - 1 - Tests à basse pression (2.10 ⁵ Pa) | 70 |
| III -1 - 2 - Tests à moyenne pression (21.10 ⁵ Pa) | 75 |
| III - 1 - 3 - Discussion | 77 |
| IV - CARACTERISATION DES SOLIDES APRES TEST | 85 |
| IV - 1 - Résultats | 85 |
| IV - 2 Discussion | 105 |
| V - CARACTERISATION DES CATALYSEURS TESTES DANS LES REACTEURS II ET III. | 108 |
| V-1- Résultats des analyses RPE | 108 |

| | |
|---|-----|
| V-2- Résultats des analyses XPS. | 109 |
| V-3- Discussion | 112 |
| VI - CONCLUSION | 114 |
| BIBLIOGRAPHIE | 116 |
| | |
| CHAPITRE III : INFLUENCE D'UN TRAITEMENT REDUCTEUR SUR LES PROPRIETES CATALYTIQUES ET L'ETAT DE SURFACE DU CATALYSEUR | 119 |
| | |
| I - INTRODUCTION | 120 |
| II - CONDITIONS EXPERIMENTALES | 120 |
| II-1 Réacteur I | 120 |
| II-2 Réacteur III | 120 |
| III - PERFORMANCES CATALYTIQUES ET CARACTERISATION APRES TEST DES CATALYSEURS PREREDUITS | 122 |
| III - 1 Résultats | 122 |
| III - 1 - 1 Performances catalytiques | 122 |
| III - 1- 2 Caractérisation des catalyseurs après la séquence : réduction-test catalytique. | 130 |
| III - 1- 3- Discussion | 134 |
| IV - TRAITEMENT REDUCTEUR ETCARACTERISATION PAR XPS | 135 |
| IV - 1 Résultats | 135 |
| IV - 2 Discussion : | 143 |
| a - Etat de surface des catalyseurs après traitement | 143 |
| b- Corrélation activité - état de surface | 146 |
| V - CONCLUSION | 149 |
| BIBLIOGRAPHIE | 150 |
| CONCLUSION GENERALE | 151 |

| | |
|------------|-----|
| ANNEXE I | 153 |
| ANNEXE II | 158 |
| ANNEXE III | 165 |
| ANNEXE IV | 169 |

INTRODUCTION GENERALE

La consommation mondiale croissante en énergie, la distribution géopolitique du pétrole et l'épuisement progressif des ressources pétrolières ont engagé les pays industrialisés dans la recherche de nouvelles voies d'approvisionnement énergétique.

La situation mondiale en Carbone fossile conduit à l'orientation vers le développement de la chimie des molécules monocarbonées qui pour l'essentiel met en œuvre les oxydes de Carbone et l'Hydrogène.

L'hydrogénation des oxydes de Carbone connaît actuellement un développement important et les principaux objectifs recherchés sont la formation sélective d'une coupe étroite d'alcanes, d'alcènes ou d'alcools. La maîtrise de ces procédés nécessite cependant un effort significatif de recherche, notamment au niveau de la connaissance du mécanisme réactionnel. Les diverses approches, développées dans ce domaine, ont conduit à une grande diversification des catalyseurs utilisés.

Depuis quelques années, l'hydrogénation du dioxyde de Carbone connaît un regain d'intérêt. Cette réaction se révèle en effet très intéressante dans la mesure où elle permet la substitution de CO par CO₂ comme source de Carbone. Elle reste cependant moins étudiée que l'hydrogénation de CO, réaction largement traitée dans la littérature.

Le choix de cette réaction test, dans le cadre de ce travail, s'explique par l'abondance du dioxyde de Carbone, mais aussi par le souci d'éviter sa prolifération dans l'environnement. L'éventuelle disponibilité de nouvelles sources d'Hydrogène (utilisation

de l'électricité "nucléaire", excédentaire durant certaines périodes, pour l'électrolyse de l'eau) constitue un autre élément en faveur de cette réaction.

Si, en catalyse hétérogène l'étude de l'activité et de la sélectivité d'un catalyseur est à considérer au premier plan, il n'en est pas moins vrai que la connaissance des propriétés physico-chimiques du matériau catalytique est d'une importance capitale. Les réactions catalytiques étant le fait d'interactions interfaciales, l'étude des propriétés de surface d'un catalyseur est de loin l'une des premières préoccupations dans le cadre de sa caractérisation physico-chimique.

De nombreux systèmes de structure Perovskite AMO_3 sont étudiés dans l'hydrogénation des oxydes de Carbone. L'intérêt de ces systèmes réside dans la possibilité de substitution qu'ils offrent (en site A ou M) et par voie de conséquence la contribution à la compréhension du rôle de différents cations. Ainsi Watson (1) a étudié le système $LaRhO_3$, Brown (2) le système $LaMn_{1-x}Cu_xO_{3+\lambda}$ dans l'hydrogénation de CO, et Ulla (3) le système $La_{1-y}(Sry, Thy)CoO_3$ dans l'hydrogénation de CO_2 . L'utilisation de ces catalyseurs dans l'hydrogénation de CO conduit à la synthèse de produits oxygénés dont essentiellement des alcools (4-6).

Les composés de type AMO_4 n'ont pas été étudiés jusqu'à présent dans l'hydrogénation des oxydes de Carbone. Ces composés présentent pourtant des structures simples et permettent comme les composés AMO_3 diverses possibilités de substitution.

Aux nombreuses études réalisées sur les systèmes Perovskite, nous nous proposons dans ce travail d'adjoindre celle d'un nouveau système catalytique préparé à partir de solutions solides de substitution : $Bi_xGd_{1-x}VO_4$.

La première partie du présent travail est consacrée à la préparation et à la caractérisation physico-chimique du solide par différentes techniques spectroscopiques,

alors que dans la deuxième partie, relative aux tests catalytiques, nous étudions les performances catalytiques du système $\text{Bi}_x\text{Gd}_{1-x}\text{VO}_4$ dans l'hydrogénation de CO_2 .

Dans la dernière partie, nous examinons l'influence de la préréduction conjointement sur les performances catalytiques et sur l'état de surface du catalyseur.

BIBLIOGRAPHIE

- 1- P. R. WATSON and G. A. SOMORJAI., J. Catal, 1982, **74**, 282-295.
- 2- J. A. BROWN, BOURZUTSCHKY, N. HOMS, and A. T. BELL., J. Catal, 1990, **124**, 52-72
- 3- M. A. ULLA, R. A. MIGONE, J. O. PEUNCHI, and E. A. LOMBARDO., J. Catal, 1987, **105**, 107-119.
- 4- J. R. MONNIER, G. APAL., Amer. Chem. soc. Div. Fuel Chem. Prep. Pap. 1986, **31** (2), 239.
- 5- J. A. BROUSSARD, and L. E. WADE., Amer. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prep Pap 1986, **31**(3), 75.
- 6- H. G. GYSLING, J. R. MONNIER, and G. APAL., J. Catal, 1987, **103**, 407.
- 7- G. A. SOMORJAI, and S. M. DAVIS., Chemtech 1983, **13**, 502

CHAPITRE I

PREPARATION ET CARACTERISATION DES OXYDES MIXTES $\text{Bi}_x\text{Gd}_{1-x}\text{VO}_4$

I - INTRODUCTION

La préparation d'oxydes mixtes est réalisable selon deux méthodes : la première, dite par voie sèche, est la méthode classique de l'état solide qui consiste à porter un mélange intime de composés de départ à une température suffisamment élevée pendant un temps assez long pour permettre l'interdiffusion. La seconde est une méthode de coprécipitation, dite par voie humide. Cette méthode requiert une température de réaction relativement basse par rapport à la précédente et conduit à des solides plus divisés. Pour cette raison, la préparation des oxydes mixtes utilisés comme catalyseurs fait souvent appel à cette voie de synthèse. Les molybdates, les molybdovanadates de bismuth ou les cobaltites de lanthane peuvent être cités comme exemples.

Dans ce travail, les vanadates de Gadolinium et/ou de Bismuth sont préparés par les deux voies de synthèse, la voie humide conduisant aux catalyseurs.

A l'exception de LaVO_4 , les orthovanadates de terres rares dont GdVO_4 cristallisent à température ambiante dans la structure Zircon (GdVO_4). Ces composés ont été étudiés par Milligan et Vernon (1) et plus récemment par Aldred (2).

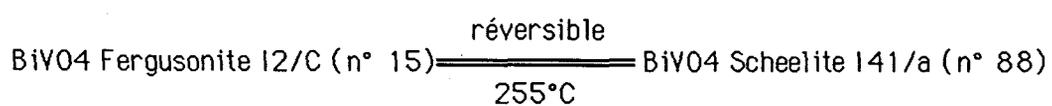
D'autre part le vanadate de Bismuth est très étudié pour sa transition paraélastique-ferroélastique qui fait intervenir deux phases cristallographiques l'une monoclinique ($\text{G.E. I}_2/\text{c}$) dite Fergusonite à basse température, et l'autre quadratique ($\text{G.E. I}_4/\text{a}$) dite Scheelite à haute température (3,4). Le tableau I.1 en rassemble les principales caractéristiques (5).

La coordination des cations demeure la même dans les deux phases, la maille Fergusonite est par ailleurs souvent décrite comme une faible distorsion de celle de la Scheelite (6,7)

Les mailles cristallographiques de la Zircon et de la Scheelite sont représentées sur la figure I.1

La coordination des cations dans GdVO_4 et BiVO_4 tous deux du type AMO_4 est telle que le cation M est coordonné à quatre oxygènes formant un tétraèdre et le cation A à

Tableau I. 1. : Paramètres de maille de BiVO_4 dans les structures Fergusonite et Scheelite



$a = 0,5198 (1) \text{ nm}$

$b = 1,1708 (2) \text{ nm}$

$c = 0,5094 (1) \text{ nm}$

$\beta = 90,38$

$V = 0,310 \text{ nm}^3$

$T = 20^\circ\text{C}$

$Z = 4$

$a = 0,51506 (7) \text{ nm}$

$c = 1,1715 (2) \text{ nm}$

$v = 0,31078(1) \text{ nm}^3$

$T = 266^\circ\text{C}$

$Z = 4$

(Les valeurs entre parenthèses indiquent l'erreur absolue sur le dernier chiffre significatif).

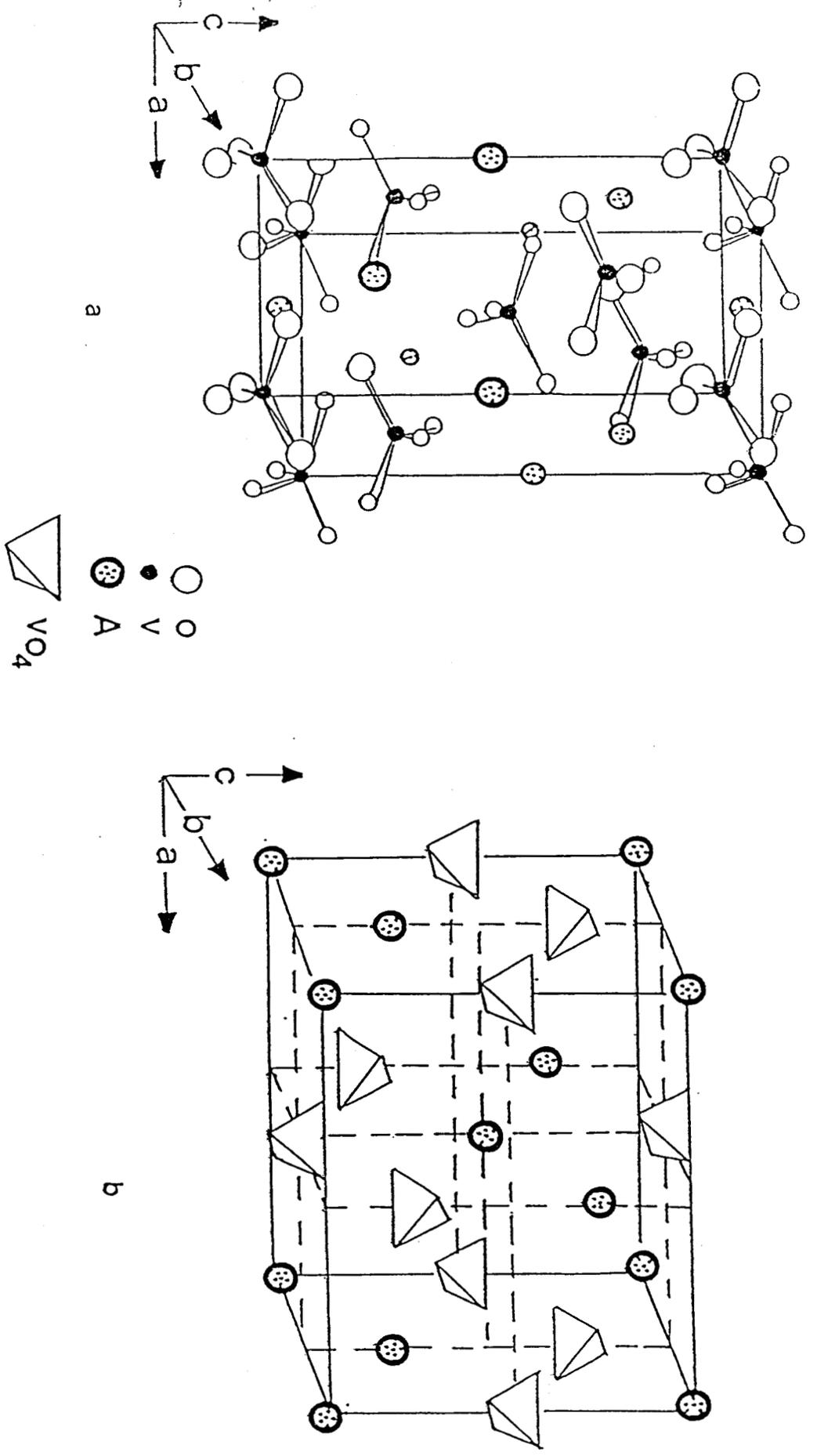


Figure I. 1 : a-maille Scheelite b-maille Zircon

huit oxygènes provenant de différents tétraèdres. Cependant les distances A-O diffèrent d'un vanadate à l'autre, en effet la maille Zircon de $GdVO_4$ présente deux distances A-O, alors que la maille Scheelite de $BiVO_4$ en présente quatre (2), d'où une différence d'environnement autour du cation A entre les deux vanadates.

Les possibilités de substitution offertes par les composés de structures Scheelite (8) et Zircon (9), alliées aux rayons ioniques effectifs des cations Gd^{3+} et Bi^{3+} (0,105 et 0,117 nm respectivement (10)), suggèrent une étude des domaines d'existence des solutions solides éventuelles. Ceci fait l'objet d'une partie de ce chapitre, une autre partie étant consacrée à la caractérisation de ces solutions solides et à l'étude de l'influence de la substitution sur l'environnement des cations dans les sites A et M.

II - PARTIE EXPERIMENTALE

II - 1 - Préparation des échantillons

Les deux méthodes de préparation : voie sèche et voie humide sont décrites ci-dessous. Le recours à la voie humide pour les solutions solides utilisées en tests catalytiques nous a été suggéré uniquement par le souci d'avoir des aires spécifiques plus importantes.

II - 1 - 1 - Préparation par voie sèche

Les oxydes de départ utilisés Bi_2O_3 , Gd_2O_3 et V_2O_5 sont de haute pureté, le tableau I.2 rassemble les spécifications commerciales et les systèmes cristallins.

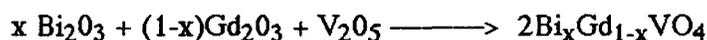
Tableau I.2. : Caractéristiques Commerciales et systèmes cristallins des oxydes de départ

| | Fournisseur | Qualité | Système cristallin |
|--------------------------------|------------------------|------------|--------------------|
| $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ | Merck | Optipur | Monoclinique |
| Gd_2O_3 | Aldrich Chemical Co | Gold Label | Cubique |
| V_2O_5 | Merck | Très pur | Orthorhombique |

L'oxyde Gd_2O_3 étant hygroscopique, il est porté pendant 15 h à environ 1073K, trempé puis stocké dans un dessiccateur avant emploi. La réactivité de l'oxyde de Bismuth vis-à-vis de la silice, de l'alumine, de la magnésie et du platine (11) impose l'emploi de creusets

en or. La température de 1073K et une durée de calcination de 24 h sont choisies pour la préparation de tous les composés.

Des quantités pesées d'oxydes Bi_2O_3 , Gd_2O_3 et V_2O_5 dans des proportions liées à la stoechiométrie de la réaction :



sont mélangées, finement broyées puis portées dans un creuset d'or à la température de 1073K.

Le cycle d'opérations : calcination, trempe et broyage est répété à plusieurs stades de la préparation jusqu'à disparition des raies de diffraction des matières premières de départ ou des composés susceptibles de se former à un stade intermédiaire de la réaction.

II - 1 - 2 - Préparation par voie humide

La préparation est effectuée par une coprécipitation des précurseurs suivie d'un traitement thermique à une température relativement basse (773K) :

On procède en premier lieu à une dissolution dans l'eau du métavanadate d'ammonium NH_4VO_3 (Carlo-Erba RP), la quantité requise de NH_4VO_3 étant dissoute dans un volume minimum d'eau et un chauffage à 333K avec agitation étant nécessaire pour l'obtention d'une solution limpide. A cette solution sont ensuite ajoutées des solutions de nitrate de Bismuth et de nitrate de Gadolinium (obtenues respectivement par dissolution de quantités requises de Bi_2O_3 et de Gd_2O_3 dans l'acide nitrique (0,015 M)), la précipitation est instantanée, le mûrissement du précipité est conduit à 333K par agitation durant 1 h, le pH étant maintenu à 6 par addition d'ammoniaque, le séchage est ensuite réalisé en deux étapes : élimination de la plus grande partie de l'eau par ébullition dans un bain de sable puis lyophilisation des gâteaux (gamme de température 228 - 333K pression réduite de l'ordre de 10^3 Pa).

L'opération de lavage n'a pas été réalisée afin d'éviter une dissolution partielle pouvant modifier les rapports atomiques cherchés. Les produits obtenus finement broyés, placés dans des creusets d'or, sont précalcinés 45 mn à 533K sous un courant d'oxygène cette opération ayant pour but la décomposition du nitrate d'ammonium produit de la réaction. Les solides à nouveau broyés sont alors calcinés pendant 24 h à 773K sous air.

II - 2 - Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X sur poudre est utilisée pour l'identification des phases. Les clichés de poudre sont réalisés à 293K dans une chambre à focalisation de type GUINIER-DE-WOLF montée sur un générateur SIEMENS KRISTALLOFLEX :

La radiation $\text{CuK}\alpha_1$ est isolée par un monochromateur à cristal courbe de quartz ($\lambda \text{ CuK}\alpha_1 = 0,154178 \text{ nm}$). L'ajout d'un étalon interne NaCl "Carlo-Erba" ($a = 0,56402 \text{ nm}$) permet d'effectuer l'étalonnage des angles de diffraction 4θ . L'échantillon mélangé au chlorure de sodium est finement broyé puis déposé sur les fenêtres d'une plaquette fermée par un ruban adhésif transparent. Celle-ci est ensuite exposée aux rayons X pendant quatre heures.

Les paramètres de maille sont calculés à l'aide d'un programme d'affinement par moindres carrés.

II - 3 - Spectrométries Infra-rouge (I.R.) et Raman

Les tétraèdres VO_4^{3-} des composés $\text{Bi}_x\text{Gd}_{1-x}\text{VO}_4$ ont des fréquences propres de vibration qui sont susceptibles d'évoluer avec x lors d'existence de solutions solides. Cette évolution peut être suivie par spectrométries IR. et Raman.

Le spectromètre I.R. Perkin-Elmer 683 permet d'explorer la gamme : 4000 à 250 cm^{-1} (par pas de 1 cm^{-1}) avec un pouvoir de résolution de 1,2 cm^{-1} , ce spectromètre est piloté par une "Data Station 3600".

Les composés à analyser sont dispersés dans du bromure de Potassium puis pastillés à 10 tonnes/ cm^2 .

Pour réaliser les spectres de diffusion Raman, nous avons utilisé un spectromètre à triple monochromateur RT30 DILOR équipé de lasers à Argon et Krypton ionisés. Les échantillons finement broyés ont été irradiés avec la longueur d'onde 647,1 nm du laser Kr^+ à température ambiante. Le domaine spectral exploré va de quelques cm^{-1} à 1100 cm^{-1} avec une résolution inférieure au cm^{-1} .

II - 4 - Spectrométrie de réflectance (UV visible) .

L'ion Bi^{3+} ayant des propriétés optiques intéressantes la spectroscopie de réflectance diffuse permet l'étude d'une éventuelle évolution des propriétés électroniques du système $\text{Bi}_x\text{Gd}_{1-x}\text{VO}_4$ avec la substitution de Gd^{3+} par Bi^{3+} .

L'appareil utilisé est un spectromètre UV-Visible Perkin Elmer (LAMBDA 5) à double faisceau travaillant de 900 à 190 nm avec un pouvoir de résolution de 2 nm le spectromètre est équipé d'une sphère de réflexion. Les échantillons et le témoin BaSO_4 sont placés dans des cuves de suprasil, l'épaisseur de la poudre est de 2 mm. Pour que la réflectance (R_∞) soit comprise entre 0,2 et 0,8 les composés après broyage, sont mélangés intimement avec BaSO_4

II - 5 - Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

Les échantillons sont analysés dans un spectromètre de type AEI ES 200 B équipé

- d'une source de rayons X qui comprend une anode d'Aluminium produisant des photons d'énergie $h\nu = 1487 \text{ eV}$ (radiation $\text{AlK}\alpha_{1-2}$) avec une puissance de 250 Watts.
- d'un analyseur dispersif électrostatique de type hémisphérique avec un système préretardateur.
- d'une table traçante pour l'enregistrement en mode analogique et d'un système microprocesseur pour l'enregistrement en mode numérique (accumulation, lissage...).
- d'un système de pompage qui permet d'établir un vide de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-8} torr dans la chambre à R.X. et l'analyseur, et de 10^{-8} à 10^{-9} torr au niveau de l'échantillon ; à l'aide d'une pompe à palettes et de trois pompes à diffusion d'huile.

L'énergie de liaison du niveau C_{1s} du Carbone de contamination est utilisée comme référence pour la détermination des énergies de liaisons. La valeur communément admise pour l'énergie de liaison C_{1s} est de 285 eV.

Le principe de la technique ainsi que les conditions d'analyse semi-quantitative sont donnés en annexe.

II - 6 - Résonance paramagnétique électronique (R.P.E)

Le spectromètre utilisé est un Varian E 109 fonctionnant en bande X, les mesures sont effectuées avec une double cavité.

Le signal relatif à l'échantillon inconnu est modulé à 100 kHz (haute fréquence) ; celui relatif à l'échantillon de référence connu (Strong Pitch Varian) est modulé à 10 kHz (basse fréquence).

III - RESULTATS ET DISCUSSION

III - 1 - Domaines d'existence de solutions solides

L'indexation des clichés X de poudre de composés pulvérulents de la ligne $GdVO_4$ - $BiVO_4$, révèle l'existence de solutions solides nouvelles (les tableaux I.3 et I.4 présentent un exemple type d'indexation de diagramme de diffraction de composés appartenant à chacun des domaines mis en évidence) :

- pour $0 \leq x \leq 0,64$ les diagrammes des composés de formule $Bi_xGd_{1-x}VO_4$ sont indexables dans le système quadratique .

- pour $0,93 \leq x \leq 1$ les composés présentent une structure monoclinique type Fergusonite isomorphe de $BiVO_4$.

- pour $0,64 < x < 0,93$ le domaine est biphasé, les clichés des composés correspondants laissent apparaître les raies caractéristiques des deux systèmes quadratique et monoclinique. La recherche de surstructure éventuelle n'a pas permis de proposer l'existence d'un nouveau domaine structural

Les paramètres de maille a , c et le volume V des solutions solides de la phase quadratique sont portés respectivement sur les figures I.2, et I.3 en fonction de x . Une relation linéaire entre les paramètres et la concentration est observée, la loi de Végard est ainsi vérifiée dans ce domaine.

Il peut être noté que dans ce domaine le rapport c/a présenté dans le tableau I.5, reste pratiquement constant l'évolution de la maille se fait donc de façon proportionnelle suivant les trois axes.

Les figures I.4 et I.5 montrent l'évolution des paramètres de maille en fonction de x dans le domaine de la phase monoclinique. De faibles coefficients de corrélations sont obtenus ($r = 0,6$), probablement, à cause de la restriction du nombre de points expérimentaux dans ce domaine très limité.

Tableau I.3 : indexation de $\text{Bi}_{0,30}\text{Gd}_{0,70}\text{VO}_4$
système quadratique.

| $\text{Bi}_{0,30}\text{Gd}_{0,70}\text{VO}_4$ | | |
|--|------------------|--------|
| d(obs.) (nm) | d(calc.) (nm) | h.k.l. |
| 0.4776 | 0.4785 | 101 |
| 0.3619 | 0.3622 | 200 |
| 0.2883 | 0.2888 | 211 |
| 0.2705 | 0.2706 | 112 |
| 0.2562 | 0.2561 | 220 |
| 0.2396 | 0.2392 | 202 |
| 0.2259 | 0.2258 | 301 |
| 0.2040 | 0.2038 | 103 |
| 0.1915 | 0.1916 | 321 |
| 0.1861 | 0.1860 | 312 |
| 0.1812 | 0.1811 | 400 |
| 0.1777 | 0.1776 | 213 |
| 0.1620 | 0.1620 | 420 |
| 0.1594 | 0.1595 | 303 |
| 0.1504 | 0.1505 | 332 |
| 0.1458 | 0.1458 | 204 |
| * a = 0.7246 (1) nm * c = 0.6374 (1) nm ** $\sigma = 0.0416^\circ$ | | |

* les valeurs données entre parenthèses sont les déviations standards

** s : écart type de la distribution des valeurs des angles de diffraction

Tableau I.4 : indexation de $\text{Bi}_{0,95}\text{Gd}_{0,05}\text{VO}_4$
système monoclinique.

| $\text{Bi}_{0,95}\text{Gd}_{0,05}\text{VO}_4$ | | |
|---|------------------|----------|
| d(obs.) (nm) | d(calc.) (nm) | h. k. l. |
| 0.5836 | 0.5837 | 0 0 2 |
| 0.4735 | 0.4738 | 1 0 1 |
| 0.4665 | 0.4677 | 0 1 1 |
| 0.3112 | 0.3115 | 1 0 3 |
| 0.3090 | 0.3089 | 1 1 2 |
| 0.3075 | 0.3083 | -1 1 2 |
| 0.2917 | 0.2919 | 0 0 4 |
| 0.2592 | 0.2589 | -2 0 0 |
| 0.2547 | 0.2546 | 1 0 4 |
| 0.2370 | 0.2369 | 2 0 2 |
| 0.2276 | 0.2278 | 1 1 4 |
| 0.2262 | 0.2264 | -2 1 1 |
| 0.2250 | 0.2247 | 1 2 1 |
| 0.2125 | 0.2123 | 0 1 5 |
| 0.1975 | 0.1974 | 1 2 3 |
| 0.1969 | 0.1966 | 1 1 5 |
| 0.1938 | 0.1940 | 2 0 4 |
| 0.1920 | 0.1921 | 0 2 4 |
| 0.1824 | 0.1823 | 1 0 6 |
| 0.1812 | 0.1813 | 2 1 4 |
| 0.1716 | 0.1717 | 1 1 6 |
| 0.1642 | 0.1639 | -2 1 5 |
| 0.1589 | 0.1589 | 1 0 7 |
| 0.1573 | 0.1573 | -3 1 2 |
| 0.1558 | 0.1558 | -1 3 2 |
| 0.1546 | 0.1544 | 2 2 4 |
| 0.1540 | 0.1541 | -2 2 4 |

a = 0.5177 (2) nm

b = 0.5105 (3) nm

c = 1.1675 (5) nm

$\beta = 89.825 (38)^\circ$

$\sigma = 0.0848^\circ$

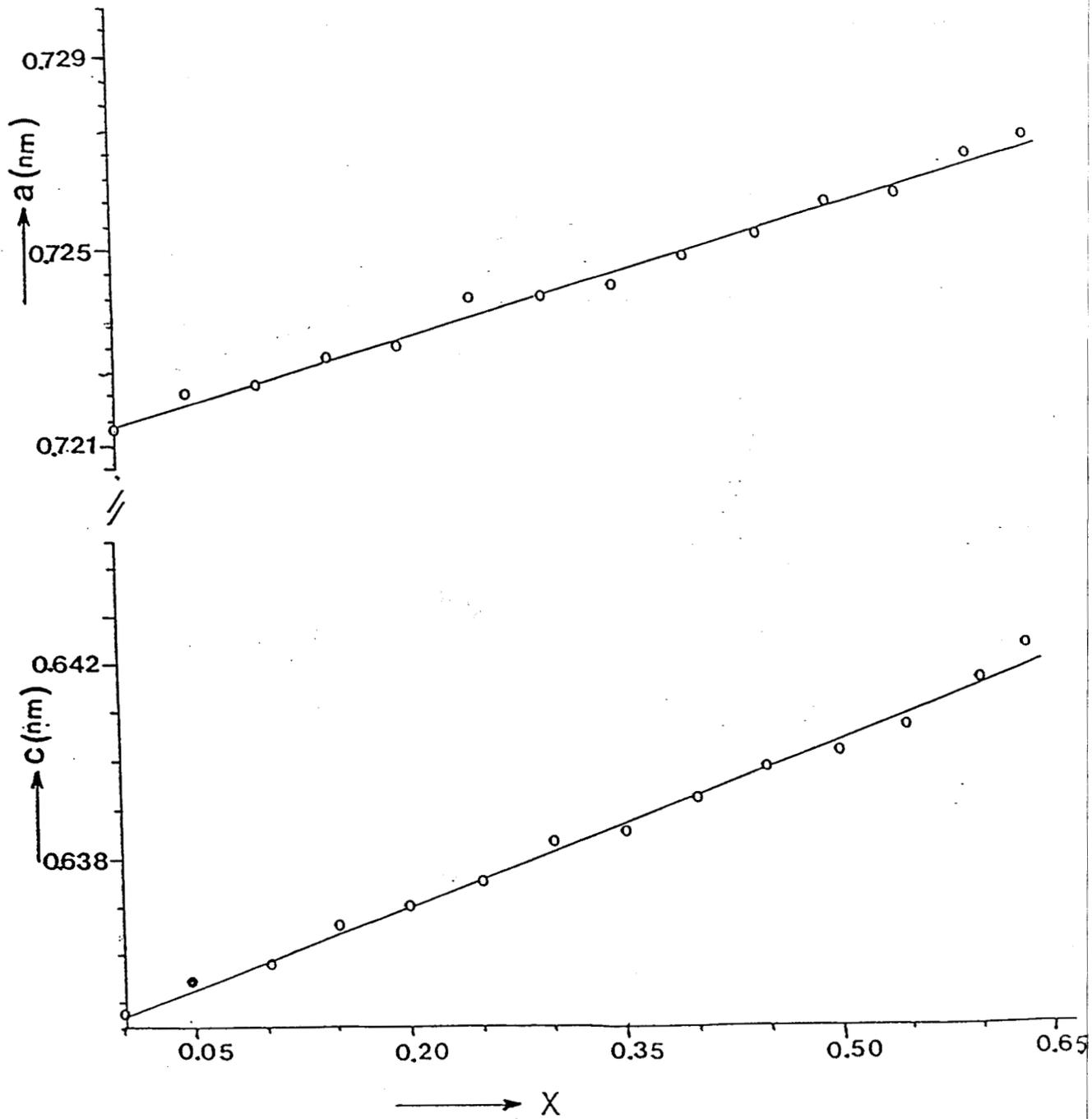


Figure I.2 : évolution des paramètres de maille avec la teneur en Bi dans la phase quadratique.

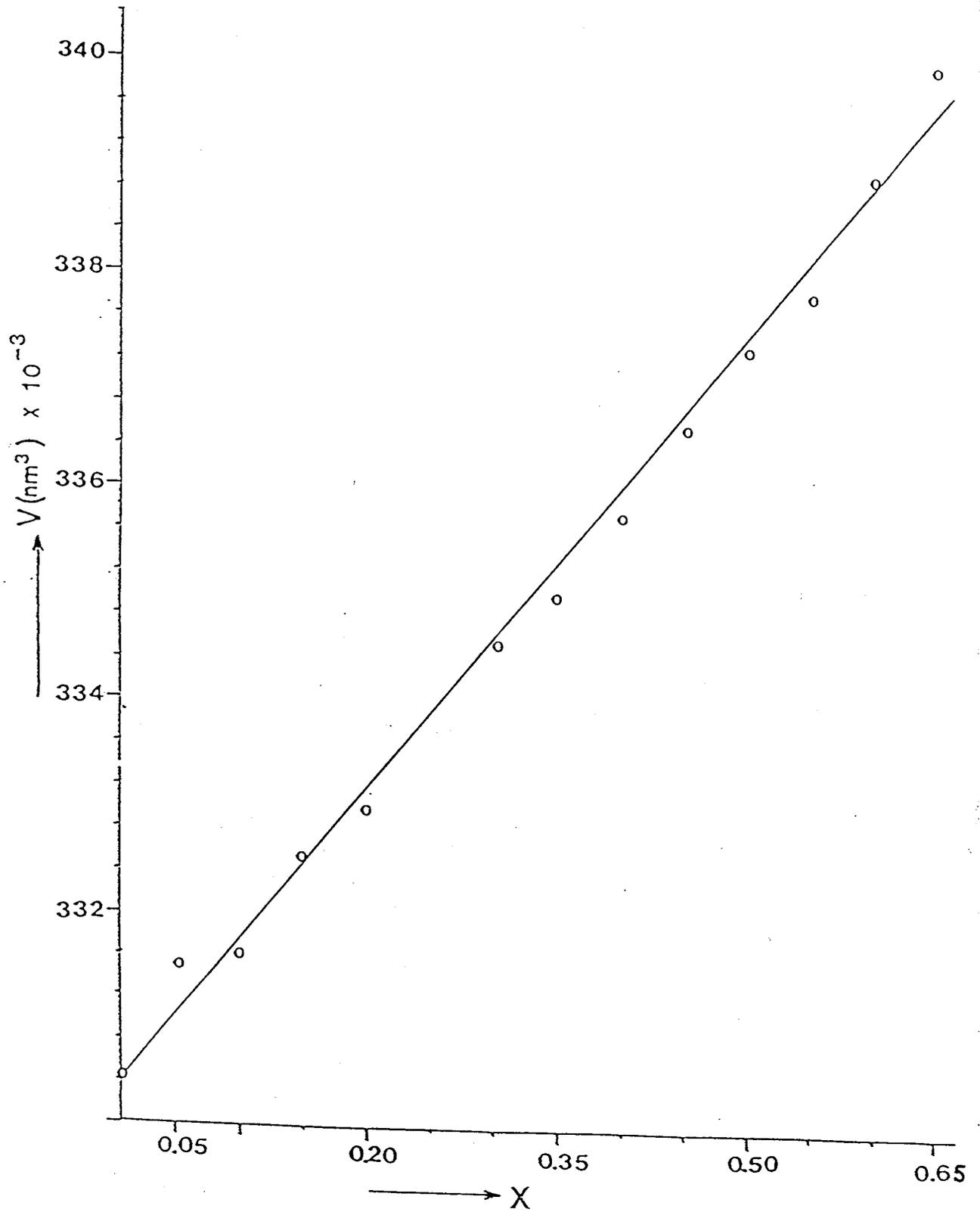


Figure I.3 : évolution du volume de la maille quadratique avec la teneur en Bi.

*Tableau I.5 : variation du rapport c/a
dans la phase quadratique.*

| y | c/a |
|------|-------|
| 0 | 0.880 |
| 0.05 | 0.880 |
| 0.10 | 0.880 |
| 0.15 | 0.880 |
| 0.20 | 0.881 |
| 0.25 | 0.880 |
| 0.30 | 0.881 |
| 0.35 | 0.881 |
| 0.40 | 0.881 |
| 0.45 | 0.882 |
| 0.50 | 0.882 |
| 0.55 | 0.882 |
| 0.60 | 0.882 |
| 0.64 | 0.883 |

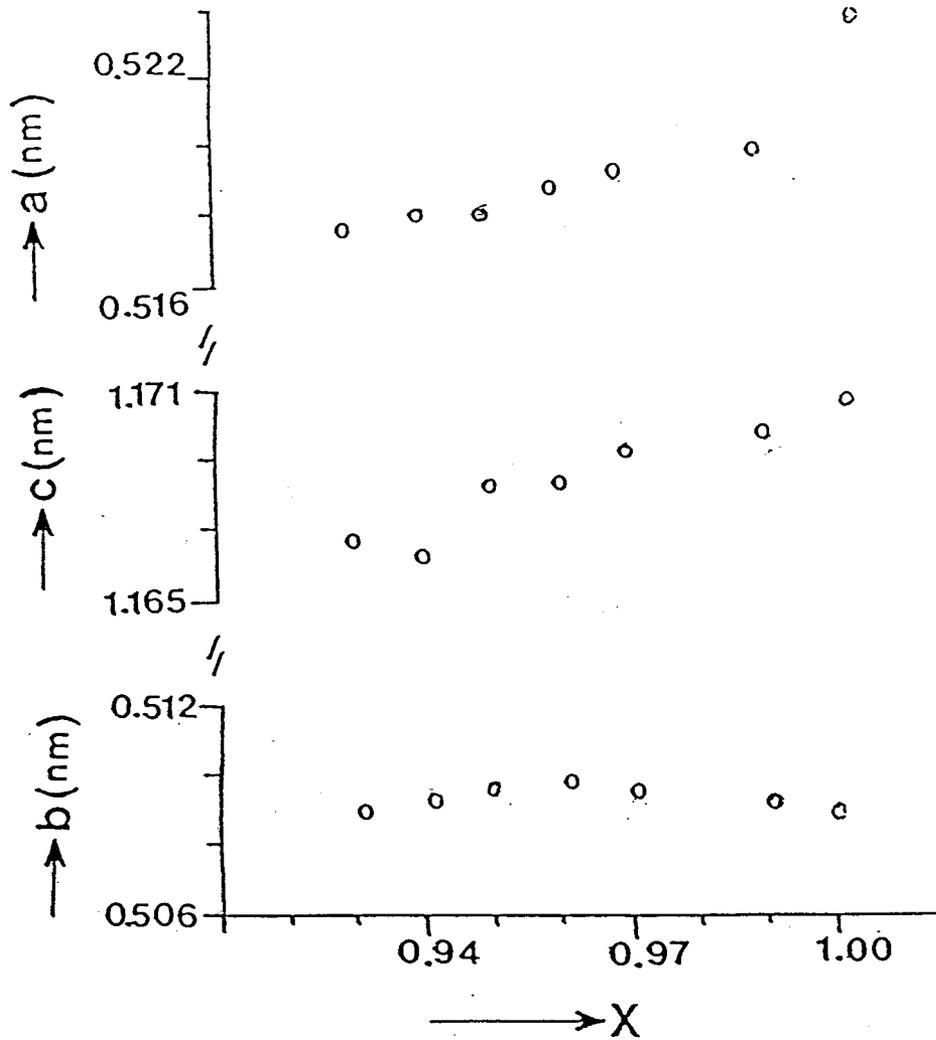


Figure I.4 : évolution des paramètres de maille avec la teneur en Bi dans la phase monoclinique.

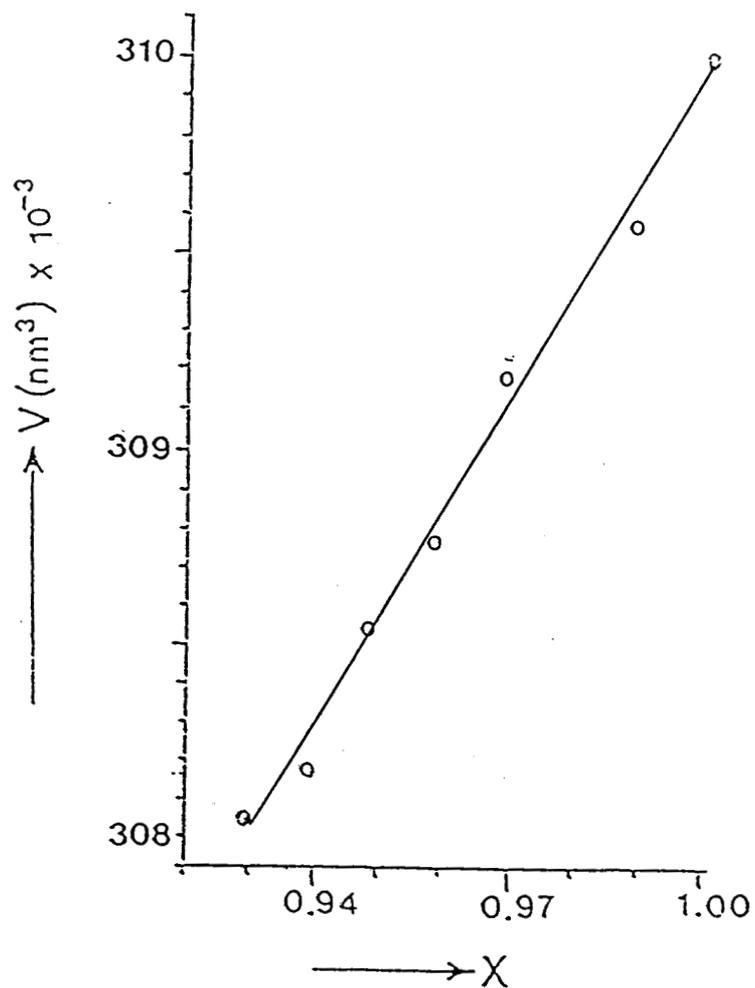


Figure I.5 : évolution du volume de la maille monoclinique avec la teneur en Bi.

Les deux cations Bi^{3+} et Gd^{3+} étant supposés dans le site A de coordination huit, pour les composés des deux phases déterminées, on peut définir par analogie avec la littérature un rayon cristallin moyen du cation en site A :

$${}^8R_A = x {}^8r_{\text{Bi}^{3+}} + (1-x) {}^8r_{\text{Gd}^{3+}}$$

où " ${}^8r_{\text{Bi}^{3+}}$ " et " ${}^8r_{\text{Gd}^{3+}}$ " sont les rayons cristallins de Bi^{3+} et Gd^{3+} en coordination huit donnés par Shannon (10). Les figures I.6 et I.7 montrent l'évolution du volume V de la maille en fonction de $({}^8R_A)^3$ respectivement dans la phase quadratique et monoclinique. Ces figures font apparaître une relation linéaire entre V et $({}^8R_A)^3$, ce qui est en accord avec les résultats de Shannon et Prewitt (12) qui présument l'existence d'une telle relation pour une série de composés isostructuraux de coordination fixée.

Parallèlement à l'analyse par diffraction X sur poudre, les composés $\text{Bi}_x\text{Gd}_{1-x}\text{VO}_4$ sont caractérisés par spectroscopies I.R. et Raman, les spectres obtenus pour une série d'oxydes de la ligne GdVO_4 - BiVO_4 sont regroupés dans les figures I.8 et I.9.

Les attributions des bandes Raman et I.R. observées dans les spectres des matrices hôtes GdVO_4 et BiVO_4 sont résumées dans le tableau I.6. Il s'agit de bandes caractéristiques des modes de vibrations internes du groupement VO_4 de symétrie T_d . Ces modes sont relatifs aux mouvements d'élongations symétrique et antisymétrique de la liaison V-O (ν_1 et ν_3), et aux mouvements de déformation angulaire O-V-O (δ_2 et δ_4).

Il peut être remarqué que les spectres I.R. présentent dans la gamme 900 - 1100 cm^{-1} un aspect particulier attribué à l'effet dit Christiansen. Cet effet connu en I.R. est dû à un phénomène de diffusion généralement lié à l'indice de réfraction élevé de l'échantillon analysé. Dans le cadre de notre étude ce phénomène ne présente pas d'inconvénient majeur. En effet les bandes de vibration situées dans un domaine inférieur à 900 cm^{-1} , sont confirmées par diffusion Raman (Tableau I.6).

La figure I.10 reporte l'évolution en fonction de x, des bandes d'absorption I.R. correspondantes aux fréquences de vibration ν_3 et δ_2 .

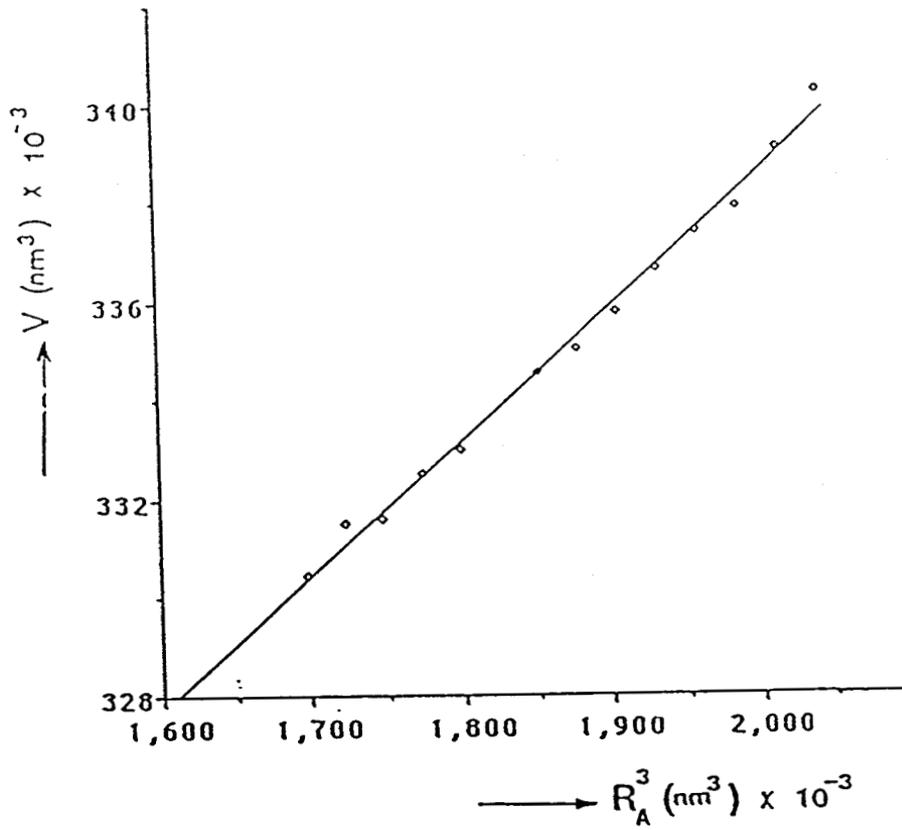


Figure I.6 : évolution du volume de la maille quadratique avec R_A^3 .

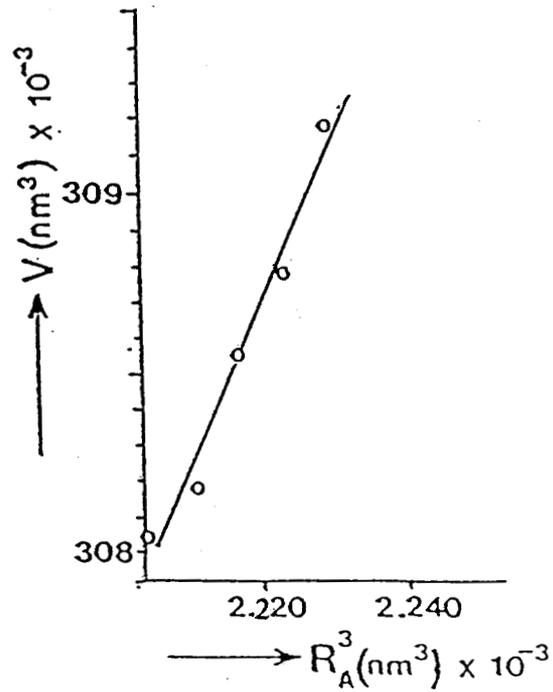


Figure I.7 : évolution du volume de la maille monoclinique avec R_A^3 .

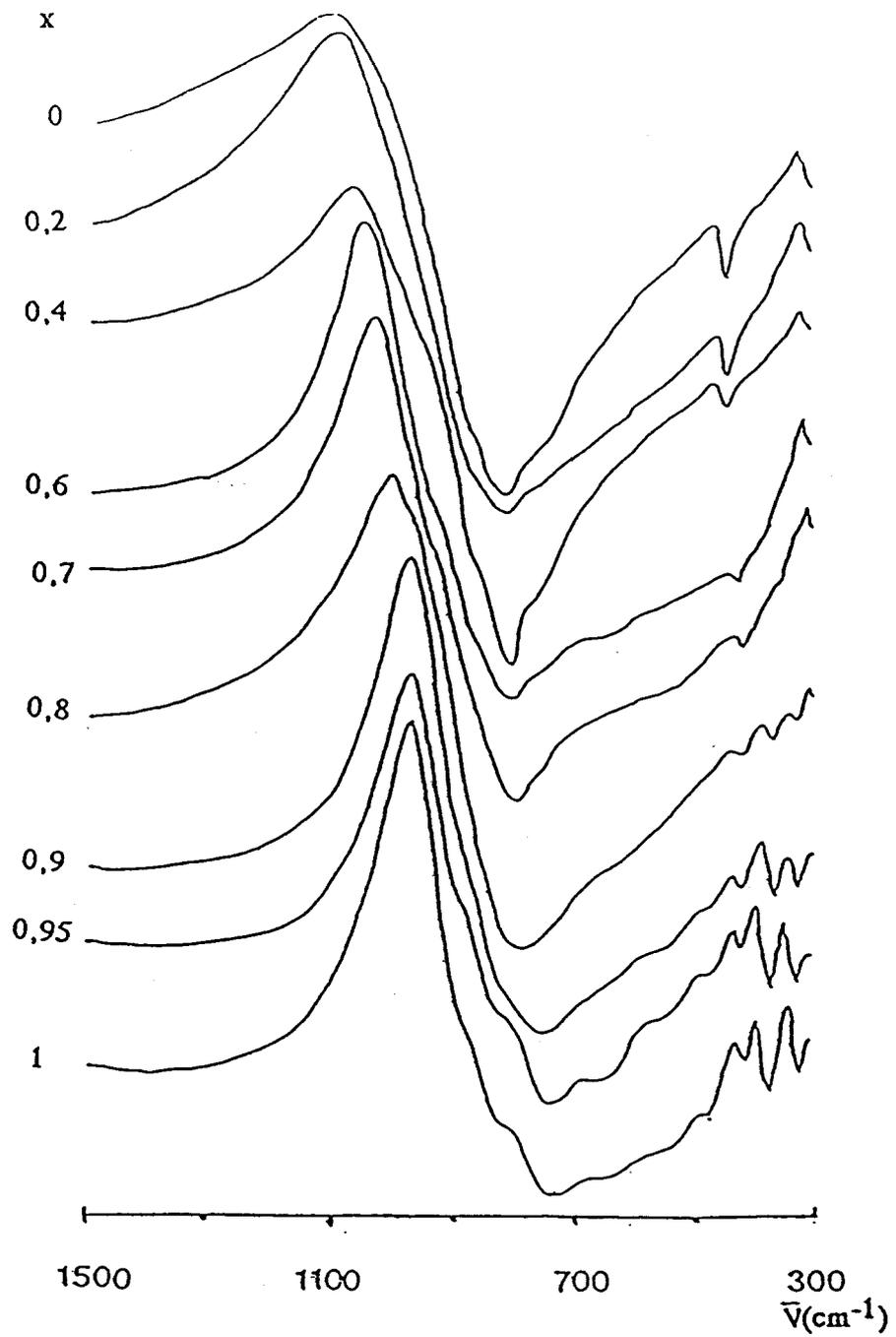


Figure I.8 : spectres IR des composés $\text{Bi}_x\text{Gd}_{1-x}\text{VO}_4$

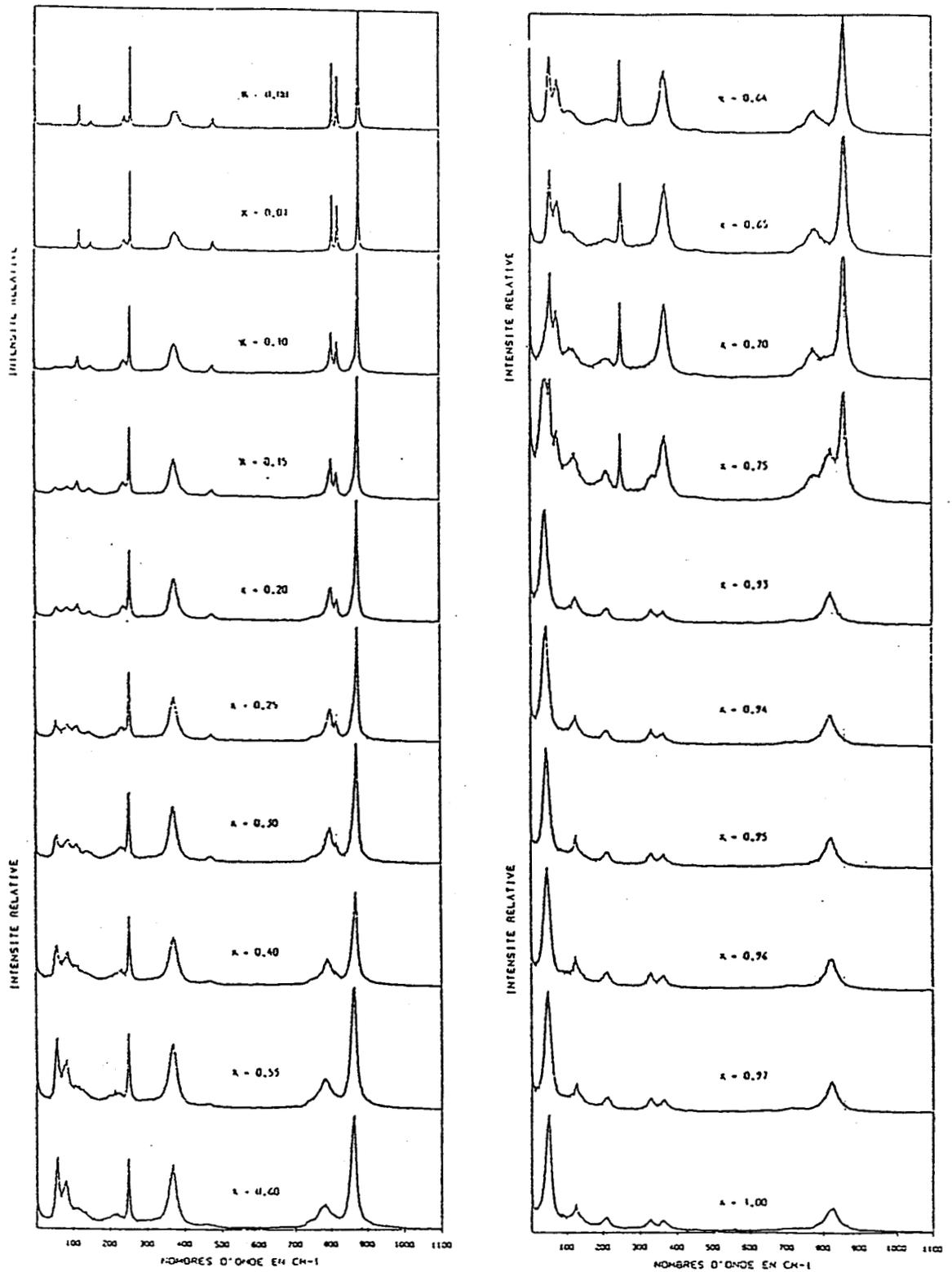


Figure I.9 : spectres Raman des composés du système $GdVO_4$ - $BiVO_4$

Tableau I.6 : attribution des bandes Raman et Infrarouge
des matrices hôtes $GdVO_4$ et $BiVO_4$.

| | GdVO ₄ | | BiVO ₄ | |
|---------------------------------------|---|------------------------------------|---|------------------------------------|
| | * $\bar{\nu}$ Raman (cm ⁻¹) | $\bar{\nu}$ IR (cm ⁻¹) | * $\bar{\nu}$ Raman (cm ⁻¹) | $\bar{\nu}$ IR (cm ⁻¹) |
| $\nu_1(\nu_s \text{ V-O})$ | 882 | | 824 | 820 |
| $\delta_2(\delta_s \text{ O-V-O})$ | 380 244 | | 366 210 | 363 |
| $\nu_3(\nu_{as} \text{ V-O})$ | 823 808 | 817 | 784 708 645 | large bande vers 685-750 |
| $\delta_4(\delta_{as} \text{ O-V-O})$ | 482 | 450 | 459 397 323 | 475 415 320 |

* attributions d'après (13)

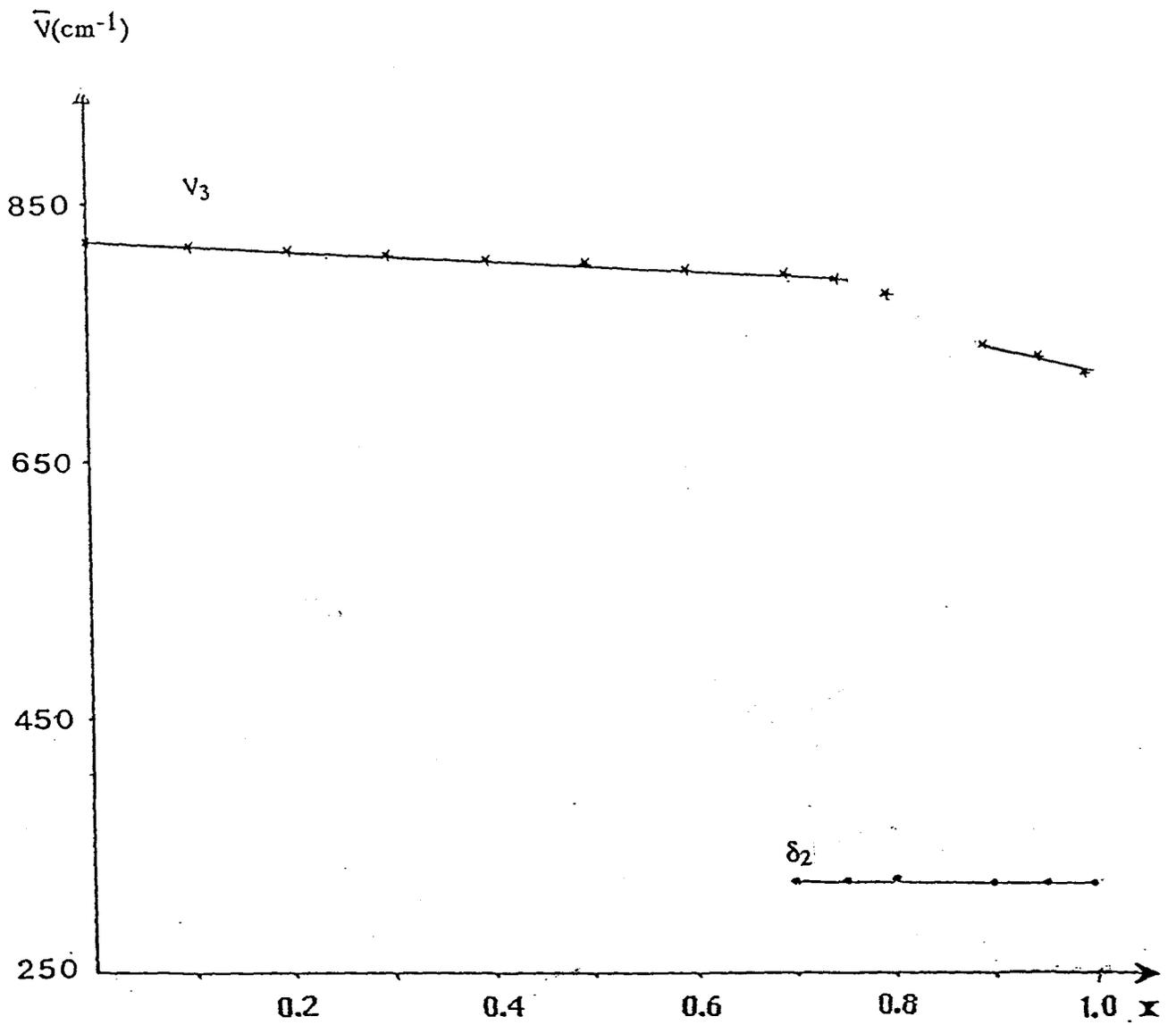


Figure I.10 : évolution des bandes IR (ν_3 et δ_2) avec x .

La fréquence d'élongation antisymétrique ν_3 diminue avec le taux de substitution, et l'on constate que son évolution fait apparaître trois domaines qui correspondent sensiblement à ceux de la phase quadratique ($0 < x < 0,75$), du mélange biphasé et de la phase monoclinique ($0,90 < x < 1$).

D'autre part les spectres Raman (figure I.9), montrent la limite de la phase Fergusonite ($0,93 < x < 1$). En effet les spectres des composés de ce domaine sont similaires à celui de BiVO_4 alors que des raies supplémentaires caractéristiques de la phase quadratique apparaissent dans les spectres des composés avec $x < 0,93$. Par ailleurs, la présence dans le spectre du composé $x = 0,7$ d'une bande très faible vers 825 cm^{-1} et d'un épaulement dans le mode mou (48 cm^{-1}) caractéristiques de la phase monoclinique laisse présumer l'appartenance de ce composé au domaine biphasé. Il peut être noté qu'une évolution spectrale des modes internes de VO_4^{3-} est observée lors de la substitution du Gadolinium par le Bismuth, ainsi, comme le montre la figure I.11 la bande relative à la fréquence d'élongation symétrique ν_1 glisse vers les basses fréquences en fonction de la substitution. Les spectres Raman des présents composés ont fait l'objet au Laboratoire (13) d'une étude plus complète, cette étude a permis de mettre en évidence une autre maille cristalline au sein de la phase quadratique. En effet, l'apparition à partir de $x = 0,1$ de nouveaux modes de vibration du réseau à basse fréquences ($< 100 \text{ cm}^{-1}$) et d'une composante de la bande relative à la fréquence d'élongation symétrique V-O (dissymétrie du côté des basses fréquences de la raie la plus intense), montre l'existence d'un second type de groupement VO_4^{3-} . Il a été alors proposé qu'un composé défini cristallisant également dans un système quadratique mais avec une structure type Scheelite, coexiste avec la solution solide de BiVO_4 dans GdVO_4 de structure type Zircon.

Les domaines d'existence de solutions solides définies par diffraction X sont donc précisés par les études IR. et Raman.

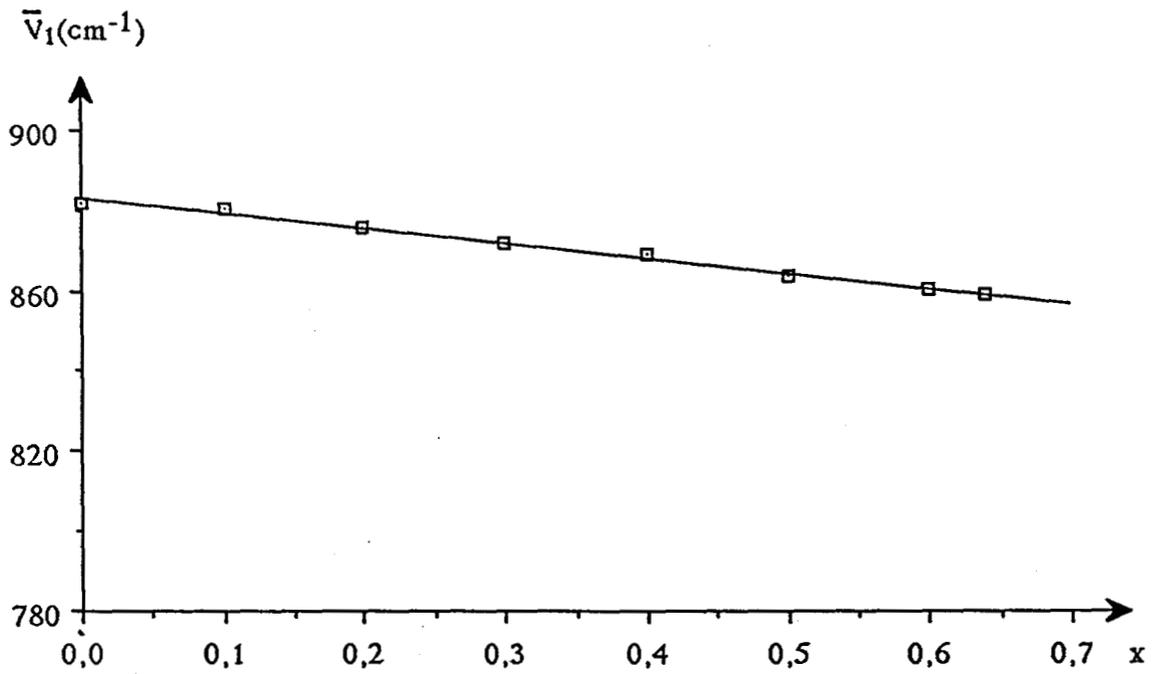


Figure I.11 : évolution de la fréquence d'élongation symétrique ν_1 dans la phase quadratique.

L'impossibilité d'une substitution totale dans le système $\text{GdVO}_4 - \text{BiVO}_4$ peut être discutée en tenant compte des propriétés électroniques des deux cations et des considérations d'Aldred (9) sur les transitions de phase.

Les terres rares doivent leurs propriétés chimiques à la couche 4f incomplète, qui dans un réseau cristallin se trouve protégée des interactions avec les autres ions par la couche externe saturée ($5s^25p^6$), alors que la structure électronique de l'ion Bi^{3+} se distingue par la paire solitaire $6s^2$ de sa couche externe. Sleight et Shannon (10) ont souligné le lien entre le comportement de cette paire solitaire et la taille de l'ion Bi^{3+}

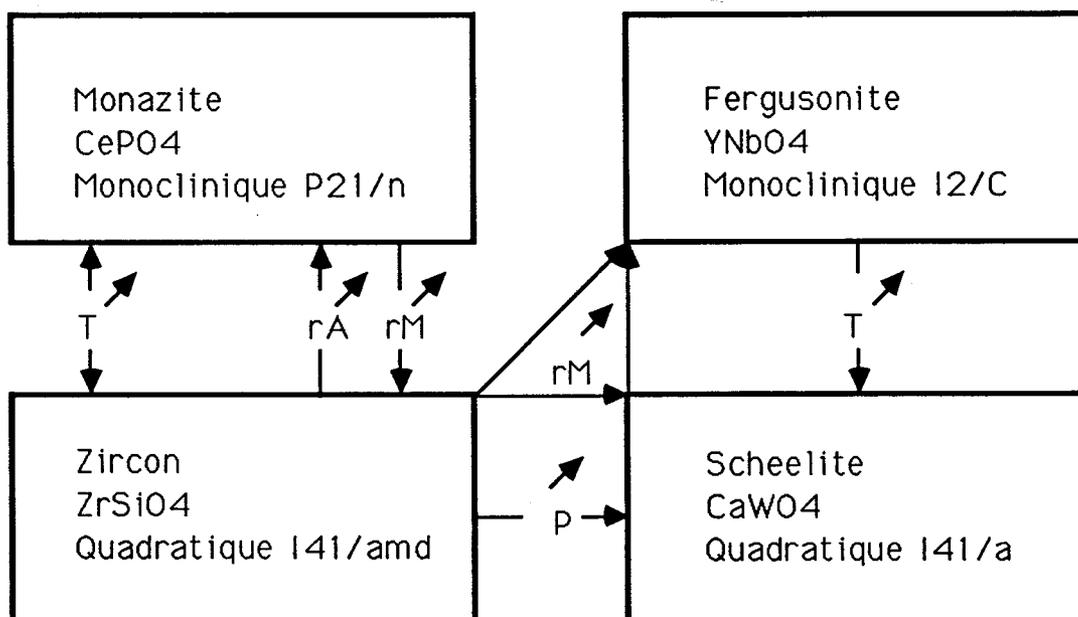
D'autre part il peut être remarqué que l'existence d'un domaine de solution solide très limité au voisinage de BiVO_4 , et la diminution du volume de la maille accompagnant l'introduction du Gadolinium dans BiVO_4 constituent des phénomènes communs aux composés du type BiMO_4 lors de la substitution de Bi et / ou de M ($M=\text{V}, \text{Nb}, \text{Sb}, \text{W}$) (14). Il faut noter que les composés BiMO_4 cristallisent à basse température dans des structures à basse symétrie.

La stabilité des structures des composés AMO_4 a été étudiée par Aldred (9), la transition d'une structure à l'autre dépend de la température, de la pression et des rayons ioniques des cations (schéma I.1).

Selon le schéma rapporté par Aldred, la transition Zircon - Fergusonite est généralement induite par l'augmentation du rayon ionique r_M et la transition Zircon - Monazite par celle du rayon ionique r_A . Dans le cas du système Gd-Bi-V-O la transition Zircon - Fergusonite a lieu avec la variation du rayon r_A , r_M étant constant, le schéma d'Aldred ne permet pas alors d'expliquer la transition à l'aide de ce paramètre. Cependant le passage de la structure Zircon à la structure Fergusonite peut être envisagé en deux étapes : une élévation de la pression permettrait dans un premier temps la transition Zircon-Scheelite, et un abaissement de la température conduirait dans un deuxième temps à la structure Fergusonite. La pression externe n'étant pas mise en jeu, la transformation Zircon-Scheelite peut être interprétée dans le cadre d'un concept de pression interne.

Schéma I.1. : Structures des composés AMO_4

(selon Aldred (9)).



L'évolution des paramètres de maille en fonction de la substitution a montré que le volume de la maille augmente avec le rayon ionique moyen R_A , ce qui peut être lié à la taille de l'ion Bi^{3+} . En effet, la substitution de Gd^{3+} dans la matrice $GdVO_4$ par un ion de volume plus important tel que Bi^{3+} entraîne à priori une augmentation du potentiel d'interaction à l'intérieur de la matrice et un accroissement de la pression sur les différents ions. L'introduction de l'ion Bi^{3+} aurait donc un effet comparable à une compression. Seulement, cet état du système serait instable, et il s'en suivrait une expansion de la maille qui verrait son volume augmenter pour compenser l'effet compresseur engendré par l'ion introduit, le système retrouverait ainsi un état plus stable, celui-ci ne serait cependant pas nécessairement identique à l'état initial. Ces considérations nous amènent à l'hypothèse

d'un processus de contraction-expansion qui ne compense pas exactement la variation induite par l'ion Bi^{3+} , un processus analogue est mis en évidence par Aldred dans le cas des solutions solides du système $\text{GdP}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ (9). L'auteur montre en effet, que la variation du volume de la maille consécutive à la substitution ne compense pas exactement celle engendrée par la différence des rayons ioniques ($r_V > r_P$).

Nous pouvons donc, suivant l'hypothèse d'un processus de contraction-expansion considérer que l'introduction de Bi^{3+} dans la matrice GdVO_4 en substitution de Gd^{3+} , peut conduire à l'accroissement de la pression interne du système. La transition Zircon-Scheelite s'expliquerait ainsi par le franchissement du seuil de pression interne, tolérable pour le maintien de la structure Zircon.

III- 2 Caractérisation spectroscopique des cations A et M

Des informations sur le degré d'oxydation et l'environnement chimique des différents éléments peuvent être obtenues à partir des énergies de liaisons des électrons de cœur et du déplacement chimique. La technique XPS bien qu'étant limitée à l'analyse de surface, présente l'avantage de permettre la caractérisation simultanée de tous les éléments chimiques des systèmes étudiés. Elle permet en outre une analyse semi-quantitative qui est cependant, souvent confrontée à des problèmes d'homogénéité de l'échantillon analysé, ce qui constitue une limitation fondamentale conditionnant la précision des informations obtenues. Néanmoins, il est toujours possible, en particulier dans le cas des solutions solides de comparer la composition massique à celle de la surface.

D'autre part, la spectroscopie de réflectance diffuse peut également apporter des informations sur l'environnement chimique des éléments et renseigner sur leur structure électronique.

Alors que la résonance paramagnétique électronique (R.P.E), plus spécifique, permet la caractérisation de l'ion paramagnétique Gd^{3+} , ainsi que la mise en évidence d'éventuels défauts (15).

III- 2 - 1 - Répartition superficielle des cations

Dans le cas de nos composés la répartition superficielle des éléments est étudiée à l'aide des rapports d'intensité XPS $I_{\text{Bi}4f_{7/2}} / I_{\text{V}2p_{3/2}}$ et $I_{\text{Gd}4d_{5/2}} / I_{\text{V}2p_{3/2}}$ obtenus à partir des réponses photoélectroniques des niveaux $\text{Bi}4f_{7/2}$, $\text{Gd}4d_{5/2}$ et $\text{V}2p_{3/2}$. Ces rapports, portés en fonction de x , sont comparés aux rapports théoriques calculés suivant la stœchiométrie des composés (figures I.12 et I.13) Ces figures montrent un écart important par rapport aux droites théoriques (représentant les rapports théoriques des intensités en fonction de x) notamment dans la phase quadratique où un défaut en Gadolinium et un excès en Bismuth sont observés à la surface. Dans le cas de BiVO_4 la teneur superficielle en Bismuth semble également plus importante en surface, la même observation a été notée par Sleight (16) pour le Bismuth dans le cas des molybdates de Bismuth, de structure Scheelite.

III- 2 - 2 - Caractérisation du cation en site $\text{M}(\text{V}^{5+})$ et de son environnement

Les valeurs de l'énergie de liaison du niveau $\text{V}2p_{3/2}$ pour une série de composés du système $\text{Bi}_x\text{Gd}_{1-x}\text{VO}_4$ sont regroupées dans le tableau I.7. Elle sont similaires à celles caractéristiques du degré +5 du Vanadium, notamment à celles rapportées par Schuhl (17) et Muller (18). La figure I.14 présente un exemple type de spectre montrant les raies des niveaux $\text{V}2p_{1/2}$ et $\text{V}2p_{3/2}$.

Pour les composés de la phase quadratique, nous avons reporté l'évolution de l'énergie de liaison du niveau $\text{V}2p_{3/2}$ ($E_{\text{L}} \text{V}2p_{3/2}$) avec la concentration en Bismuth (figure I.15). Deux domaines d'énergie peuvent être distingués. Une diminution de l'énergie de liaison est constatée quand le Gadolinium est substitué par le Bismuth. La faible variation

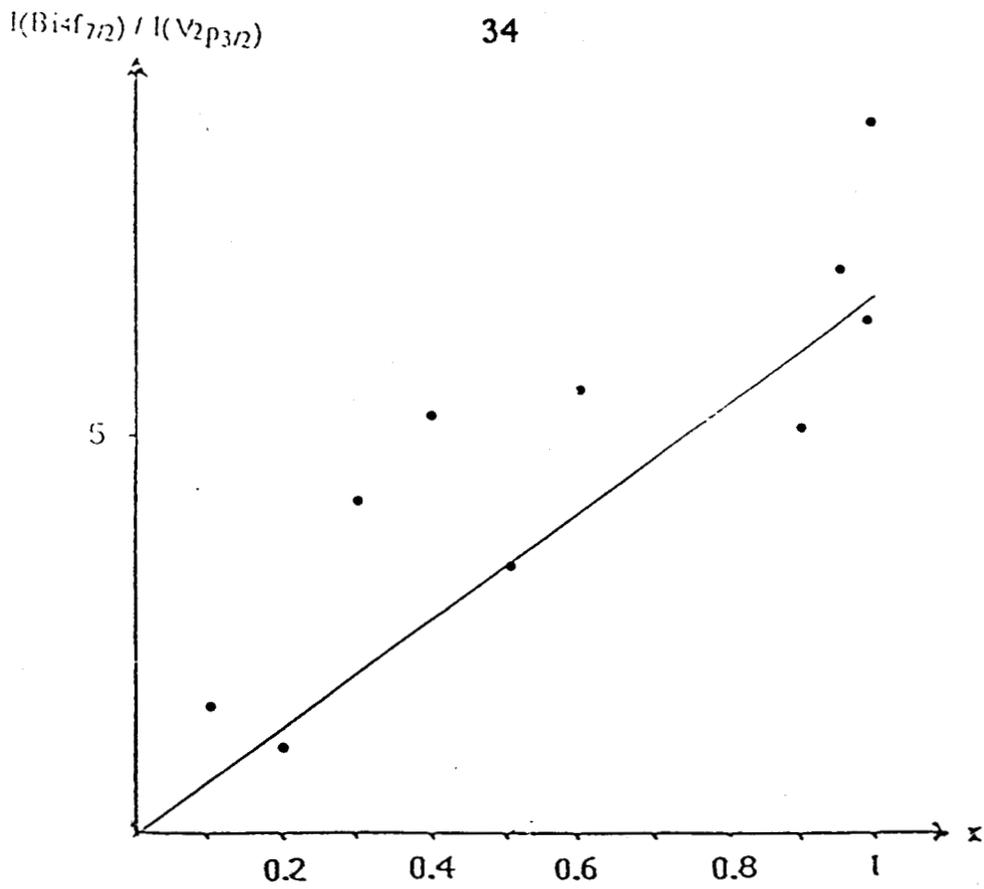


Figure I.12 : droite théorique et répartition des mesures XPS du rapport $I(\text{Bi}4f_{7/2}) / I(\text{V}2p_{3/2})$ en fonction de x .

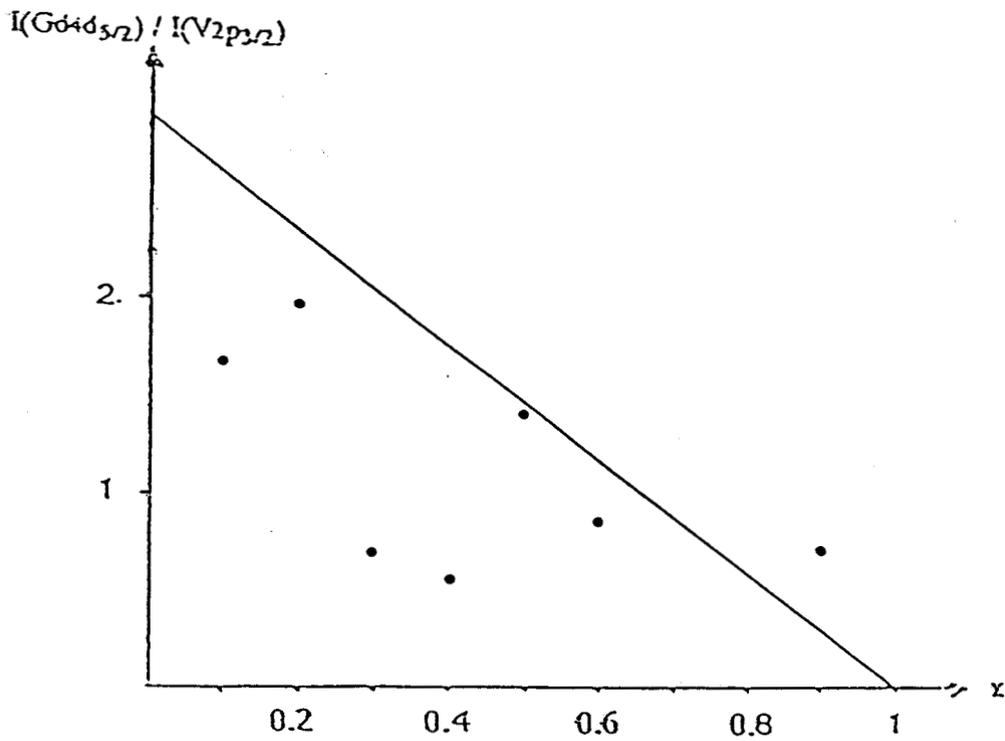


Figure I.13 : droite théorique et répartition des mesures XPS du rapport $I(\text{Gd}4d_{5/2}) / I(\text{V}2p_{3/2})$ en fonction de x .

Tableau I.7 : énergies de liaison du niveau électronique $V2p_{3/2}$
dans les composés $Bi_xGd_{1-x}VO_4$.

| x | El $V2p_{3/2}$ (ev). |
|------|----------------------|
| 0 | 518,0 |
| 0,1 | 517,9 |
| 0,2 | 517,9 |
| 0,3 | 517,4 |
| 0,4 | 517,5 |
| 0,5 | 517,5 |
| 0,6 | 517,6 |
| 0,9 | 517,2 |
| 0,95 | 517,6 |
| 0,99 | 517,6 |
| 1 | 517,3 |

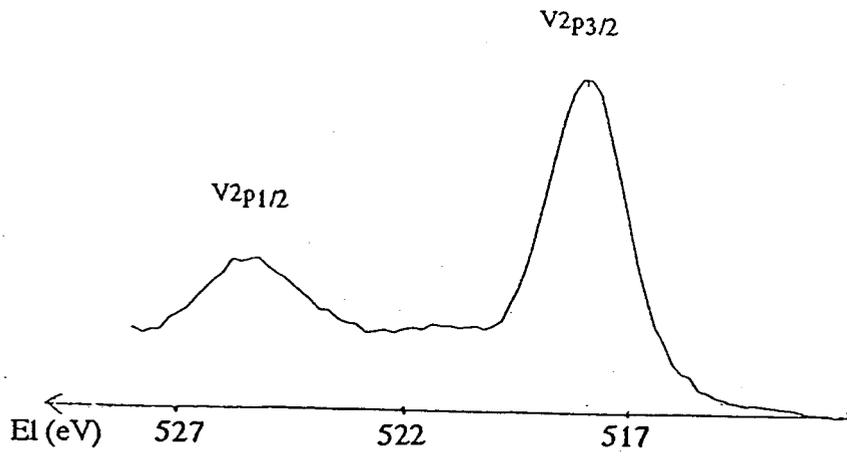


Figure I.14 : spectre XPS V2p pour $\text{Bi}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}\text{VO}_4$.

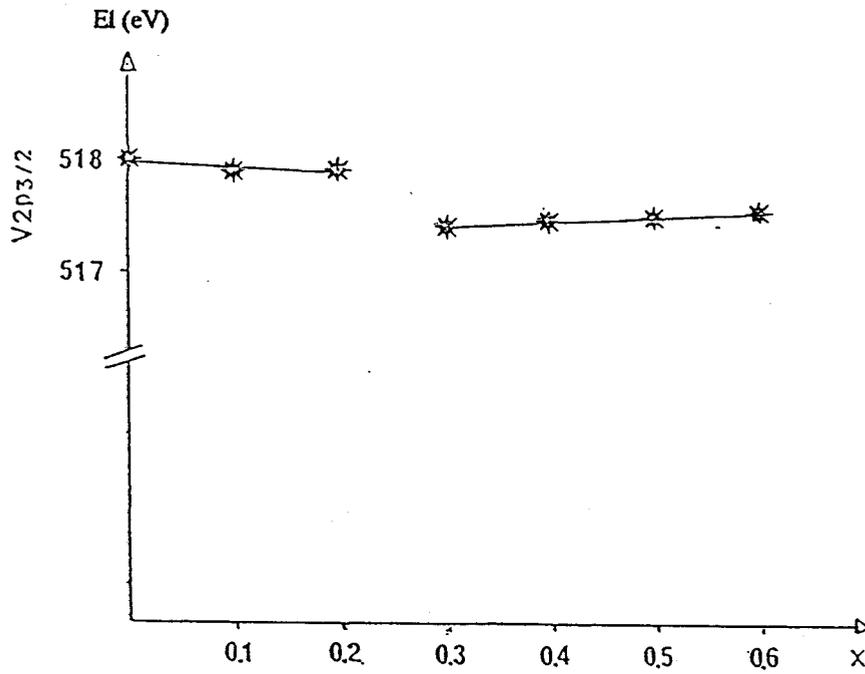


Figure I.15 : évolution de $E_i \text{ V}_{2p_{3/2}}$ avec la teneur en Bi dans la phase quadratique.

de cette énergie avec la substitution implique le maintien du degré + 5 pour l'ensemble des composés.

Les spectres RPE des mêmes composés sont complètement dominés par le signal de l'ion Gd^{3+} et ne permettent pas de mettre en évidence la présence de défauts éventuels, notamment des ions V^{4+} (figure I.22; III-2-3-2-B).

D'autre part les spectres de réflectance diffuse (figure I.16) révèlent deux bandes d'absorption dans le spectre de $GdVO_4$. La première, située entre 240 et 270 nm, est attribuée à un processus de transfert de charge (T.C) Gd-O (19), la deuxième aux environs de 320 nm correspond au processus de T.C. impliquant la composante V-O dans les orthovanadates. Alors que les spectres des composés $Bi_xGd_{1-x}VO_4$ avec $x \neq 0$ montrent l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption (dénommée par la suite bande B) qui se déplace vers les longueurs d'ondes croissantes avec la teneur en Bismuth. Un tel phénomène est observé à chaque fois qu'un ion de configuration ns^2 est introduit dans une matrice absorbant dans la région de l'ultraviolet ($CaWO_4-PbVO_4$; $CaWO_4-NaBi$; $Y_6WO_{12}-Bi$; $CaNb_2O_6-Pb$) (20).

La présence de deux zones d'énergie de liaison pour le niveau $V_{2p_{3/2}}$ dans la phase quadratique indique l'existence de deux types d'environnement pour l'ion V^{5+} . Ce résultat rejoint la suggestion qui découle de l'étude Raman, à savoir la formation d'un composé défini de structure Scheelite, coexistant avec les composés de structure Zircon. Il peut toutefois être remarqué que la coexistence de ces deux structures n'est ressentie au niveau des énergies de liaison qu'à partir du composé $x = 0,3$, alors que l'étude Raman la met en évidence à partir du composé $x = 0,1$.

D'autre part l'évolution de $E_{IV_{2p_{3/2}}}$ avec x est attribuable à un changement dans l'environnement chimique du Vanadium, ce changement est probablement causé par l'introduction dans la matrice quadratique de l'ion Bi^{3+} qui déclenche le processus de contraction-expansion précédemment admis.

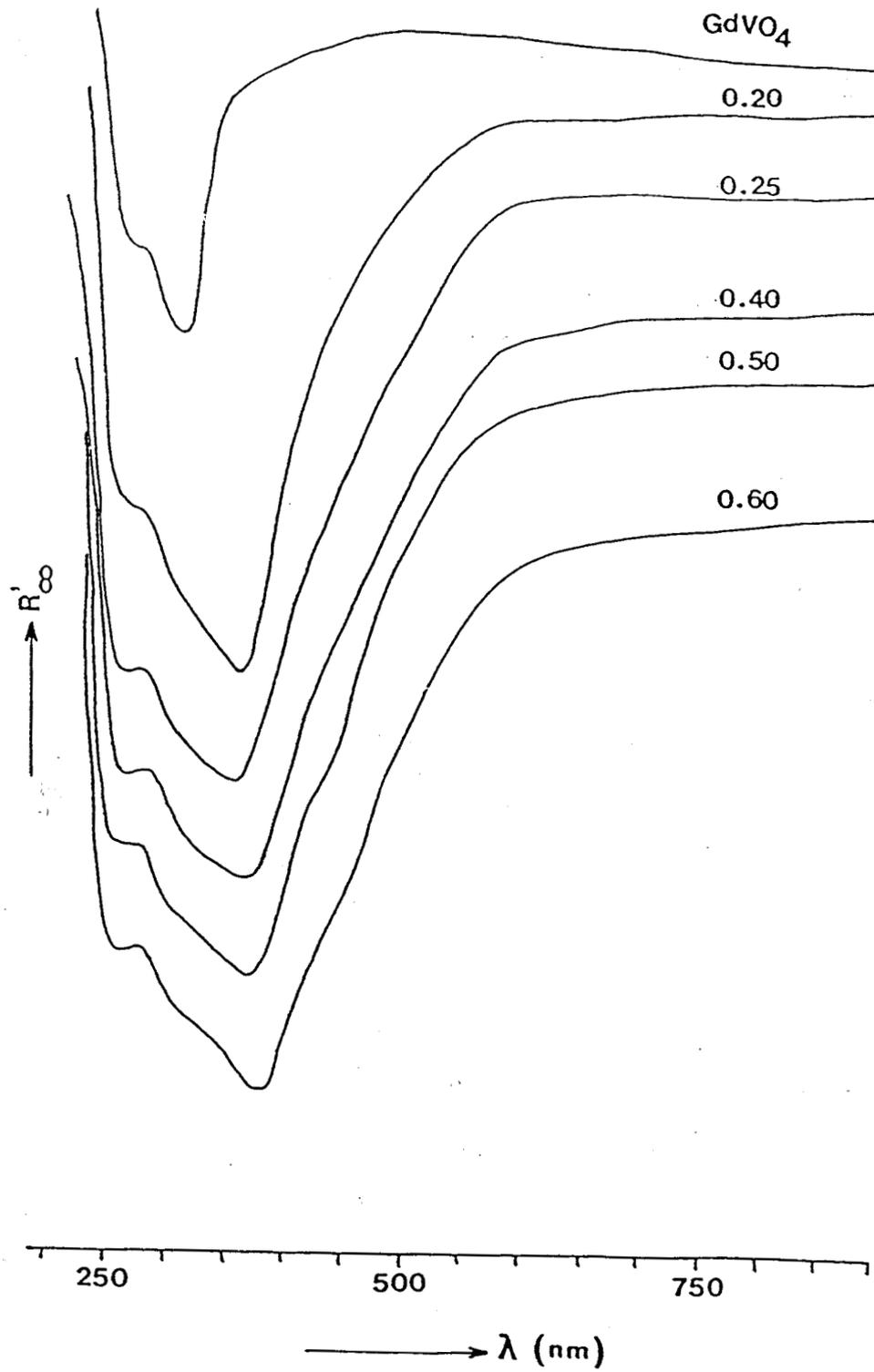


Figure I.16 : spectres de Reflectance diffuse pour les composés de la phase quadratique

Les ions Bi^{3+} et V^{5+} étant liés par un pont oxygène, l'effet de la taille de Bi^{3+} peut conduire à une diminution de la longueur de liaison V-O, ce qui expliquerait la diminution de $\text{El V}_{2p_{3/2}}$ le long de la phase quadratique. Une même explication avait été proposée par Schuhl (17) qui a rapporté les valeurs moyennes des longueurs de liaison M-O dans les oxydes simples et mixtes de Bismuth de Vanadium et d'Antimoine, pour rendre compte de la diminution de El V_{2p} entre V_2O_5 et BiVO_4 et de El Bi_{4f} entre BiVO_4 et Bi_2O_3 . Un autre phénomène pouvant conduire à la diminution de $\text{El V}_{2p_{3/2}}$ est celui de transfert de charge Ligand (O) \rightarrow Métal (V). Ce phénomène peut vraisemblablement être induit par l'introduction du Bismuth dans GdVO_4 . L'interprétation de la nouvelle bande d'absorption (bande B) apparue dans les spectres de réflectance diffuse des composés $\text{Bi}_x\text{Gd}_{1-x}\text{VO}_4$ fait intervenir soit l'état 3P_1 du Bi^{3+} soit un processus impliquant le groupement absorbant de la matrice (VO_4) et l'ion Bi^{3+} . Blasse et Brill (20) ont comparé la position de la bande observée dans $\text{YVO}_4\text{-Bi}$ (340 nm) à celle de la transition $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ de Bi^{3+} dans un composé isomorphe $\text{YPO}_4\text{-Bi}$ (234 nm), ils en concluent qu'il est peu probable que la bande dans $\text{YVO}_4\text{-Bi}$ soit due à la transition $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ de Bi^{3+} . Pour l'attribution de cette bande ces auteurs rejoignent Datta (21) qui suggère un processus de transfert de charge (T.C) faisant intervenir les composantes Bi-O et V-O. La même interprétation est donnée par Boulon (22) qui étudia la luminescence des orthovanadates de terres rares $\text{LnVO}_4\text{-Bi}$, il s'agirait selon lui d'un T.C. des orbitales 6s du Bismuth vers les orbitales vacantes 3d du Vanadium.

Le déplacement de la bande B vers les faibles énergies en fonction de la teneur en Bismuth, traduit probablement un léger changement dans l'environnement électronique du centre Bismuth-Vanadate (Bi-VO_4), siège du processus de T.C..

L'évolution, dans la phase quadratique des bandes IR et Raman qui correspondent aux fréquences de vibration de la liaison V-O, indique une modification de cette liaison avec la teneur en Bi dans la matrice. Cette variation correspondant à celle de la force de liaison peut être attribuée, soit à un transfert de charge, soit à une augmentation de la

longueur de liaison V-O, cependant cette dernière hypothèse est en désaccord avec les résultats XPS. En effet, l'énergie de liaison du niveau $V2p_{3/2}$ diminue avec la teneur en Bismuth, alors qu'une augmentation de la longueur de liaison V-O entraînerait au contraire une évolution inverse.

Nous sommes ainsi amené à privilégier l'hypothèse d'un transfert de charge renforçant la densité électronique autour du Vanadium, ce transfert peut expliquer la diminution de $E1 V2p$ et le décalage des bandes observé en spectroscopies IR, Raman et réflectance diffuse (UV-visible) avec x .

Dans la phase monoclinique, le domaine très restreint ne permet pas de suivre l'évolution de $E1 V2p_{3/2}$ en fonction de la teneur en Bismuth, Il peut néanmoins être constaté que cette énergie est plus faible que dans le domaine quadratique (tableau I.7).

Les spectres de réflectance diffuse des composés de la phase monoclinique sont présentés sur la figure I.17. Ces spectres montrent que la bande B continue à se déplacer vers les grandes longueurs d'ondes quand la teneur en Bismuth croît.

Les évolutions observées en fonction de la concentration en Bismuth dans la phase quadratique semblent ainsi se poursuivre dans la phase monoclinique, et peuvent être alors expliquées de la même façon par un transfert de charge.

D'autre part des études par spectroscopie Raman sur YVO_4 et $DyVO_4$ (23,24) (de structure Zircon) montrent une diminution des fréquences des modes internes de vibration du groupement VO_4^{3-} lors de la transition Zircon-Scheelite induite par l'effet d'une pression externe. Ce phénomène a été attribué à un transfert de charge dans le groupement VO_4^{3-} .

L'effet de la pression interne engendré par l'introduction de l'ion Bi^{3+} dans la matrice $GdVO_4$ peut dans ce cas être rapproché d'une pression externe exercée sur la matrice. La diminution des fréquences de vibration internes des liaisons V-O (IR, Raman) accompagnant la transition Zircon-Scheelite-Fergusonite (figures I.4 et I.5) est également expliquée par un transfert de charge.

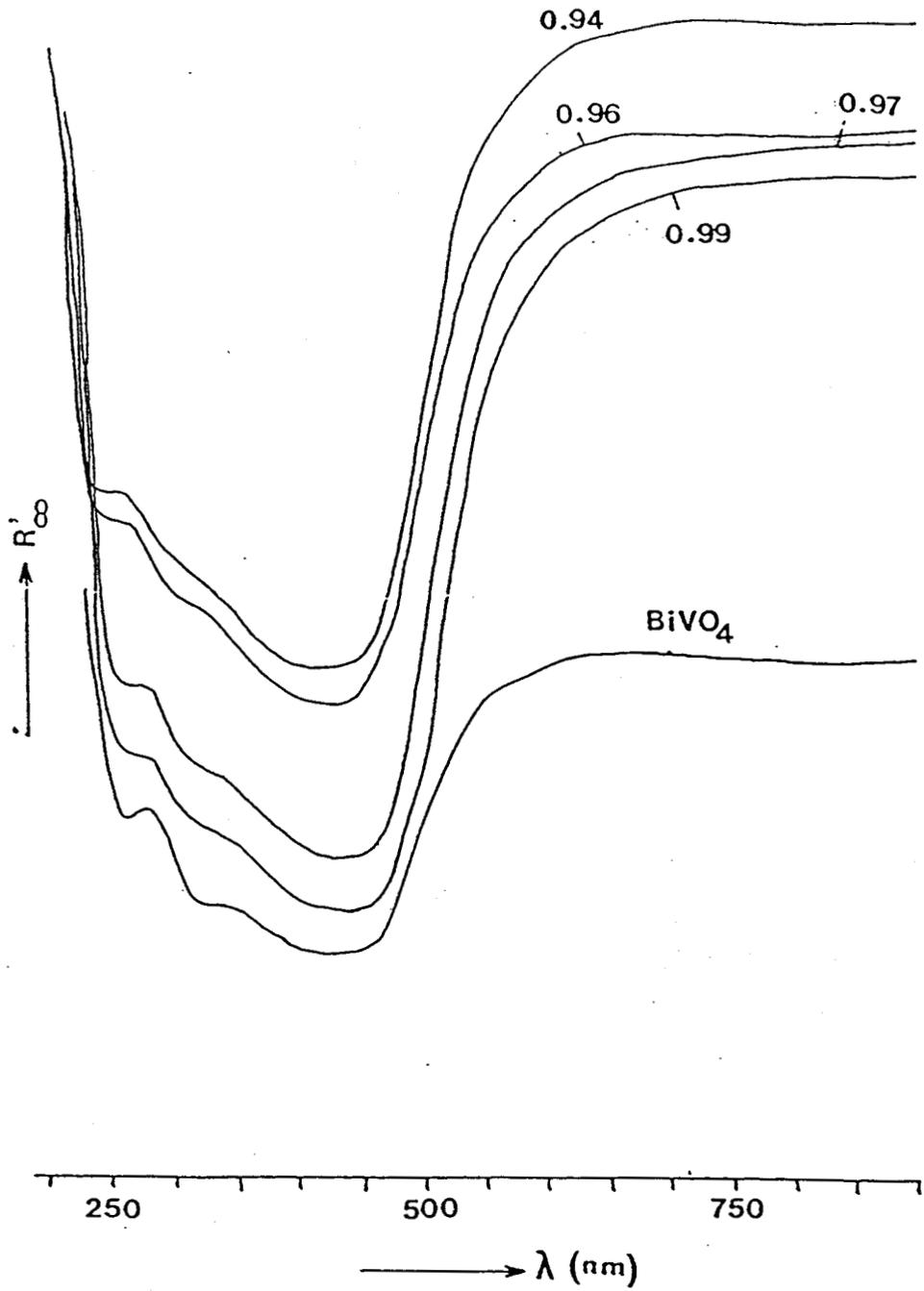


Figure I.17 : spectres de Reflectance diffuse pour les composés de la phase monoclinique.

III - 2 - 3 - Caractérisation des cations en site A **(Bi³⁺, Gd³⁺) et de leurs environnements**

III - 2 - 3 - 1 - L'ion Bi³⁺

Les valeurs de l'énergie de liaison du niveau électronique Bi4f_{7/2} (El Bi 4f_{7/2}) sont regroupées dans le tableau I.8 pour la série de composés du système Bi_xGd_{1-x}VO₄. Ces valeurs sont en accord avec celles rapportées dans la littérature pour l'ion Bi³⁺ (25-27).

Un spectre représentatif des raies photoélectroniques du niveaux Bi4f (Bi4f_{5/2}, Bi4f_{7/2}) est présenté dans la figure I.18.

L'évolution de El Bi4f_{7/2} avec la concentration en Bismuth dans la phase quadratique (figure I.19) montre que celle-ci reste pratiquement constante, alors qu'elle aurait pu augmenter, étant donné que l'ion Bi³⁺ est impliqué dans le transfert de charge du centre Bi-VO₄ mis en évidence par spectroscopie de réflectance diffuse (figure I.16). Cette énergie de liaison ne changeant pas, ceci suggère qu'une diminution de la longueur de liaison Bi-O compense l'effet de transfert de charge Bi³⁺VO₄³⁻.

L'environnement de l'ion Bi³⁺ consiste en huit ions oxygènes, une forte interaction peut avoir lieu entre les deux types d'ions et jouer un rôle dans le processus de transfert de charge impliquant la composante Bi-O. Une variation de la longueur de liaison Bi-O en fonction de l'introduction du Bismuth est donc envisageable et pourrait même être responsable de l'élargissement et du décalage de la bande d'absorption (B) dans les spectres de réflectance diffuse. Une étude au Laboratoire sur les composés Bi_xGd_{1-x}VO₄ permet une interprétation du décalage de cette bande, en utilisant le concept de pression interne induite par le Bismuth (13). Cette interprétation est en accord avec la diminution de la longueur de liaison A-O (28).

Tableau I.8 : énergies de liaison du niveau électronique
 $\text{Bi}4f_{7/2}$ dans les composés $\text{Bi}_x\text{Gd}_{1-x}\text{VO}_4$

| x | El $\text{Bi}4f_{7/2}$ (ev). |
|------|------------------------------|
| 0 | - |
| 0,1 | 159,0 |
| 0,2 | 159,2 |
| 0,3 | 159,1 |
| 0,4 | 159,1 |
| 0,5 | 159,0 |
| 0,6 | 159,0 |
| 0,9 | 159,2 |
| 0,95 | 159,5 |
| 0,99 | 159,6 |
| 1 | 159,3 |

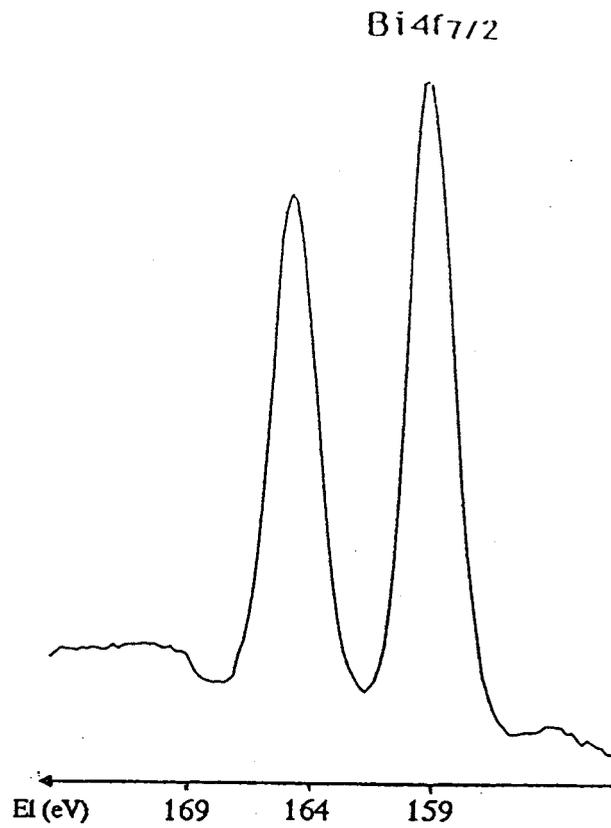


Figure I.18 : spectre XPS Bi4f pour $\text{Bi}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}\text{VO}_4$.

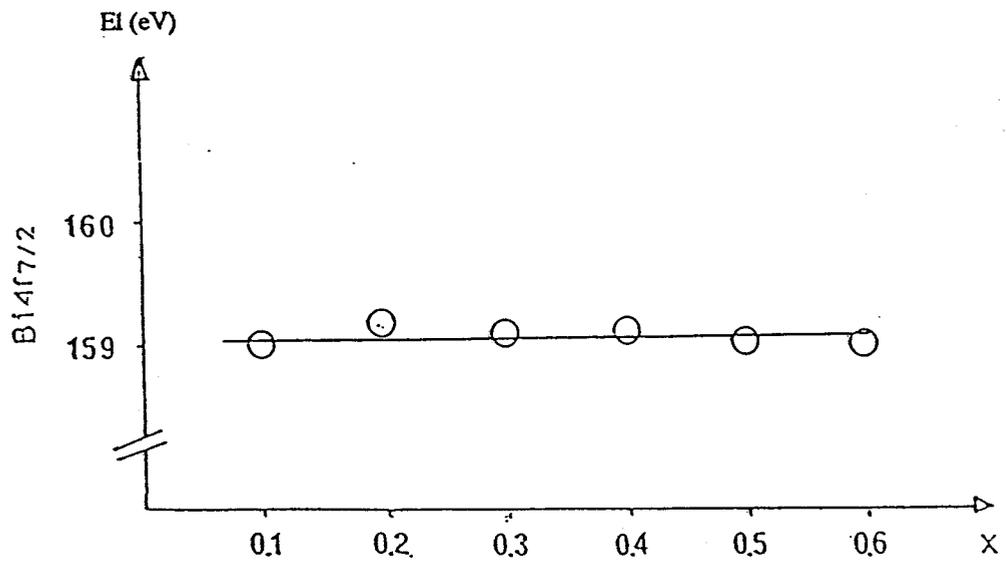


Figure I.19 : évolution de Ei Bi4f_{7/2} avec la teneur en Bi dans la phase quadratique.

Les valeurs des énergies de liaison E_l $\text{Bi}4f_{7/2}$ sont plus importantes pour les composés de la phase monoclinique que pour les composés de la phase quadratique (tableau I.8). Ceci peut être attribué au transfert de charge dans le centre Bi-VO_4 qui devient plus important, et/ou à un changement de la longueur de liaison Bi-O accompagnant la transition Zircon-Fergusonite qui se traduirait par une augmentation de la longueur de cette liaison.

III - 2 - 3 - 2- L'ion Gd^{3+}

A- Résultats XPS

Le tableau I.9 regroupe les valeurs de l'énergie de liaison du niveau $\text{Gd}4d_{5/2}$ (E_l $\text{Gd}4d_{5/2}$) pour les différents composés du système étudié. Ces valeurs semblent être caractéristiques de l'ion Gd^{3+} par analogie avec celles obtenues pour Gd_2O_3 (29,30).

Le signal $\text{Gd}4d$ (figure I.20) comporte une raie principale et une raie satellite juxtaposée.

L'évolution de E_l $\text{Gd}4d_{5/2}$ en fonction de la concentration en Bismuth dans la phase quadratique est représentée dans la figure I.21. Celle-ci montre que E_l $\text{Gd}4d_{5/2}$ diminue avec la teneur en Bismuth.

L'évolution de E_l $\text{Gd}4d_{5/2}$ peut trouver son origine dans un transfert de charge $0 \longrightarrow \text{Gd}$, ou dans une diminution de la longueur de liaison Gd-O .

L'attribution de la diminution de E_l $\text{Gd}4d$ à un transfert de charge manque d'arguments. Cependant, vu la taille de l'ion Bi^{3+} et la pression qu'il est susceptible d'exercer sur les autres ions au sein de la maille, il n'est pas déraisonnable de proposer que la longueur Gd-O diminue lorsqu'un polyèdre GdO_8 est situé entre plusieurs polyèdres BiO_8 . Cette hypothèse peut s'appuyer sur les travaux de Hazen (31) selon

Tableau I.9 : énergies de liaison du niveau électronique
 $Gd4d_{5/2}$ dans les composés $Bi_xGd_{1-x}VO_4$

| x | El $Gd4d_{5/2}$ (ev). |
|------|-----------------------|
| 0 | 142,2 |
| 0,1 | 141,9 |
| 0,2 | 142,1 |
| 0,3 | 141,8 |
| 0,4 | 141,7 |
| 0,5 | 141,6 |
| 0,6 | 141,6 |
| 0,9 | 141,8 |
| 0,95 | 141,8 |
| 0,99 | - |
| 1 | - |

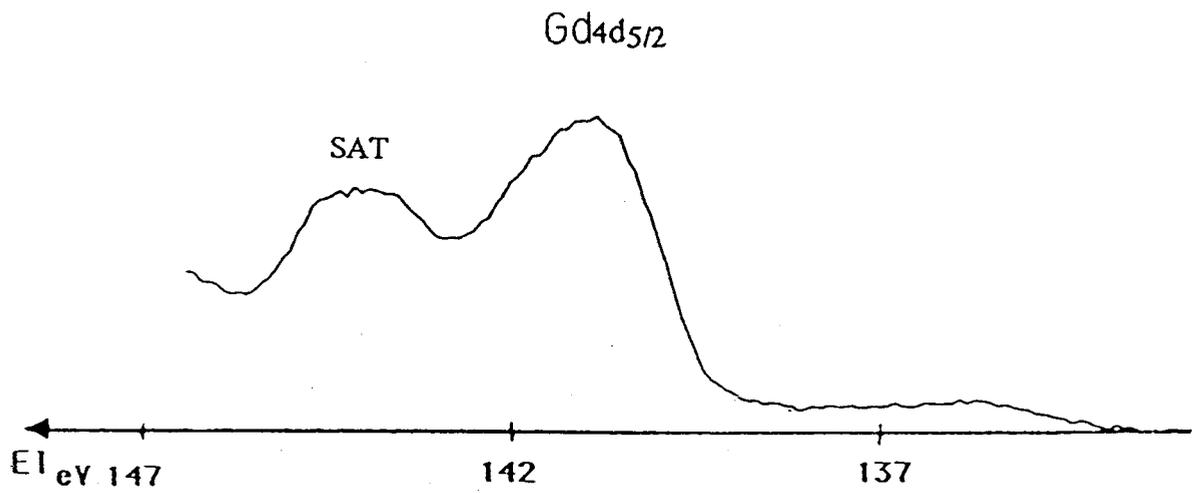


Figure I.20 : spectre XPS $Gd4d_{5/2}$ pour $Bi_{0,5}Gd_{0,5}VO_4$.

(SAT : satellite)

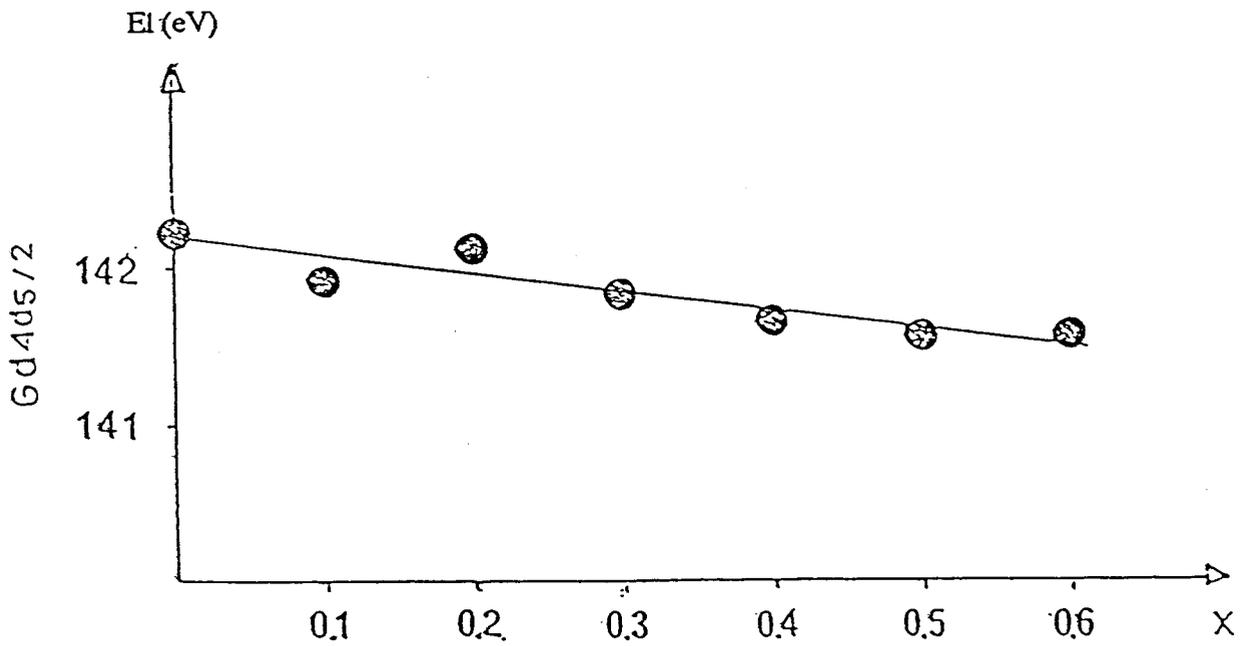


Figure I.21 : évolution de EI $Gd4d_{5/2}$ avec la teneur en Bi dans la phase quadratique.

lequel la compressibilité des composés ABO_4 de structure Scheelite (compressibilité induite par la température, la pression ou la substitution) est due à celle des polyèdres $A-O_8$. La diminution de la longueur de liaison Gd-O peut donc expliquer celle de $El\ Gd_{4d}$.

Dans la phase monoclinique, le Gadolinium est en très faible quantité, l'intensité de son signal Gd_{4d} est donc très faible, il en résulte une grande imprécision sur la valeur de son énergie de liaison, l'évolution de celle-ci n'est donc pas discutée ici.

B - Résultats R.P.E

a- Composés de la phase quadratique

Les spectres R.P.E des composés de la phase quadratique présentent tout comme Gd_2O_3 un signal large, très intense et dépourvu de structure (figure I.22.).

Le tableau I.10 regroupe les valeurs du facteur g, la largeur pic à pic des signaux dérivés enregistrés à 298K et 77K, ainsi que les valeurs du rapport des pentes B/A caractéristiques de la forme de la raie.

Les raies observées sont en outre comparées aux raies gaussienne et lorentzienne. (figure I.23).

Pour tous les composés, le signal observé est attribué à l'ion Gd^{3+} , cet ion très stable de terme fondamental $^8S_{7/2}$ présente généralement une valeur de g voisine de celle de l'ion libre ~ 2 (32,33).

Dans le cas de nos composés, la valeur de g, légèrement supérieure à 2, traduit l'effet d'interactions entre l'ion Gd^{3+} et son environnement. L'hamiltonien de spin pouvant décrire ceci, est rendu complexe par la présence d'interactions spin-spin, généralement dominantes dans les systèmes très concentrés en espèces paramagnétiques (33). Dans de tels cas le signal R.P.E. peut être analysé en considérant les facteurs de

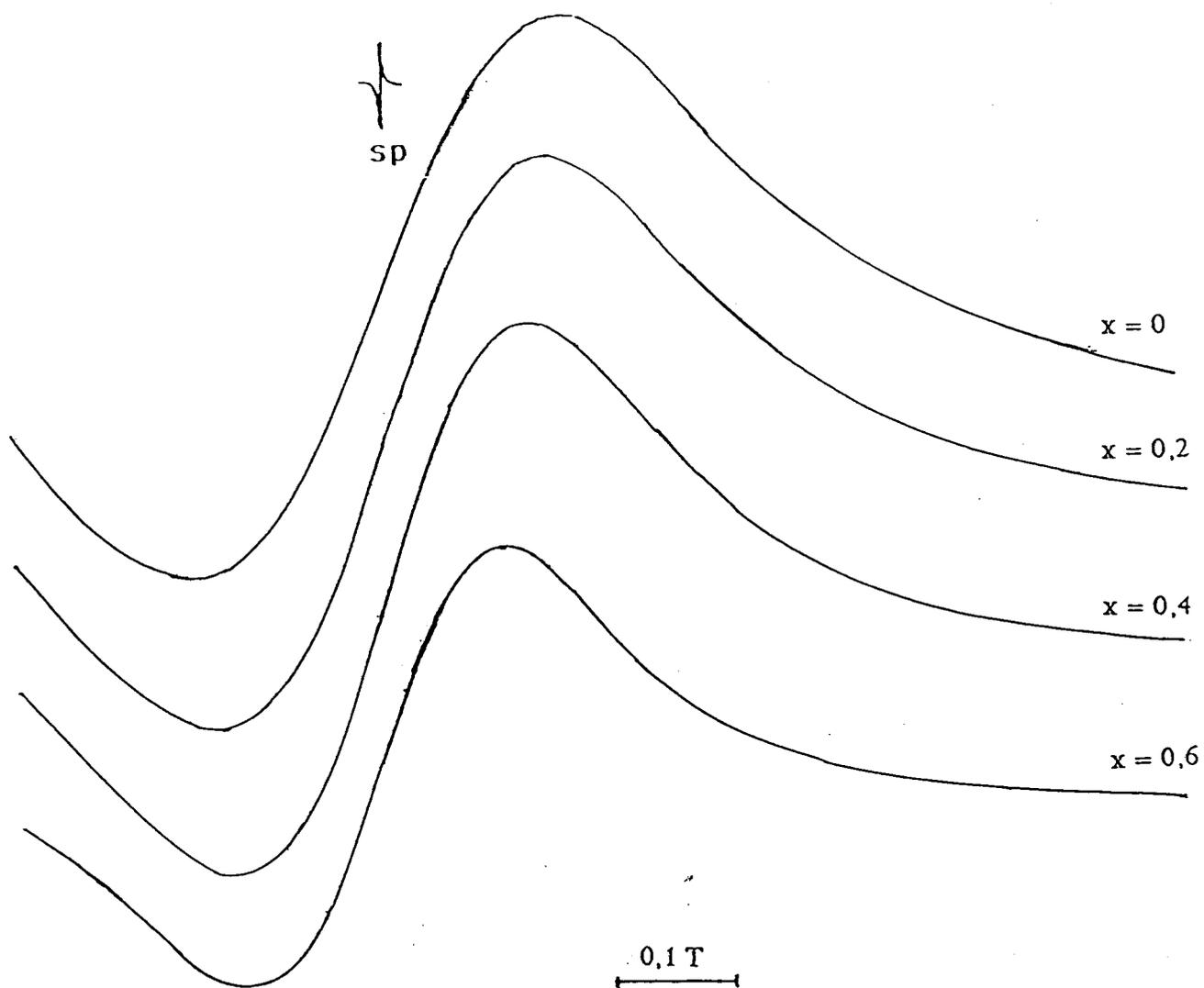


Figure I.22 : spectres RPE des composés de la phase quadratique.

Tableau I. 10 : caractéristiques des raies RPE
composés de la phase quadratique.

| x | g | ΔH_{pp} (293K) | B/A | ΔH_{pp} (77K) | B/A |
|------|------|------------------------|------|-----------------------|------|
| 0 | 2,17 | 0,310 | 2,50 | 0,335 | 2,16 |
| 0,1 | 2,17 | 0,290 | 2,87 | 0,330 | 2,13 |
| 0,2 | 2,16 | 0,275 | 2,90 | 0,315 | 2,17 |
| 0,3 | 2,16 | 0,260 | 3,00 | 0,305 | 2,30 |
| 0,4 | 2,14 | 0,245 | 3,02 | 0,293 | 2,10 |
| 0,5 | 2,14 | 0,235 | 3,07 | 0,283 | 2,30 |
| 0,6 | 2,16 | 0,224 | 2,70 | 0,268 | 2,40 |
| 0,64 | 2,16 | 0,221 | 2,65 | 0,262 | 2,45 |

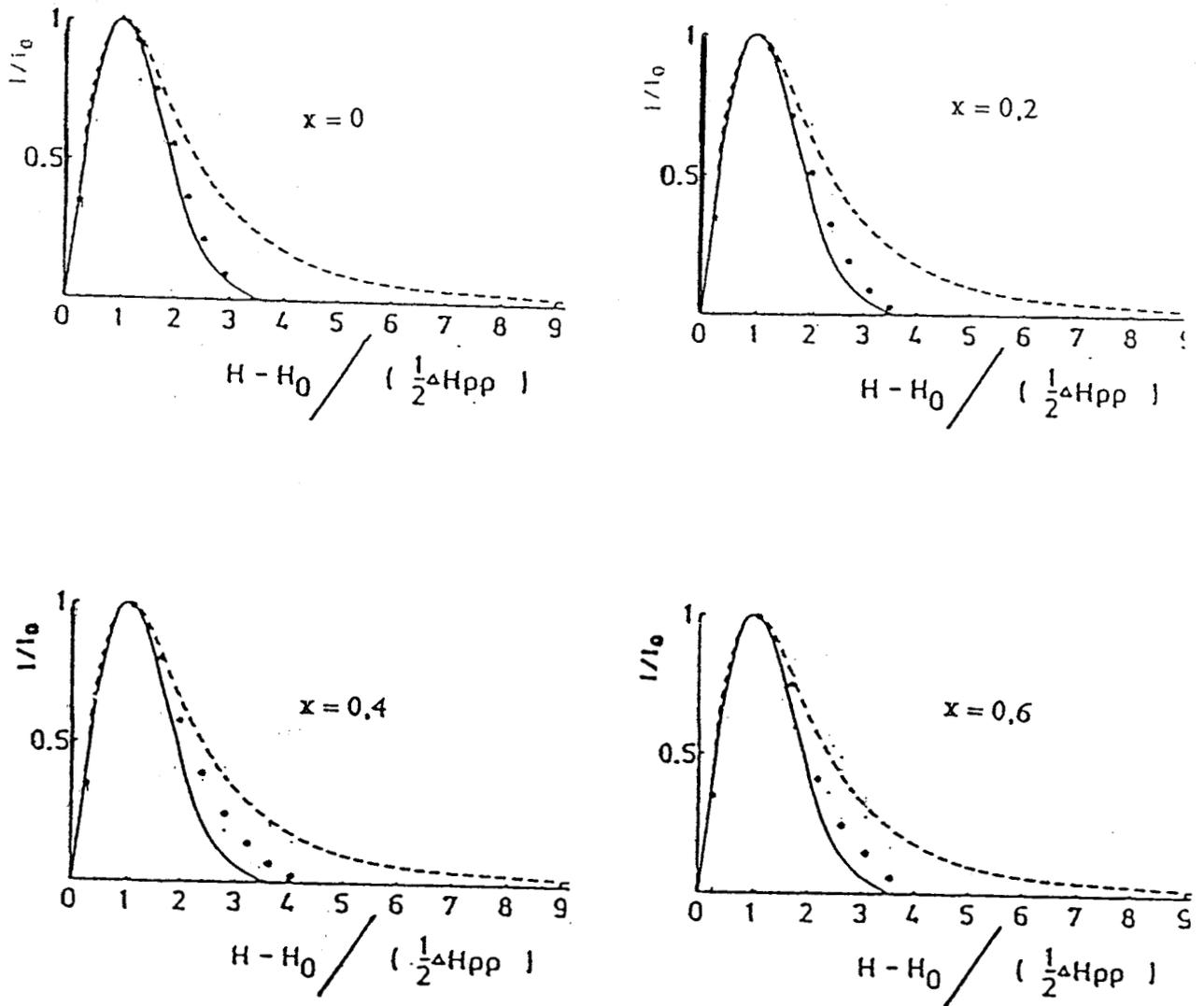


Figure I.23 : analyse de la forme de la raie (méthode de normalisation).
cas des composés $\text{Bi}_x\text{Gd}_{1-x}\text{VO}_4$ avec $x = 0 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,6$

-: raie Gaussienne
- : raie Lorentzienne.
- * : points expérimentaux.

forme et de largeur de raie. La forme d'une raie dépend du type d'interaction entre le système de spins et son environnement, alors que sa largeur dépend essentiellement des forces de ces interactions et du temps de relaxation (34).

Parmi les interactions spin-spin, les interactions dipolaires et les interactions d'échange sont les plus importantes (15). Les premières conduisent à des raies de forme gaussienne, alors que les secondes entraînent des raies de forme lorentzienne (35). La forme du signal peut donc renseigner sur la nature des interactions entre ions paramagnétiques. C'est ainsi que la présence d'interactions d'échange entre ions Gd^{3+} dans $GdBa_2Cu_3O_x$ est indiquée par la forme lorentzienne du signal (36). Dans le cas des systèmes oxydes tels que le système $Bi_xGd_{1-x}VO_4$, l'interaction d'échange se fait généralement de manière indirecte (superéchange) par l'intermédiaire des ligands (O et/ou Bi, V) tel est, par exemple le cas du système $U_{1-x}Gd_xO_2$ (15).

Le tableau I.10 montre que les largeurs de raie sont très importantes. Ces largeurs inusuelles peuvent être dûes à plusieurs facteurs qui contribuent généralement à l'élargissement d'une raie de résonance en R.P.E. (32). Cependant, la diminution de la largeur de la raie avec la dilution (tableau I.10) montre que les interactions dipôle-dipôle constituent le principal facteur d'élargissement de la raie dans le cas de nos composés. Il est, en effet, bien connu que ce type d'interaction est sensible à la concentration en espèces paramagnétiques (33). D'autres facteurs d'élargissement de raie (essentiellement de nature inhomogène) tels que la nature désordonnée des échantillons polycristallins ou la juxtaposition de raies de structure fine existent. Cependant à l'échelle des teneurs en Gadolinium dans la phase quadratique, il peut être considéré que la contribution de ces facteurs est faible devant celle des interactions dipolaires.

Les valeurs du rapport B/A (tableau I.10) et les courbes comparatives de forme de raies (figures I.23) montrent une évolution de la forme de la raie en fonction de la concentration en Gadolinium. En effet la forme de la raie qui est approximativement gaussienne pour les composés à forte teneur en Gadolinium, se rapproche progressivement de la forme lorentzienne quand la teneur en Gadolinium décroît, puis

reprend la tendance gaussienne pour $x = 0,6$ et $x = 0,64$. En terme d'interaction cette évolution de la raie entre les formes gaussienne et lorentzienne peut se traduire par une compétition plus ou moins faible entre interactions dipolaires et interactions d'échange, cette compétition étant fonction de la concentration en Gadolinium.

L'introduction du Bismuth semble ainsi favoriser les interactions d'échange. Celles-ci provenant généralement d'un transfert électronique sur les ligands (33), pourraient être liées au transfert de charge mis en évidence dans le centre Bismuth-Vanadate.

Les interactions dipolaires et interactions d'échange ayant lieu respectivement à courte et longue distance (15,33), la forme de la raie, liée à ces deux types d'interaction, donne une information qualitative quant à la distribution de Gadolinium à l'échelle atomique. Ainsi la distribution du Gadolinium dans le cas des composés $x = 0,6$ et $x = 0,64$, où la forme de la raie est plutôt gaussienne, (indiquant la domination des interactions dipolaires) peut être expliquée par un regroupement massif de groupement Gd-O-V-O-Gd. Un raisonnement analogue permet à Mendiratta (37) de conclure quant à la présence de dimères Gd-O-Gd dans le système $x\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-PbO-}2\text{B}_2\text{O}_3$.

A 77K, les spectres présentent pour tous les composés une raie asymétrique dont la partie centrale a une forme gaussienne. Un exemple en est présenté sur la figure I.24. D'après le tableau I.10 l'évolution vers la forme lorentzienne observée à température ambiante avec la concentration en Gadolinium, disparaît à basse température. Cette différence dans l'évolution de la forme de la raie en fonction de la concentration traduit une différence d'évolution au niveau des interactions spin-spin et peut être expliquée par l'effet thermique qui, à basse température, défavorise les interactions d'échanges (15).

L'asymétrie prononcée de la raie à 77K peut être due à une différence de distribution dans les niveaux d'énergie d'orientation des spins par rapport au champ extérieur, ceci se produit selon Abragam (33) lorsque la température T est telle que kT est voisin de $g\beta H$, et conduit au niveau de la courbe dérivée à un lobe qui voit son intensité augmenter aux dépens de l'autre.

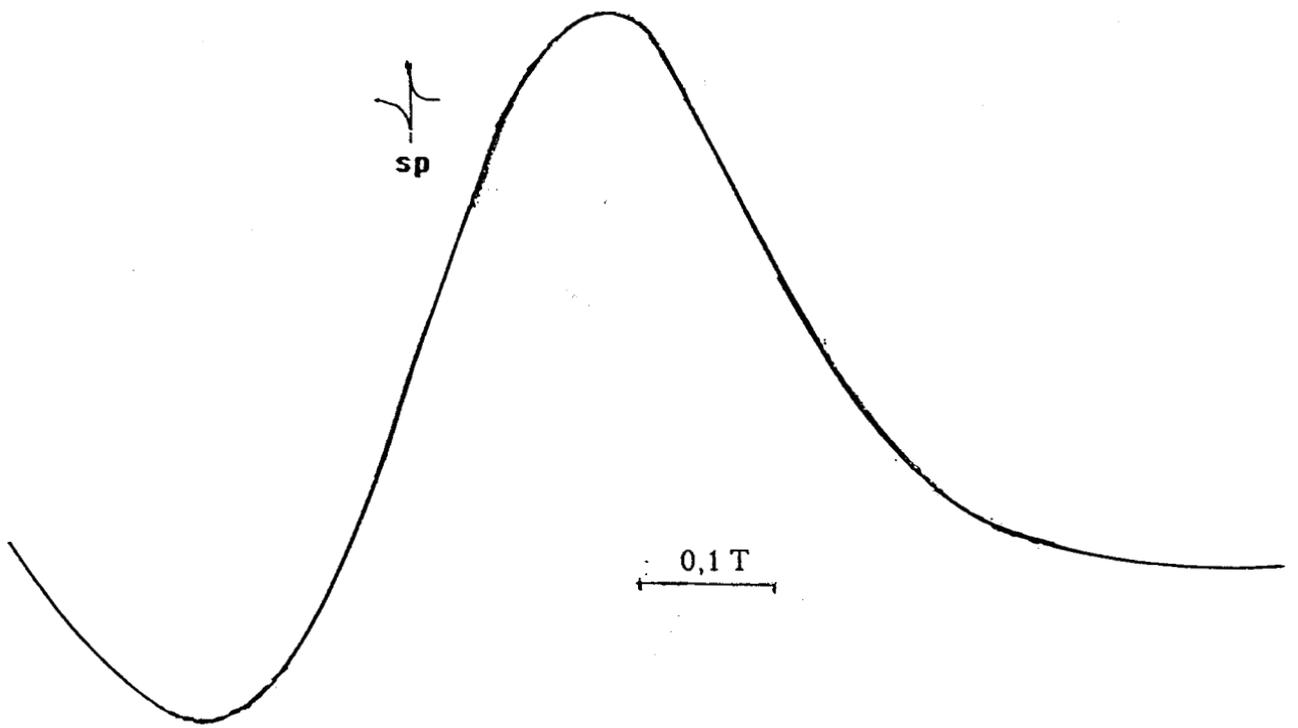


Figure I.24 : spectre RPE de $\text{Bi}_{0,4}\text{Gd}_{0,6}\text{VO}_4$ à 77K.

En présence d'interactions spin-spin, la largeur d'une raie varie avec la concentration en espèces paramagnétiques. Dans une matrice donnée cette variation peut suivre une loi plus ou moins définie selon le domaine de concentration et la distribution des espèces dans la matrice.

Les travaux de Miyak (15) sur Gd^{3+} dans la matrice $U_{1-x}Gd_xO_2$ montrent en effet qu'il existe une relation linéaire entre la largeur de la raie et la teneur en Gd^{3+} . La linéarité est dans ce cas vérifiée jusqu'à une concentration en Gd^{3+} de 18 %.

Dans notre cas la concentration en Gd^{3+} dans le domaine étudié est supérieure à 36 % (% atomique). Une relation linéaire entre ΔH_{pp} et la teneur en Gadolinium (1-x) est peu vraisemblable (figure I.25). Cette relation n'est également pas vérifiée entre ΔH_{pp} et $\sqrt{1-x}$. Par contre une relation linéaire est obtenue à température ambiante entre ΔH_{pp} et $(1-x)^2$ (figure I.26). On remarque ainsi que la largeur ΔH_{pp} décroît avec la dilution plus rapidement que selon une loi en $\sqrt{1-x}$ prévisible théoriquement. Ce phénomène provient généralement, d'après Abragam (33) du fait que la dilution ne réduit pas l'importance de l'interaction entre une paire d'ions donnée, mais réduit seulement la probabilité de la rencontrer.

Par ailleurs la rapidité de diminution de ΔH_{pp} avec la dilution, très importante dans notre cas (loi en $(1-x)^2$), s'explique à partir des résultats de l'analyse de la forme de la raie. En effet, la présence d'interactions d'échange précédemment indiquée est susceptible d'accentuer la diminution de la largeur de la raie, ceci est d'autre part confirmé par l'évolution de ΔH_{pp} avec la dilution à basse température qui suit bien une loi en $\sqrt{1-x}$ (figure I.27).

Dans le cas du domaine à faible teneur en Gd^{3+} ($x = 0,6$ et $x = 0,64$) (figure I.25) la largeur de la raie diminue nettement moins rapidement avec la dilution, ceci est en accord avec la présence d'interactions dipolaires dominantes, dont nous avons attribué l'origine à un regroupement massif d'entités Gd-O-V-O-Gd.

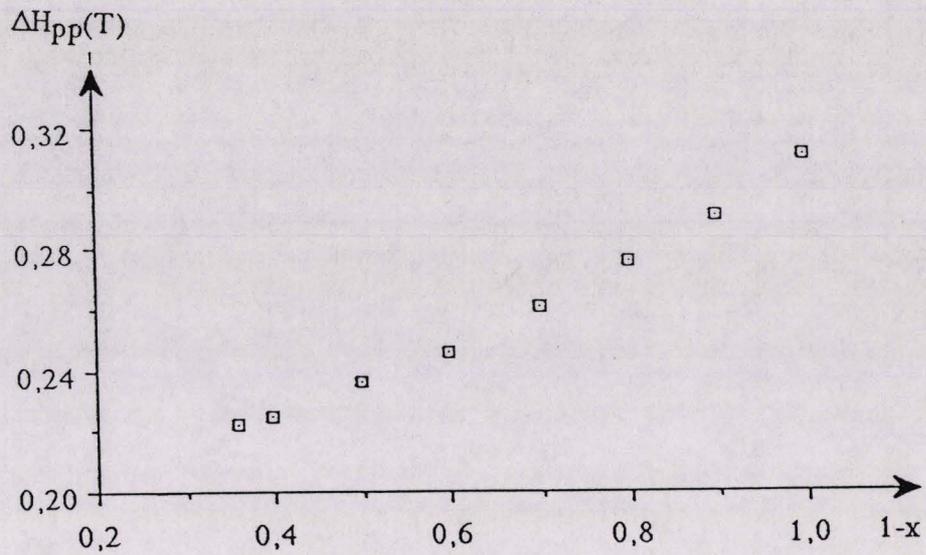


Figure I.25 : largeur pic à pic ΔH_{pp} en fonction de la teneur en Gd ($1-x$)
température 293K.

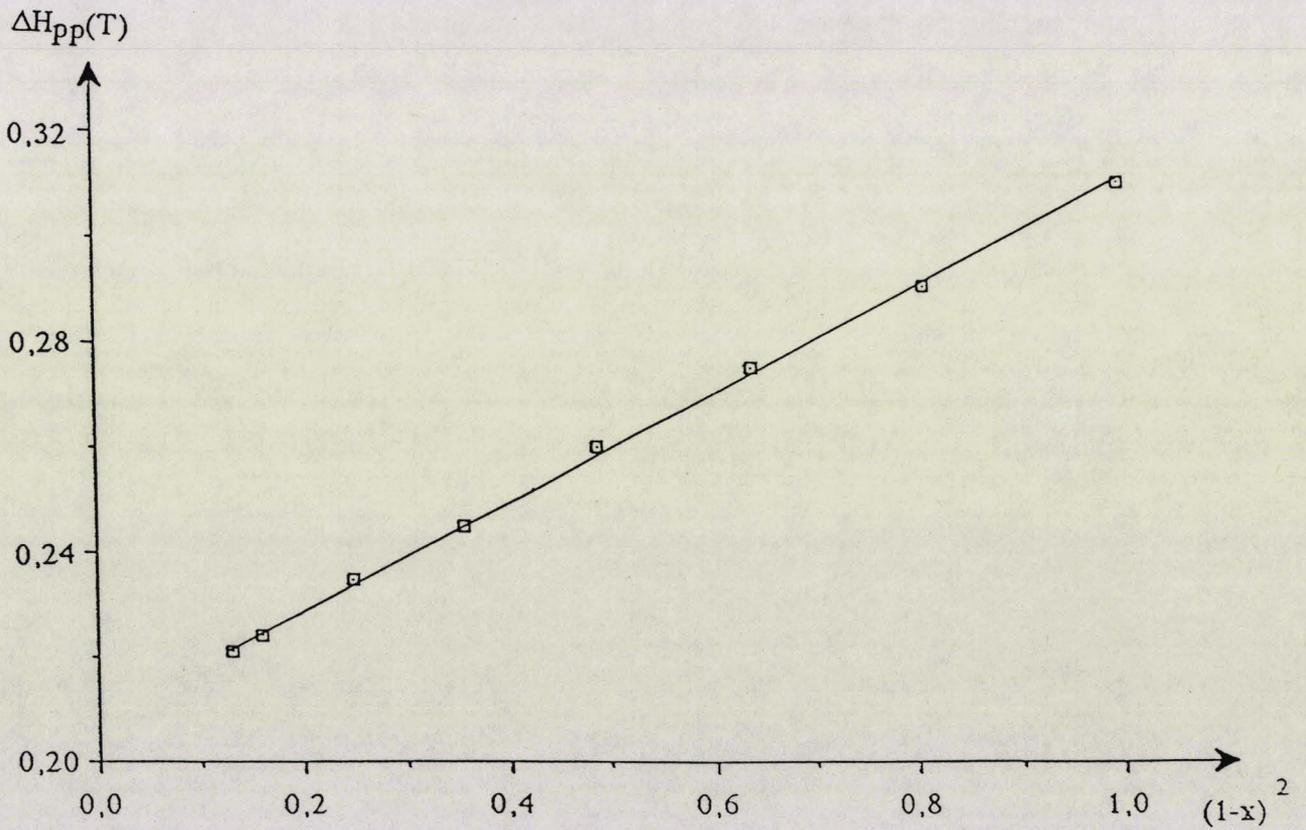


Figure I.26 : largeur pic à pic ΔH_{pp} en fonction de $(1-x)^2$
température 293K.

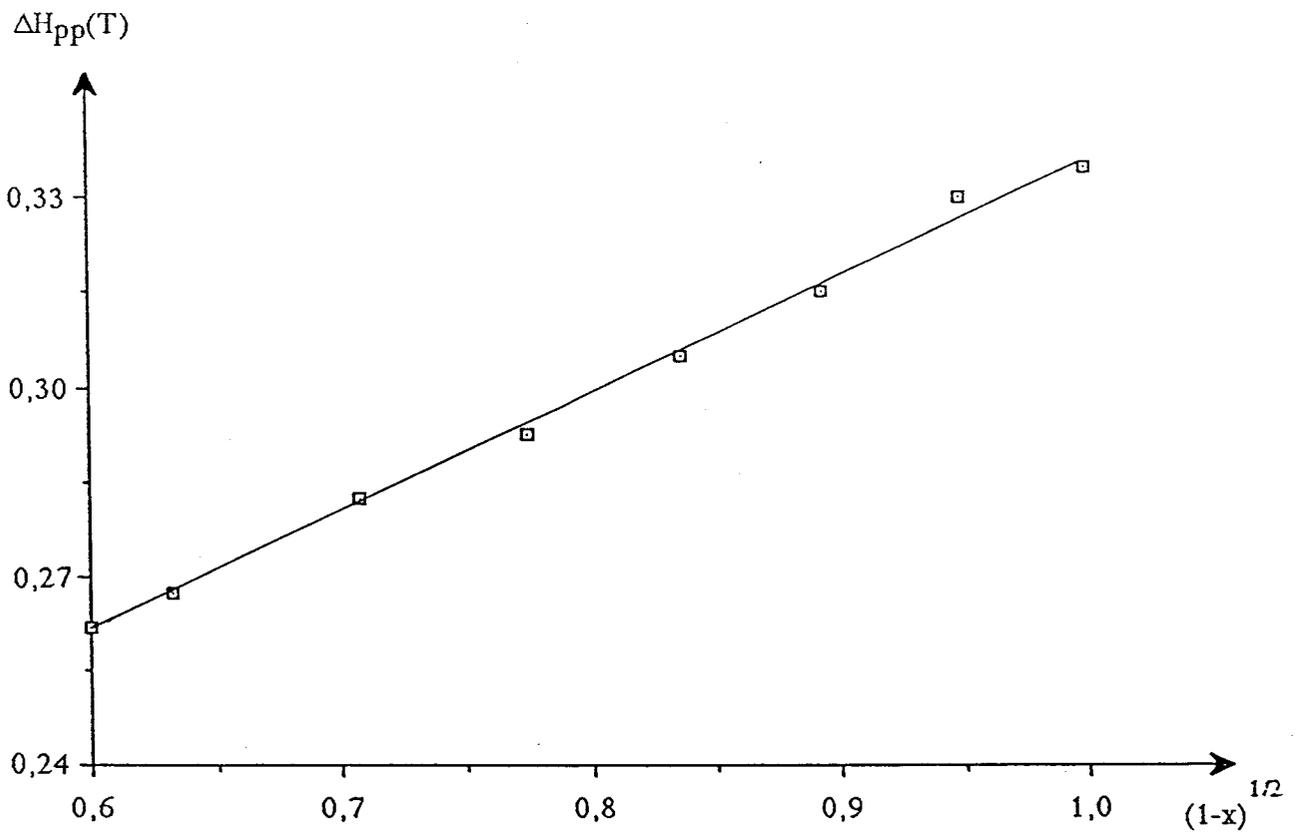


Figure I.27 : largeur pic à pic ΔH_{pp} en fonction de $(1-x)^{1/2}$
température 77K.

b - Composés de la phase monoclinique

Les composés de cette phase à faible teneur en Gadolinium présentent des spectres (figure I.28) avec un grand nombre de raies couvrant un large domaine du champ magnétique $0,8 < g < \infty$ (g étant un facteur représentatif de la position de la raie et ne correspond pas au g_{eff}). Deux raies intenses apparaissent, l'une à proximité du champ nul et l'autre à $g \sim 2,8$.

Le spectre de BiVO_4 , enregistré dans les mêmes conditions ne présente aucune raie de résonance, l'éventualité de la présence de raies dues à V^{4+} dans les spectres de $\text{Bi}_x\text{Gd}_{1-x}\text{VO}_4$ est donc à priori écartée et l'ensemble des raies attribué à l'ion Gd^{3+} .

L'hamiltonien de spin, décrivant les ions de terres rares dans les solides a été établi par Abragam et Bleaney (33), il comprend deux termes H_z et H_{cc} correspondant respectivement à l'interaction Zeeman et aux interactions dues au champ cristallin : $H = H_z + H_{\text{cc}}$.

Un formalisme d'opérateurs équivalents introduit par les auteurs permet de caractériser le terme H_{cc} à l'aide de paramètres dits de champ cristallin b_kq associés aux opérateurs de spin O_kq de degré q et d'ordre k .

Pour les ions Gd^{3+} ou Eu^{2+} dans des systèmes polycristallins l'hamiltonien de spin peut se réduire selon Iton (38) à

$$H = g_0\beta HS + 1/3 (b_2^0 O_2^0 + b_2^2 O_2^2) \quad \text{avec } 0 < \lambda' = b_2^2 / b_2^0 < 1$$

$$\begin{array}{ll} g_0 = 2,00 & \beta : \text{ magnéton de Bhor} \\ H : \text{ champ magnétique} & S = \text{ moment de spin} \end{array}$$

Pour distinguer les différents types de spectres RPE susceptibles d'être observés dans les systèmes polycristallins ou vitreux (communément appelés spectres U)

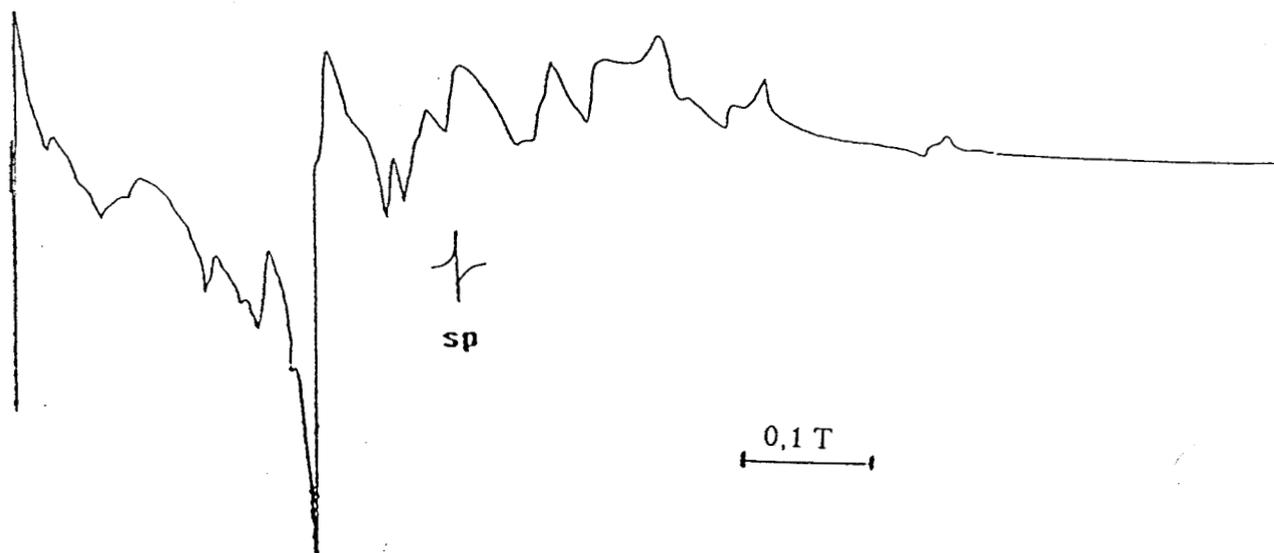


Figure L.28 : spectre RPE de $\text{Bi}_{0,99}\text{Gd}_{0,01}\text{VO}_4$ à 293K.

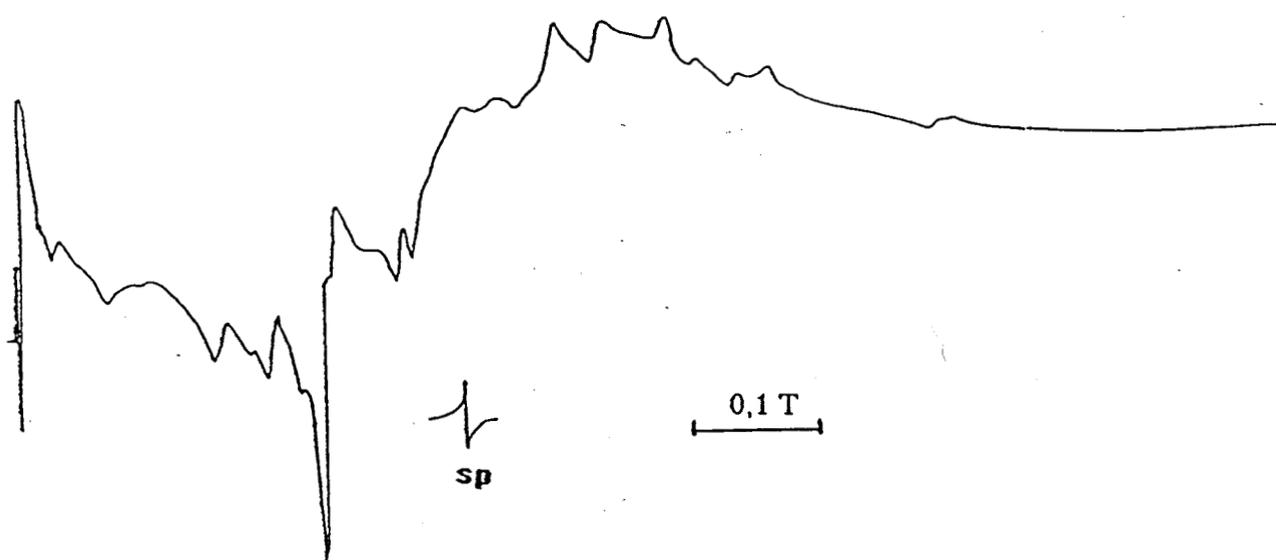


Figure L.29 : spectre RPE de $\text{Bi}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{VO}_4$ à 293K.

Brodbeck (39) a défini trois catégories de domaine de force du champ cristallin, en utilisant le rapport : $H_{CC}/h\nu$ (h : constante de Planck ; ν : fréquence microonde) :

a -Champ Cristallin faible $H_{CC}/h\nu < 1/4$ dans cette catégorie le spectre RPE est principalement concentré au voisinage de $g \sim 2$.

b -Champ Cristallin intermédiaire $1/4 < H_{CC}/h\nu < 4$ le spectre RPE consiste en plusieurs raies dont la majorité se trouve à une valeur de $g > 2$. Dans la région de faible force de cette catégorie : $1/4 < H_{CC}/h\nu < 1$ les raies sont largement disposés sur la gamme $2 < g < \infty$

c -Champ Cristallin fort $H_{CC}/h\nu > 4$ dans cette catégorie le spectre RPE est entièrement contrôlé par les quelques raies de résonance correspondant aux transitions entre les niveaux de Kramer.

Nos spectres observés pour Gd^{3+} dans $BiVO_4$ peuvent donc être interprétés par des forces de champ cristallin intermédiaires correspondant à la catégorie (b) de Brodbeck et plus précisément au domaine $1/4 < H_{CC}/h\nu < 1$ et la raie à proximité du champ nul est donc due aux transitions entre les niveaux de Kramer dégénérés (39).

Les spectres obtenus pour les composés de la phase monoclinique ne permettent finalement de tirer aucun renseignement sur l'environnement de Gd^{3+} , sinon que ces ions peuvent se trouver dans une large distribution de sites de symétrie faible et non spécifique conformément aux conclusions de Brodbeck et Iton. Ces spectres nous seront néanmoins utiles dans la mesure où nous les considérons comme caractéristiques de Gd^{3+} dans la phase Fergusonite.

c - Composés du domaine biphasé

Ce domaine étant un mélange de la phase quadratique et de la phase monoclinique ses composés présentent des spectres qui sont la superposition de ceux observés dans l'une et l'autre des deux phases (figure I.29).

IV - CONCLUSION

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à l'étude des solutions solides de substitution dans le système $GdVO_4 - BiVO_4$. Deux domaines de solutions solides sont mis en évidence par diffraction des rayons X, l'un quadratique et l'autre monoclinique. Les domaines d'existence de ces solutions solides sont d'autre part précisés par les données des spectroscopies IR et Raman. Cette dernière permet en outre la mise en évidence d'une structure Scheelite coexistant avec la structure Zircon au sein du domaine quadratique.

Partant du schéma d'Aldred qui résume les paramètres gouvernant la flexibilité structurale dans les composés AMO_4 , un concept de pression interne est introduit et permet d'expliquer la transition structurale Zircon - Fergusonite.

La caractérisation par différentes techniques spectroscopiques permet de discuter l'influence de la substitution du Gadolinium par le Bismuth dans le cadre de deux alternatives des phénomènes de transfert de charge et de flexibilité des liaisons O-Métal.

Ainsi dans le cas du Vanadium un transfert de charge, renforçant la densité électronique de l'ion V^{5+} , est mis en évidence par XPS et réflectance diffuse. L'XPS permet d'autre part de distinguer deux types d'environnement pour cet ion, conformément aux résultats de diffusion Raman.

Quant aux cations du site A, la discussion des résultats XPS semble orienter l'incidence de la substitution vers une affectation des liaisons A-O. Cette alternative étant appuyée par les travaux de Hazen sur la flexibilité des liaisons A-O dans les composés AMO_4 .

Enfin, la caractérisation spécifique de l'ion Gd^{3+} par R.P.E. permet de discuter les types d'interaction entre ions Gd^{3+} sous l'incidence de la substitution du Gadolinium par

le Bismuth dans la phase quadratique. Cette technique s'avère en revanche moins intéressante pour la caractérisation des composés de la phase monoclinique.

BIBLIOGRAPHIE

- 1- W. D. MILLIGAN and L. W. VARNON., *J. Phys Chem* 1952, **56**, 146.
- 2- A. T. ALDRED., *Acta. Cryst* 1984, **B40**, 569.
- 3- J. D. BIERLEIN and A. W. SLEIGHT., *Solid State Comm* 1975, **16**, 69.
- 4- W. I. F. DAVID and A.M. GLAZER., *Phase Transition*, 1979, **1**, 155.
- 5- A. FUENTES ROJAS., *Thèse Rennes*, 1978, 497.
- 6- G. BLASSE, A. BRIL., *J. Luminiscence*, 1970, **V3**, 109.
- 7- A. I. KOMOKOV., *Kristallografia*, (URSS), 1959, **V4**, 836.
- 8- P. PORTA, M. LO. JACONO, M. VALIGI, G. MINELL, A. ANICHINI, S. DE. ROSSI, and D. GAZZOLI., *J. Catal* , 1986, **100**, 86-94.
- 9- A.T. ALDRED, *Am Chem Soc, Symp Ser*, G. S. BARNEY, J. D. NAVRATIL and W. W. SCHULZ ed., *American Chemical Society*, Washington, DC 1984, **246**, 305314.
- 10- R. D. SHANNON., *Acta Cryst*, 1976, **A32**, 751.
- 11- J. C. BOIVIN., *Thèse de Docteur és- Sciences*, Lille, 1975.
- 12- R. D. SHANNON and C. T. PREWITT., *Acta. Cryst*, 1969, **B25**, 925.
- 13- J. GHAMRI., *Thèse*, Lille, 1990.
- 14- A. FUENTES, D. BERNARD and J. LUCAS., *Ann. Chi. Fr.* 1978, **3**, 461.
- 15- C. MIAKE, M. KANAMARU and S. IMOTO., *J. Nuc, mat*, 1986, **137**, 256-260.
- 16- A. W. SLEIGHT and W. J. LINN, *Ann. New-york., Acad. Sci* , 1976, **22**, 272.
- 17- Y SCHUHL, H BAUSSART, R DELOBEL, M. LEBRAS and J. M. LEROY., *J.Chem. Soc. Faraday. Trans. I*, 1983, 2055-2069.
- 18- J. F. MULLER, J. M. MAGAR, D. CAGNANT, J. M. MOCHOT, J. GRIMBLOT and J. P BONNELLE., *J. Organomet. Chem.* 1981., **205**, 329.
- 19- C. K. JORGENSEN., *Mol. Phys.* 1962, **5**, 271.
C. K. JORGENSEN., *Mol. Phys.* 1961, **4**, 235.
- 20- G. BLASSE and A. BRIL., *J. Chim. Phys.* 1968, **48**(1), 217.
- 21- R. K.DATTA., *J. Electrochem. Soc.* 1967,**V144**, 1057.
- 22- G. BOULON., *J. Phys.* 1971, **T32**, 333.

- 23- A JAYARAMEN, G. A. KOUROULKIS, G. P. ESPINOSA, A. S. COOPER, And L. G. VAN UITERT., J. Phys. Chem. Solids 1987, **48**, 755.
- 24- STEVEN, J., DUCLOS, A JAYARAMAN, G. P. ESPINOSA, A. S COOPER, and R. G. MAINES, Sr., J. Phys. Chem. Solids , 1989, **8**, 769_775.
- 25- I. MATSURA, and M. W. WOLFS, J. Catal 1975, **37**, 174.
- 26- B. GRZYBOWSKA, J. HABER, W. MARCZEWKI and L. UNGIER., J. Catal 1975, **37**, 174.
- 27- MATSUURA, and A. H. M. SEGHERS., Rev. Port. Quim, 1977, **19**, 1, 45.
- 28- A. W. SLEIGHT, H. Y. CHEM, A. FERRETI and D. E. COX., Mat. Res. Bull. 1979, **14**, 1571.
- 29- S. P. KOWALCZYK, N. EDELSTEIN, F. R. Mc. FEELY, L. LEY and D. A. SHIRLEY., Chem. Phys. Lett. 1974, **29**, 4, 491.
- 30- Y. UWAMINO and T. ISHIZUKA., J. Elect. Spect. Rel. Phen. 1984, **34**, 67-78.
- 31- A.M. HAZEN, L. W. FINGER., J. Phys. Solids, 1985, **46**, 253.
- 32- N. ROBERT, Z. SCHWART, C. ANTONIO, PASTOR, C. RICARDO, PASTOR, W. KEVIN. KIRBY, and DANIEL RYTZ., Phys. Rev. 1987, **B36**, 8858.
- 33- A. ABRAGAM and B. BLEANEY., Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions (Clarendon, Oxford, 1970).
- 34- S. A. RAYMOND., Electron Paramagnetic Resonance, WILEY Interscience, New york 1974, 353.
- 35- C. KITTEL and ELIHU ABRAHAMS., Phys. Rev 1953, 90.
- 36- HIKOMITSU KIKUCHI, YOCHITAMI AJIRO, YOTAKAUEDA, KOJI KOSUGE, MIKOTAKANO, YASUOTAKEDA and MASATOSHI SATA., J. Phys. Soc. Jap. 1988, **57**, 1887-1890.
- 37- S.K. MENDIRATTA, L.C. COSTA, E.G. DESOUSA., J. Mat. Sci. Lett. 1990, 301-303.
- 38- L. E. ITON, C. M. BRODBECK, S. L. SUIB, and G. D. STUCKY., J. Chem. Phys. 1983, **79**, 1185.
- 39- C. M. BRODBECK and L. E. ITON., J. Chem. Phys 1985, **83**(9), 4285.

CHAPITRE II

HYDROGENATION DU DIOXYDE DE CARBONE

I - Introduction

Les études des catalyseurs d'hydrogénation des oxydes de Carbone ont traité aussi bien de la mise en oeuvre de nouveaux systèmes catalytiques que de l'amélioration des systèmes classiques tels que ceux à base de Nickel ou de Cuivre.

Les composés $\text{Bi}_x\text{Gd}_{1-x}\text{VO}_4$ n'ayant actuellement jamais fait l'objet de travaux publiés dans le domaine de la catalyse hétérogène, nous rapportons dans cette introduction quelques données relatives aux propriétés catalytiques des éléments constitutifs de ces composés dans le domaine de l'hydrogénation des oxydes de Carbone.

Les oxydes de Terres Rares ont été utilisés dans l'hydrogénation catalytique des oxydes de Carbone, essentiellement comme promoteurs ou comme supports . Comme promoteurs ils ont un effet bénéfique sur l'activité des systèmes tels que $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et Ni/SiO_2 pour la réaction de méthanation , et du système Pd/SiO_2 pour les réactions de méthanation et de méthanolation.(1-5). Comme supports ,ils favorisent la production de produits oxygénés et celle du Méthanol en particulier , lors de la transformation du gaz de synthèse (6-11) .Plusieurs travaux ont été réalisés pour étudier le rôle des oxydes de Terres Rares comme support pour le Rhodium et le Palladium dans l'hydrogénation de CO . Hicks et Richard (12-13) ont notamment montré dans le cas de La_2O_3 que des entités LaO_x couvrent partiellement la surface du métal (Rh ou Pd) (décoration) , favorisant la dissociation de CO chimisorbé sur le site du métal adjacent . Ces entités sont de ce fait responsables de l'accroissement de l'activité du catalyseur.

Les Terres Rares ont été également utilisées dans des catalyseurs massiques tels que les composés intermétalliques (14-18) et les oxydes mixtes de structure Pérovskite (19-24) avec en particulier $\text{La}_{1-y}\text{M}_y\text{CoO}_3$ (M = Sr, Th) utilisé pour l'hydrogénation du dioxyde de Carbone (25). Il a été montré, dans ce cas, où le Méthane est le produit principal de la réaction, que si l'activité et la sélectivité du catalyseur sont reliées à Co^0

identifié comme site actif, elles sont fortement influencées par les autres cations de la matrice. La sélectivité pour les hydrocarbures en C_2^+ (C_2 , C_3 et C_4) étant affectée par la nature de l'élément promoteur. Dans le cas de l'hydrogénation de CO : (Sr>La>>Th) des résultats comparables sont obtenus.

D'autre part, les travaux d'Andriamasinoro (26) ont montré que les oxydes de Terres Rares peuvent être utilisés seuls dans la conversion du gaz de synthèse. Ces travaux montrent en effet que l'hydrogénation de CO sur l'oxyde de Lanthane conduit à la production d'hydrocarbures et de produits oxygénés.

Le Vanadium n'a été que très peu utilisé dans l'hydrogénation des oxydes de Carbone, son rôle promoteur est cependant établi. Il est montré, en effet, dans l'hydrogénation de CO que l'addition d'oxyde de Vanadium au système Ru / Al_2O_3 facilite la dissociation de la liaison C-O et favorise la production sélective de fuel liquide (27). Des mesures de chimisorption et des études par XPS et SIMS (Spectroscopie de Masse d'Ions Secondaires) ont montré qu'une grande partie du Ruthénium en surface est recouverte d'oxyde de Vanadium ajouté, sur la base de ce fait un mécanisme relatant le rôle promoteur du Vanadium est alors proposé (28,29) : par son affinité pour l'oxygène l'ion V^{3+} obtenu par réduction de l'oxyde participe à la rupture de la liaison de la molécule de CO adsorbée sur un Ruthénium adjacent.

D'autre part Saglam (30) a récemment étudié, l'effet promoteur des éléments V, Zn dans la synthèse Fischer-Tropsch sur catalyseur au Fer, les résultats de cette étude montrent que l'addition du Vanadium augmente considérablement la sélectivité en oléfines.

En ce qui concerne le Bismuth, à notre connaissance, cet élément, largement utilisé dans les catalyseurs d'oxydation des oléfines, n'a pas fait l'objet d'étude dans l'hydrogénation des oxydes de Carbone.

Ainsi, parmi les éléments du système Bi-Gd-V-O la Terre Rare est seule connue pour son activité dans l'hydrogénation des oxydes de Carbone, le Vanadium étant connu pour son rôle promoteur et le rôle du Bismuth n'ayant pas été relaté dans la littérature. L'examen des propriétés catalytiques du système $GdVO_4$ - $BiVO_4$ dans l'hydrogénation du CO_2 permet donc d'une part de compléter l'étude des catalyseurs contenant les Terres Rares, et d'autre part d'étudier le rôle du Bismuth comme élément constitutif de catalyseur d'hydrogénation de CO_2 .

En tenant compte de la structure cristalline des composés de la ligne $GdVO_4 - BiVO_4$, cinq oxydes ont été retenus pour les tests catalytiques : C_0 ; $C_{0,5}$; $C_{0,9}$; $C_{0,99}$ et C_1 correspondant respectivement à $x = 0$; $0,5$; $0,9$; $0,99$ et 1 .

Etant donnée l'influence de la pression sur les réactions de méthanation et de méthanolation les tests catalytiques sont réalisés à basse et moyenne pression et à une température relativement basse (543 K) permettant de s'affranchir de la réaction en phase homogène.

Ce chapitre a donc pour but d'étudier les performances catalytiques du système Bi-Gd-V-O (activité - sélectivité) tout en s'attachant à la caractérisation et à l'évolution de la nature du solide sous l'incidence du mélange réactionnel, pour ce faire différentes techniques spectroscopiques sont mises en oeuvre

II - Conditions expérimentales

Les réacteurs utilisés sont décrits en annexes (A IV), le tableau II.1 en résume la nature et l'usage.

Tableau II.1 : Nature et usage des réacteurs

| Réacteur | I | II | III |
|----------|---------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Nature | *R.D.P.A. (Inox) | Tubulaire (Quartz) | Tubulaire (Verre) |
| Usage | Test catalytique | Traitement pour analyse RPE | Traitement pour analyse XPS |

** R.D.P.A : réacteur dynamique parfaitement agité*

La nature du réacteur I impose une mise en forme des catalyseurs (pastillage), l'oxyde calciné, mélangé à 2% de graphite (utilisé comme liant) est pressé en pastilles cylindriques de 6 mm de diamètre.

Dans le cas des réacteurs II et III le catalyseur est utilisé à l'état pulvérulent.

II - 1 - Réacteur I : Protocole opératoire

Les tests catalytiques réalisés dans le réacteur I sont effectués selon les étapes décrites dans le tableau II 2

Tableau II.2 : Etapes du protocole opératoire : Réacteur I

| Etape I | | Pression (Pa) | Débit $10^{-3} \text{ Nm}^3/\text{h}$ | τ_c * 10^3 h.gNm^{-3} | Durée (h) |
|--|--|------------------|--|---|--------------|
| Mise en température sous N_2 | | $2 \cdot 10^5$ | 13,41 | 0,15 | 2 |

| Etape II | CO_2/H_2 mole/mole | Pression (Pa) | Température (K) | Débit $10^{-3} \text{ N.m}^3/\text{h}$ | τ_c 10^3 h.gNm^{-3} | Durée (h) |
|-------------------|---------------------------------------|------------------|--------------------|---|---------------------------------------|--------------|
| basse pression | 1/3 | $2 \cdot 10^5$ | 543 | 1,66 | 1,20 | 48 |
| moyenne pression. | 1/3 | $21 \cdot 10^5$ | 543 | 1,66 | 1,20 | 48 |

* temps de contact défini selon : $\tau_c = m/D$
 $D = \text{débit} ; m = \text{masse} (\sim 2\text{g})$

A la fin du test catalytique, le réacteur est refroidi et purgé sous N_2 , le catalyseur est ensuite prélevé après mise à l'air, puis caractérisé par spectroscopies X, IR, RPE et éventuellement par XPS.

II - 2 - Réacteurs II et III : Protocoles opératoires

Dans ces deux réacteurs, les catalyseurs sont traités par le mélange réactionnel suivant le protocole décrit précédemment pour le réacteur I : étape I puis étape II à basse pression. Une fois le traitement terminé, le réacteur est refroidi puis purgé sous N_2 .

- Dans le cas du réacteur II une étape précède l'analyse RPE, elle consiste en un traitement sous vide (5.10^{-2} Pa) à 443 K durant 2 heures.
- Le réacteur III est immédiatement transféré dans une boîte à gants, où règne une atmosphère inerte. Cette boîte est directement reliée au spectromètre XPS .

II - 3 - Techniques de caractérisation

Les techniques spectroscopiques utilisées pour la caractérisation des catalyseurs testés ou traités dans les différents réacteurs (RX, IR, RPE, et XPS) sont décrites au chapitre I (partie expérimentale).

La caractérisation par diffraction X est réalisée soit à l'aide d'une chambre à focalisation du type Guinier-De Wolff précédemment décrite soit à l'aide d'un diffractomètre à deux cercles de marque CGR. Dans les deux cas la radiation utilisée est la radiation $K\alpha$ du Cuivre

III - Performances catalytiques

III - 1 - Résultats

III - 1 - 1 - Tests à basse pression (2.10^5 Pa)

Les produits de la réaction sont principalement le monoxyde de Carbone et le Méthane. Des traces de Méthanol et d'hydrocarbures en C_2 , C_3 et C_4 sont également détectées.

La figure II.1 représente l'évolution en fonction du temps de l'activité spécifique globale pour chacun des catalyseurs testés, les activités spécifiques partielles et les sélectivités pour CO et CH_4 en fonction du temps sont respectivement portées sur les figures II.2 et II.3. Le tableau II.3 rassemble les résultats obtenus en régime stationnaire.

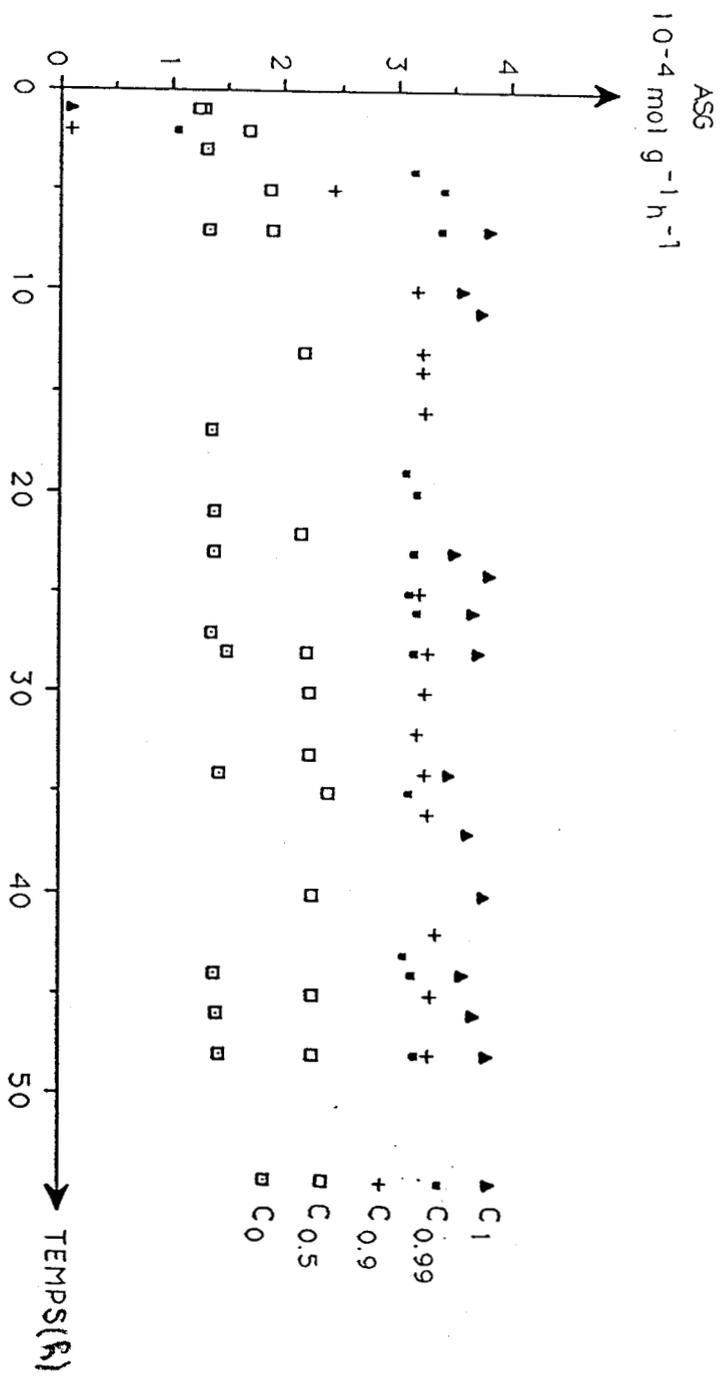


Figure II.1 : évolution des activités spécifiques globales des catalyseurs
 C_0 , $C_{0.5}$, $C_{0.9}$, $C_{0.99}$ et C_1 en fonction du temps.
 (P = $2 \cdot 10^5$ Pa ; T = 543 K)

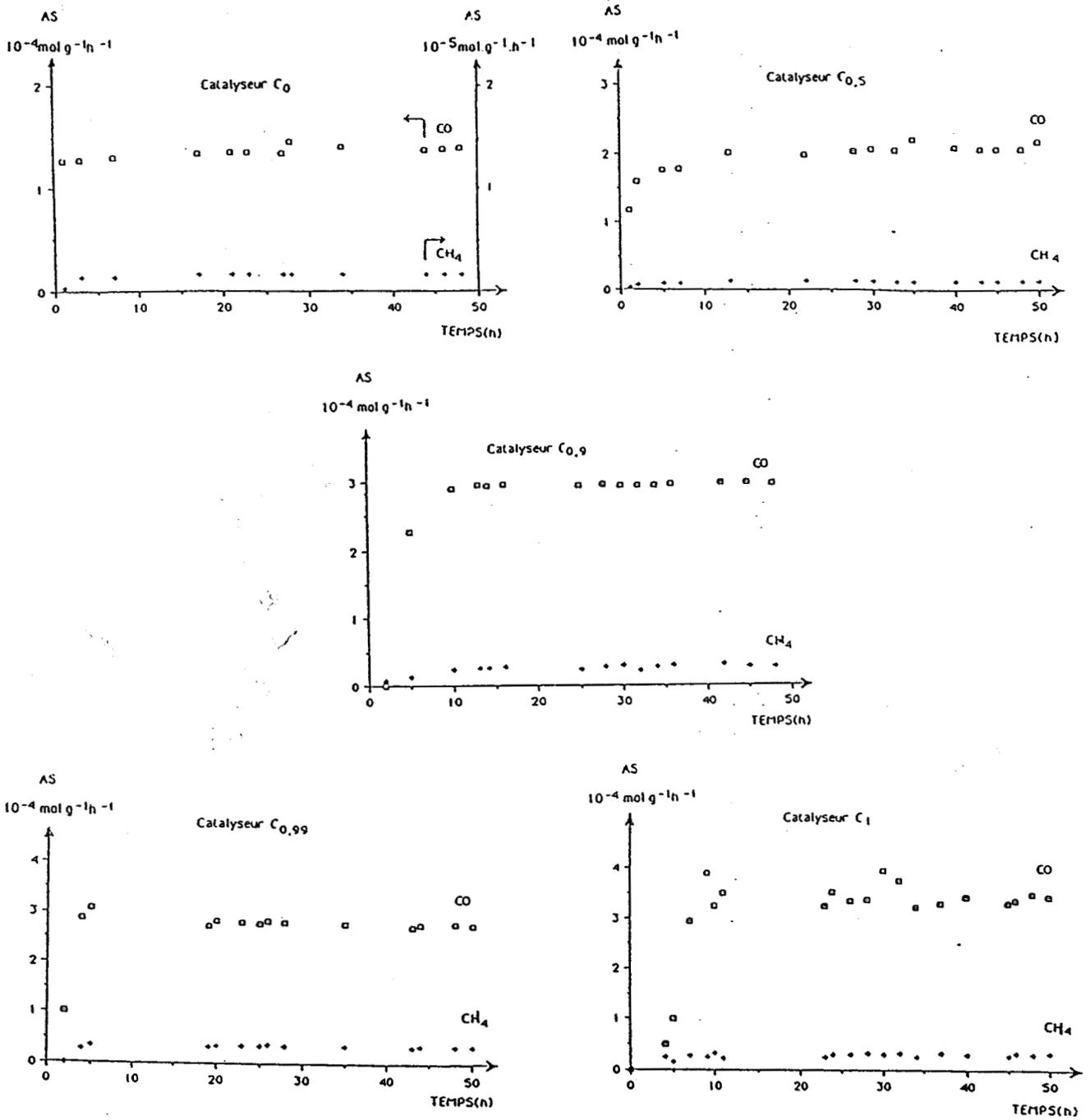


Figure II.2 : évolution des activités spécifiques partielles en CO et CH₄ en fonction du temps.

($P = 2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$; $T = 543 \text{ K}$).

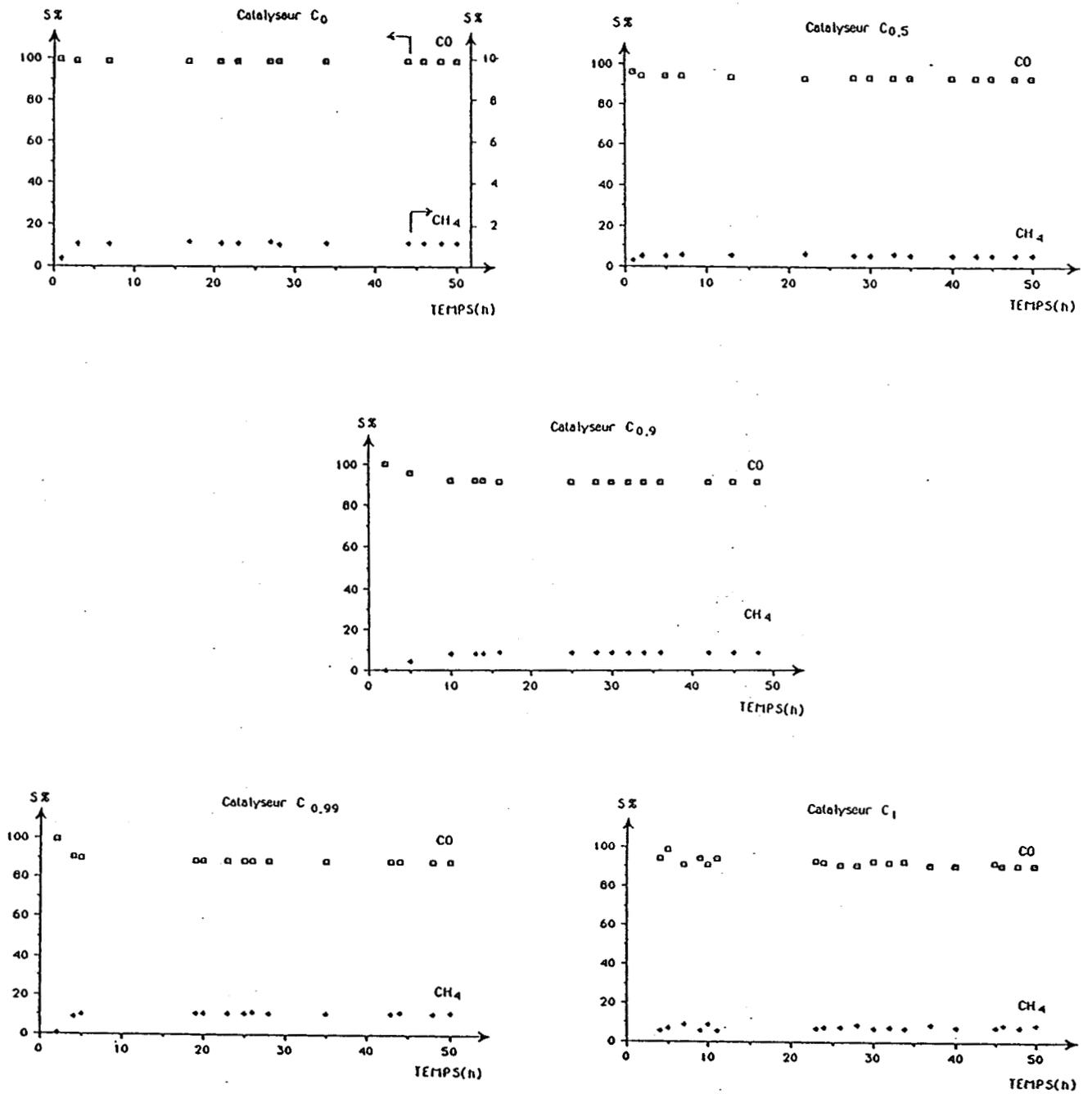


Figure II.3 : évolution des sélectivités pour CO et CH_4 en fonction du temps.

($P = 2 \cdot 10^5$ Pa ; $T = 543$ K)

Tableau II.3 : Performances des catalyseurs C_x à basse pression ($2 \cdot 10^5$ Pa)

| C_x | C_0 | $C_{0,5}$ | $C_{0,9}$ | $C_{0,99}$ | C_1 |
|---|-------|-----------|-----------|------------|-------|
| ASG x $10^{-4} \cdot \text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ | 1,40 | 2,25 | 3,25 | 3,12 | 3,83 |
| AS(CO) x $10^{-4} \cdot \text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ | 1,38 | 2,05 | 2,95 | 2,75 | 3,43 |
| AS(CH ₄) x $10^{-4} \cdot \text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ | 0,02 | 0,14 | 0,27 | 0,35 | 0,30 |
| S(CO)% | 98,00 | 93,33 | 91,66 | 88,66 | 91,33 |
| S(CH ₄)% | 1,10 | 6,00 | 8,00 | 11,30 | 8,00 |

Ces courbes de mise en régime permettent de discerner les phénomènes suivants :

- Pour le catalyseur C_0 , il semble qu'un état stationnaire soit pratiquement établi dès la première heure de fonctionnement, alors qu'une mise en régime de 15 h est observée pour $C_{0,5}$.
- Les catalyseurs les plus riches en Bismuth $C_{0,99}$ et C_1 ont une mise en régime en deux stades, l'un d'activation importante durant les quatre premières heures, l'autre de perte partielle d'activité de l'ordre de 10 % (figure II.1).
- Dans le cas de $C_{0,9}$ un état stationnaire est atteint au bout de 10h de fonctionnement.

Il peut être noté que pour tous les catalyseurs, le monoxyde de Carbone est le produit principal de la réaction et qu'une évolution notable des activités en Méthane avec la teneur en Bismuth existe (Tableau II.3). On constate en outre que la sélectivité pour le Méthane croît avec la teneur en Bismuth au détriment de celle pour le monoxyde de Carbone sauf pour C_1 , où la sélectivité pour CH_4 diminue par rapport à celle obtenue pour $C_{0,99}$.

III -1 - 2 - Tests à moyenne pression ($21 \cdot 10^5$ Pa)

Les produits de la réaction sont toujours principalement le monoxyde de Carbone et le Méthane. Les teneurs en hydrocarbures C_2 , C_3 et C_4 , ainsi qu'en Méthanol ne sont plus négligeables.

Les courbes d'activités spécifiques globales en fonction du temps, représentées sur la figure II 4 montrent des évolutions différentes selon le catalyseur :

- Pour C_0 un état stationnaire est atteint dès la première heure de fonctionnement, alors qu'avec $C_{0,5}$ il est atteint après une période de mise en régime de 15h.
- Pour les catalyseurs riches en Bismuth $C_{0,99}$ et C_1 , la mise en régime est très lente.

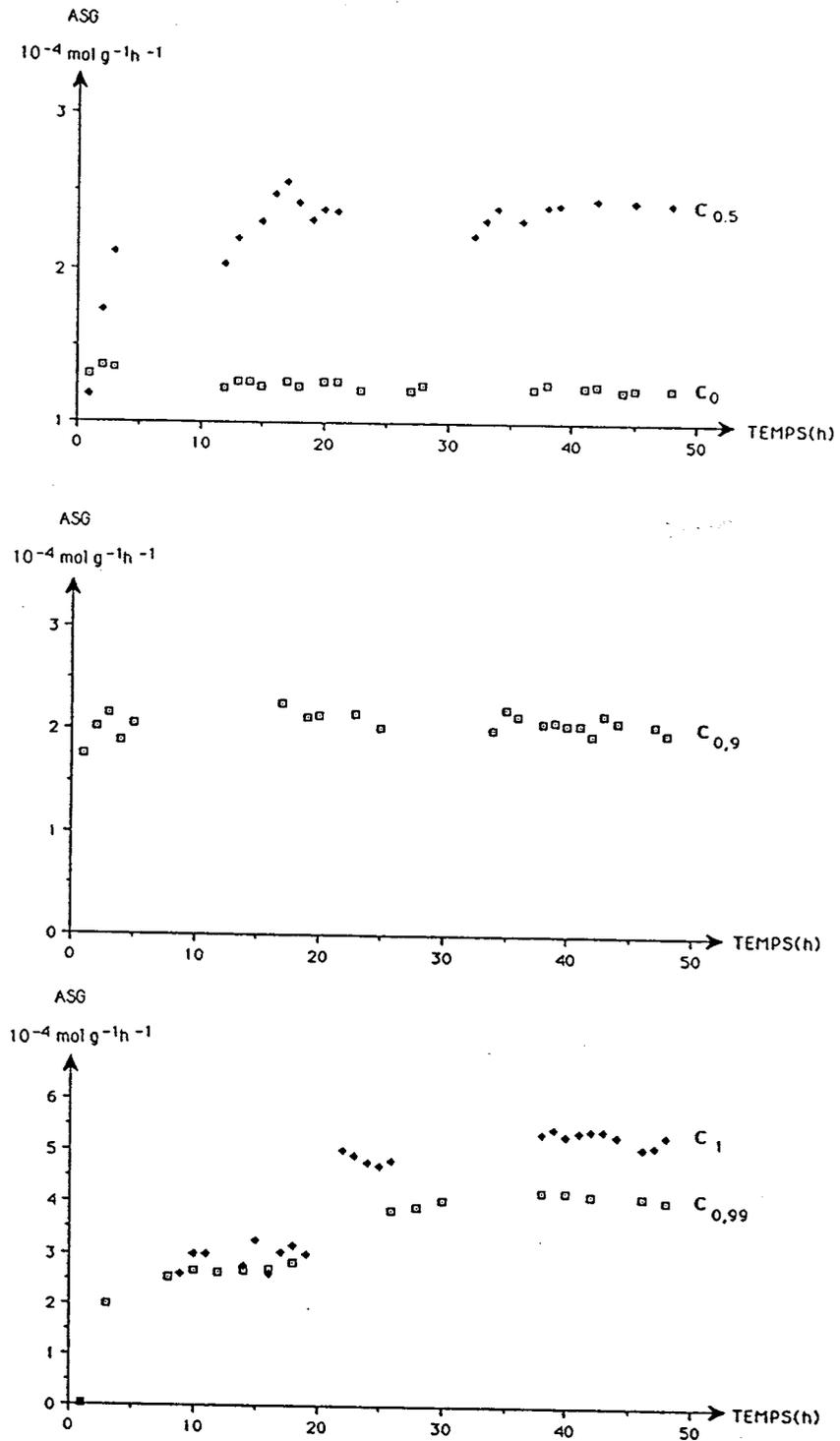


Figure II.4 : évolution des activités spécifiques globales des catalyseurs

C_0 , $C_{0.5}$, $C_{0.9}$, $C_{0.99}$ et C_1 en fonction du temps.

($P = 21 \cdot 10^5 \text{ Pa}$; $T = 543 \text{ K}$)

- Dans le cas de $C_{0,9}$, le régime stationnaire est établi assez rapidement (~2h). Les résultats obtenus en régime stationnaire sont regroupés dans le tableau II.4.

Les courbes d'activités spécifiques partielles et des sélectivités en fonction du temps sont portées respectivement, dans les figures II.5 et II.6

L'influence de la composition du catalyseur sur les performances catalytiques relevées en régime stationnaire (tableau II.4) montre que l'activité du catalyseur ainsi que sa sélectivité pour CH_4 , augmentent avec la teneur en Bismuth. (exception faite du catalyseur $C_{0,9}$ initialement biphasé pour lequel la sélectivité pour le monoxyde de Carbone est la plus élevée des catalyseurs contenant le Bismuth et les activités en produits principaux sont les plus basses).

III - 1 - 3 - Discussion

En ce qui concerne les catalyseurs issus d'une phase unique les caractères généraux suivants sont relevables en régime stationnaire :

- les activités en CO et CH_4 croissent avec la teneur en Bismuth sauf pour C_1 où l'activité en CH_4 diminue par rapport à $C_{0,99}$ à basse pression.
- les sélectivités en produits hydrogénés croissent avec la pression.
- l'activité en Co est peu influencée par la pression.

Le catalyseur $C_{0,9}$ présente un comportement particulier. A basse pression il favorise comparativement la formation de CO par rapport à $C_{0,99}$, alors qu'à moyenne pression il se révèle moins actif et présente une sélectivité pour CO comparativement élevée.

La méconnaissance des propriétés catalytiques du Bismuth dans ce genre de réaction, alliée à la complexité d'un système à trois cations complique le problème de

Tableau II.4 : Performances des catalyseurs Cx à moyenne pression (21.105 Pa)

| C _x | C ₀ | C _{0,5} | C _{0,9} | C _{0,99} | C ₁ |
|---|----------------|------------------|------------------|-------------------|----------------|
| ASG x 10 ⁻⁴ .mol.g ⁻¹ .h ⁻¹ | 1,23 | 2,76 | 2,06 | 3,95 | 5,24 |
| AS(CO) x 10 ⁻⁴ .mol.g ⁻¹ .h ⁻¹ | 1,20 | 2,05 | 1,59 | 2,68 | 3,46 |
| AS(CH ₄) x 10 ⁻⁴ .mol.g ⁻¹ .h ⁻¹ | 0,02 | 0,65 | 0,44 | 1,25 | 1,78 |
| S(CO)% | 98,06 | 74,50 | 77,36 | 68,26 | 65,00 |
| S(CH ₄)% | 1,80 | 23,50 | 21,35 | 30,49 | 33,00 |
| AS(C ₂ +) x 10 ⁻⁶ .mol.g ⁻¹ .h ⁻¹ | 0,18 | 2,90 | 0,90 | 3,40 | 6,60 |
| AS(CH ₃ OH) x 10 ⁻⁶ .mol.g ⁻¹ .h ⁻¹ | 0,24 | 4,00 | 1,80 | 1,90 | 2,10 |
| S(C ₂ ⁺)% | 0,15 | 1,07 | 0,45 | 0,85 | 1,25 |
| S(CH ₃ OH)% | 0,19 | 1,42 | 0,89 | 0,48 | 0,41 |

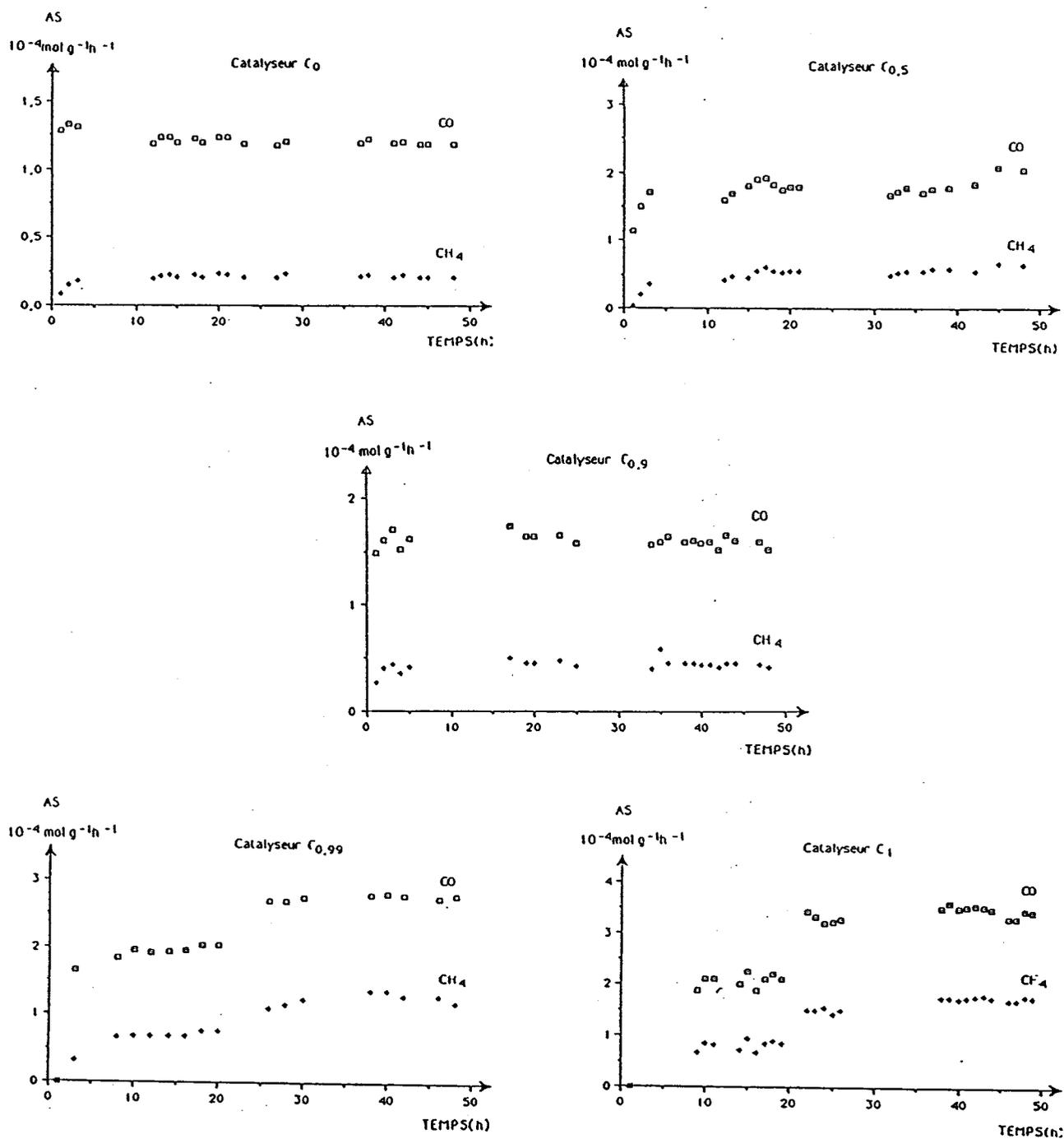


Figure II.5 : évolution des activités spécifiques partielles en CO et CH₄ en fonction du temps.
(P = 21.10⁵ Pa ; T = 543 K)

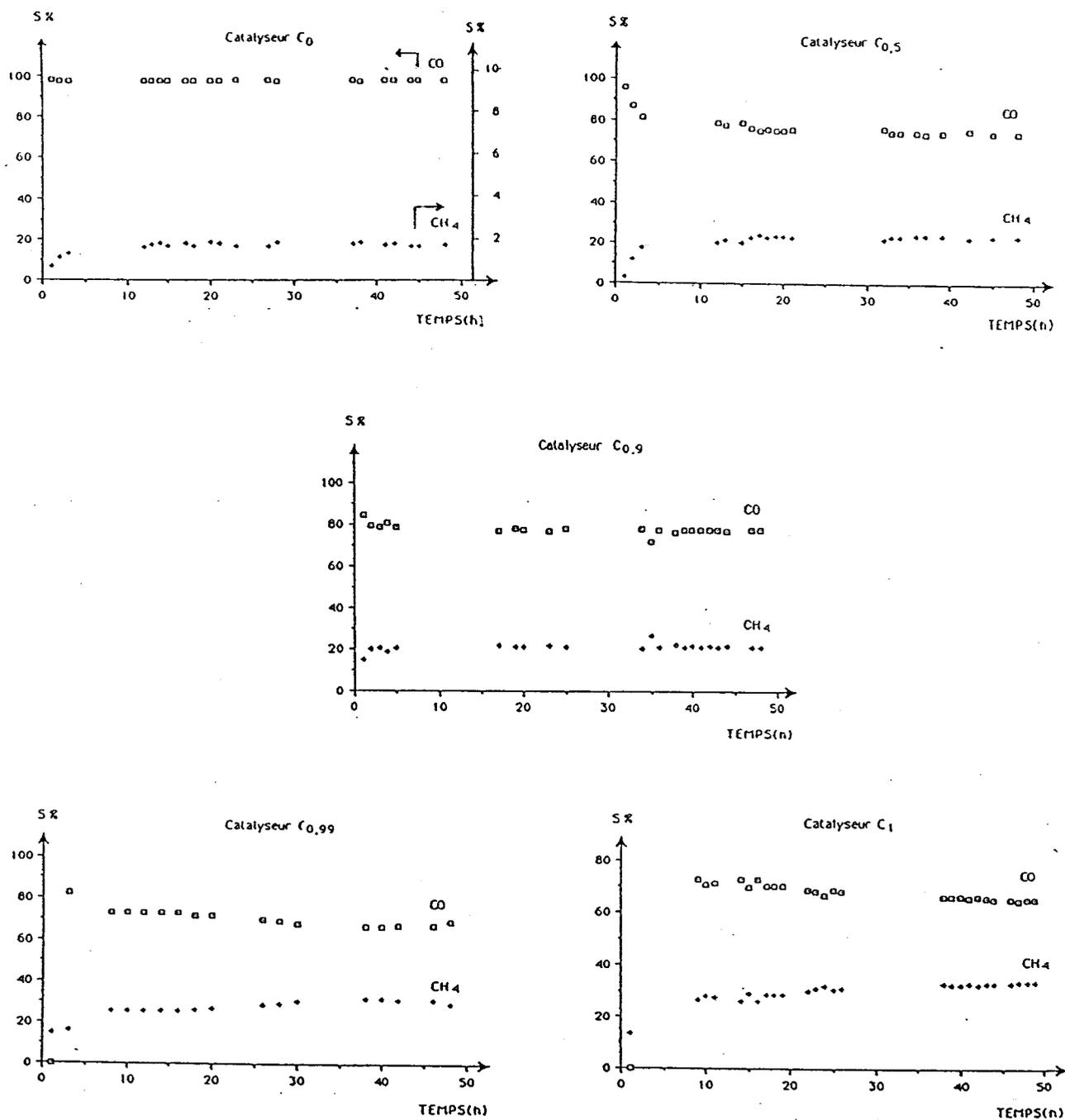


Figure II.6 : évolution des sélectivités pour CO et CH₄ en fonction du temps.

($P = 21 \cdot 10^5$ Pa ; $T = 543$ K)

l'identification du (ou des) élément(s) actif(s) à partir de nos données expérimentales. Cependant, sachant que les oxydes de Vanadium n'adsorbent pas les oxydes de Carbone (29;31) il est peu probable que le Vanadium constitue un élément actif, l'activité des systèmes $GdVO_4$ et $BiVO_4$ serait donc liée respectivement aux éléments Gadolinium et Bismuth. D'autre part, l'activité des systèmes $Bi_xGd_{1-x}VO_4$ pourrait être, à priori, attribuée à la présence du Gadolinium, compte tenu des propriétés catalytiques connues des Terres Rares dans l'hydrogénation des oxydes de Carbone. Cependant cette hypothèse n'explique pas l'activité de $BiVO_4$ qui s'est révélé le plus actif des catalyseurs étudiés.

D'un autre côté la comparaison des sélectivités pour CO et CH_4 entre C_0 et $C_x(x \neq 0)$ montre une différence nette entre les deux types de catalyseurs. En effet, dans le cas des catalyseurs $C_x(x \neq 0)$, la sélectivité pour CH_4 comparativement élevée, évolue avec la teneur en Bismuth au détriment de celle pour CO , alors que dans le cas de C_0 , la sélectivité pour CH_4 reste inférieure à 2%. Il est en outre remarquable que l'activité de C_0 , contrairement aux catalyseurs $C_x(x \neq 0)$, est indépendante du temps de réaction. Ces différentes considérations nous amènent à penser que C_0 et les catalyseurs $C_x(x \neq 0)$ présentent des phases actives différentes.

Pour chacune des pressions étudiées nous avons porté l'évolution des performances catalytiques du système $Bi_xGd_{1-x}VO_4$ avec la composition globale (figures II.7 et II.8). A basse pression, les activités et sélectivités en fonction de x admettent des relations linéaires avec des coefficients de corrélation assez proches de 1, alors qu'à moyenne pression, les coefficients relevés sont plus faibles.

D'autre part, l'acte catalytique impliquant la surface du catalyseur, nous avons porté l'évolution de l'activité spécifique globale des catalyseurs testés à basse et moyenne pression en fonction de la teneur superficielle initiale en Bismuth mesurée par XPS (exprimée en % ionique). (figures II.9 et II.10) Une relation linéaire est observée à basse pression avec un coefficient de corrélation de 0,97, alors qu'à moyenne pression, une relation linéaire ne peut être obtenue qu'en exceptant le catalyseur $C_{0,9}$. Ces corrélations entre performances catalytiques et compositions (globale et superficielle) du système bien

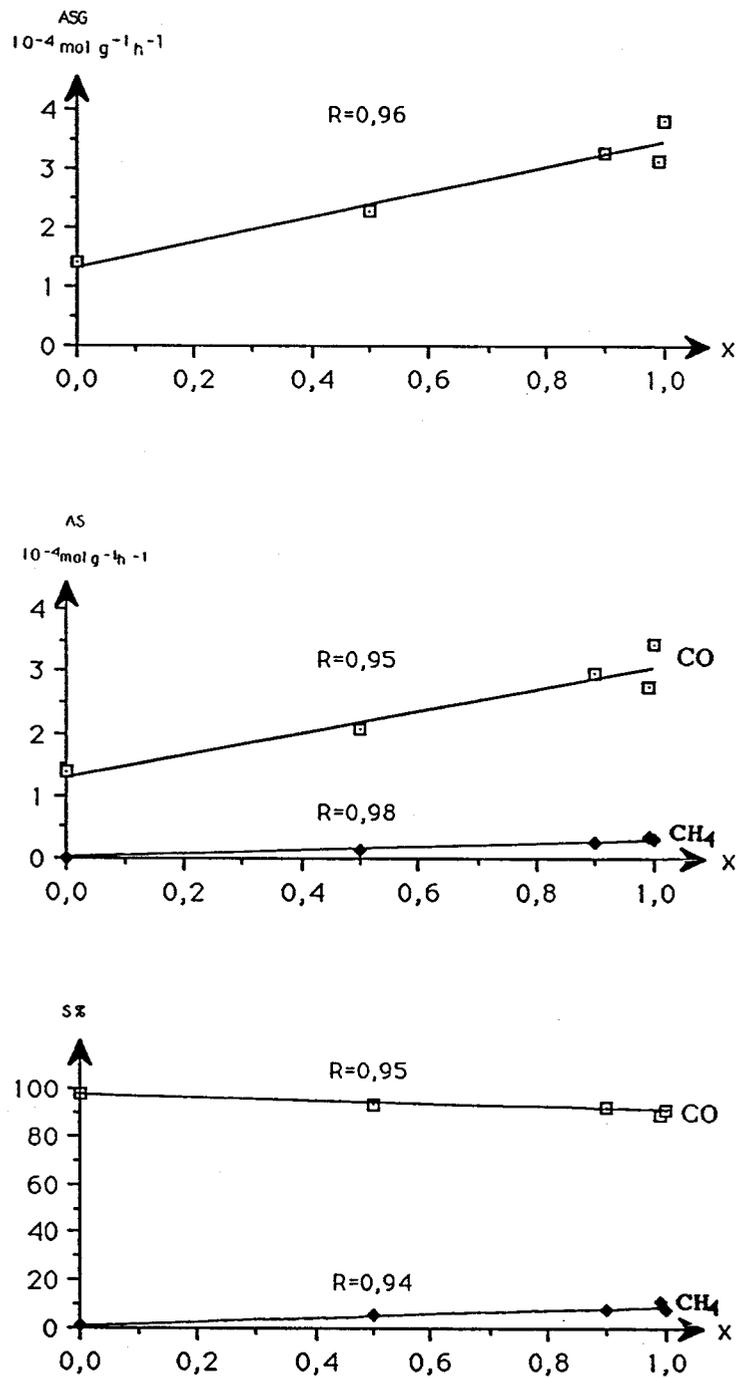


Figure II.7 : performances catalytiques à basse pression en fonction de x. ($T = 543 \text{ K}$)
 ($R = \text{Coefficient de corrélation}$)

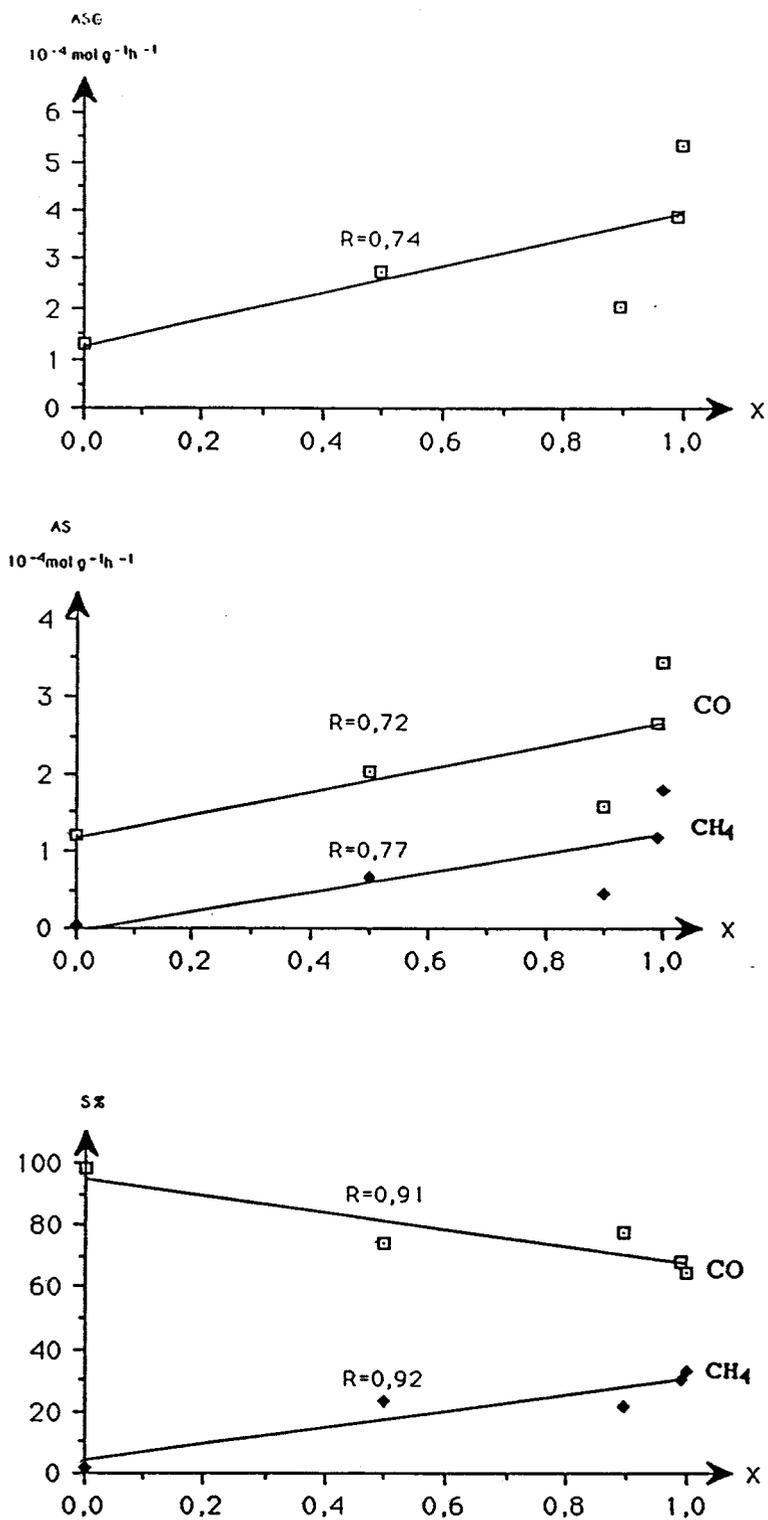


Figure II.8 : Performances catalytiques à moyenne pression en fonction de x . ($T = 543 \text{ K}$).

($R = \text{Coefficient de corrélation}$)

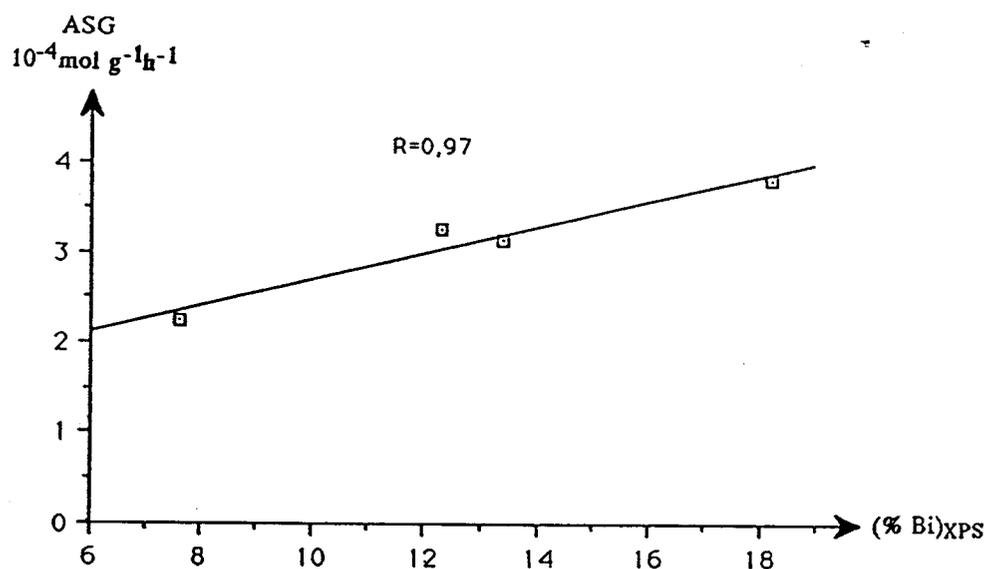


Figure II.9 : évolution de l'activité spécifique globale à basse pression en fonction de la teneur superficielle en Bi. (% molaire mesuré par XPS.)

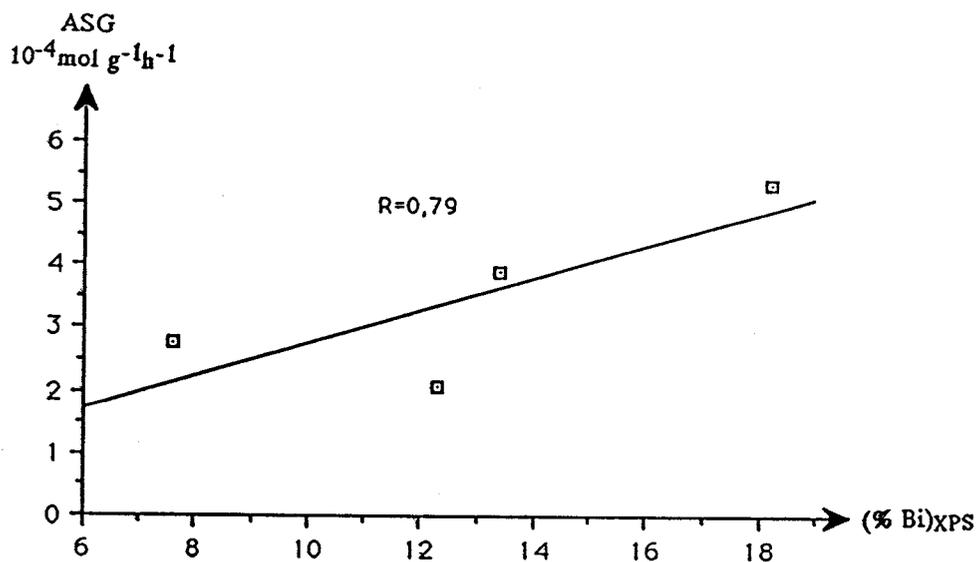


Figure II.10 : évolution de l'activité spécifique globale à moyenne pression en fonction de la teneur superficielle en Bi. (% molaire mesuré par XPS.)

que n'ayant pas de signification chimique permettent de relier l'activité de nos catalyseurs à l'élément Bismuth.

Compte tenu des courbes de mise en régime, il reste à présent à identifier les espèces réduites éventuelles et à déterminer la nature des phases présentes lors de la réaction catalytique par caractérisation des solides après test.

IV - Caractérisation des solides après test

Dans des travaux antérieurs concernant le comportement Redox d'oxydes mixtes et leurs réactivités dans diverses atmosphères (hydrocarbures, CO₂, CO, H₂, H₂O), plusieurs techniques ont été utilisées. Ainsi dans le cas du système Scheelite Bi-V-Fe-Mo-O l'XPS a permis de caractériser les espèces réduites (Bi⁰, V⁴⁺ et V³⁺, Mo⁵⁺ et Mo⁴⁺) formées par réduction partielle dans l'Hydrogène ou le Propylène (32). Cette technique est également utilisée pour l'étude de la réduction par l'Hydrogène du système La_{1-y}(Sr_y, Th_y)CoO₃ (25). Par ailleurs les techniques infrarouge (IR) et de diffraction des rayons X (RX) ont été mises en oeuvre pour l'étude de la réactivité de CO₂, CO et H₂ avec des oxydes de Terres Rares et des systèmes Perovskite contenant le Lanthane tels que LaFeO₃ (34), LaMnO₃ et LaCoO₃ (35,36). Les techniques RX, IR, XPS et RPE sont ainsi choisies pour la caractérisation de nos catalyseurs après tests (C_X(t)).

Deux types d'échantillons sont analysés :

- C_X (t₂) : catalyseurs C_X testés à basse pression (2 10⁵ Pa).
- C_X (t₂₁) : catalyseurs C_X testés à moyenne pression (21 10⁵ Pa).

IV - 1 - Résultats

L'identification des phases cristallines dans les solides testés est résumée dans le tableau II.5, les figures II.11 à II.13 présentent les diagrammes de diffraction X des cinq catalyseurs avant et après test. (à basse pression)

Tableau II.5 : Identification des phases cristallines par diffraction X

| x | Phases cristallines | | | | |
|---------------|---------------------|---------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| | 0 | 0,5 | 0,9 | 0,99 | 1 |
| C_x | Q | Q | Q - M | M | M |
| $C_x(t_2)$ | Q | Q - Bi° | Bi° - V ₂ O ₃ | Bi° - V ₂ O ₃ | Bi° - V ₂ O ₃ |
| $C_x(t_{21})$ | Q | Q - Bi° | Bi° - V ₂ O ₃ | Bi° - V ₂ O ₃ | Bi° - V ₂ O ₃ |

Q : phase quadratique - M : phase monoclinique

Les diagrammes de diffraction X des composés ex-quadratiques ($C_0(t)$ et $C_{0,5}(t)$) montrent la présence de la phase quadratique. Des raies supplémentaires sont toutefois détectées dans le cas des composés $C_{0,5}(t)$, elles sont attribuées au Bismuth métallique (Fichier ASTM n° 5-0519).

Les diagrammes de diffraction X des composés ex-monocliniques, ainsi que de $C_{0,9}(t)$ permettent de distinguer des raies intenses attribuables au Bismuth métallique et d'autres raies larges et de faibles intensités, qui sont attribuables à l'oxyde de Vanadium V₂O₃ (fichier ASTM N° 1-1293), les raies caractéristiques de la phase monoclinique ne sont plus détectées.

Les figures II.14 à II.16 présentent les spectres IR des solides après test, les spectres des composés $C_0(t)$ et $C_{0,5}(t)$ conservent les bandes d'absorption observées avant test, notamment la bande à environ 800 cm⁻¹ qui correspond à l'élongation V-O du groupement VO₄ (37). Dans le cas des composés $C_{0,5}(t)$ on relève par ailleurs la présence d'une nouvelle bande de très faible intensité entre 950 et 1000 cm⁻¹ (caractéristique de l'élongation de V-O dans V₂O₃ (37)).

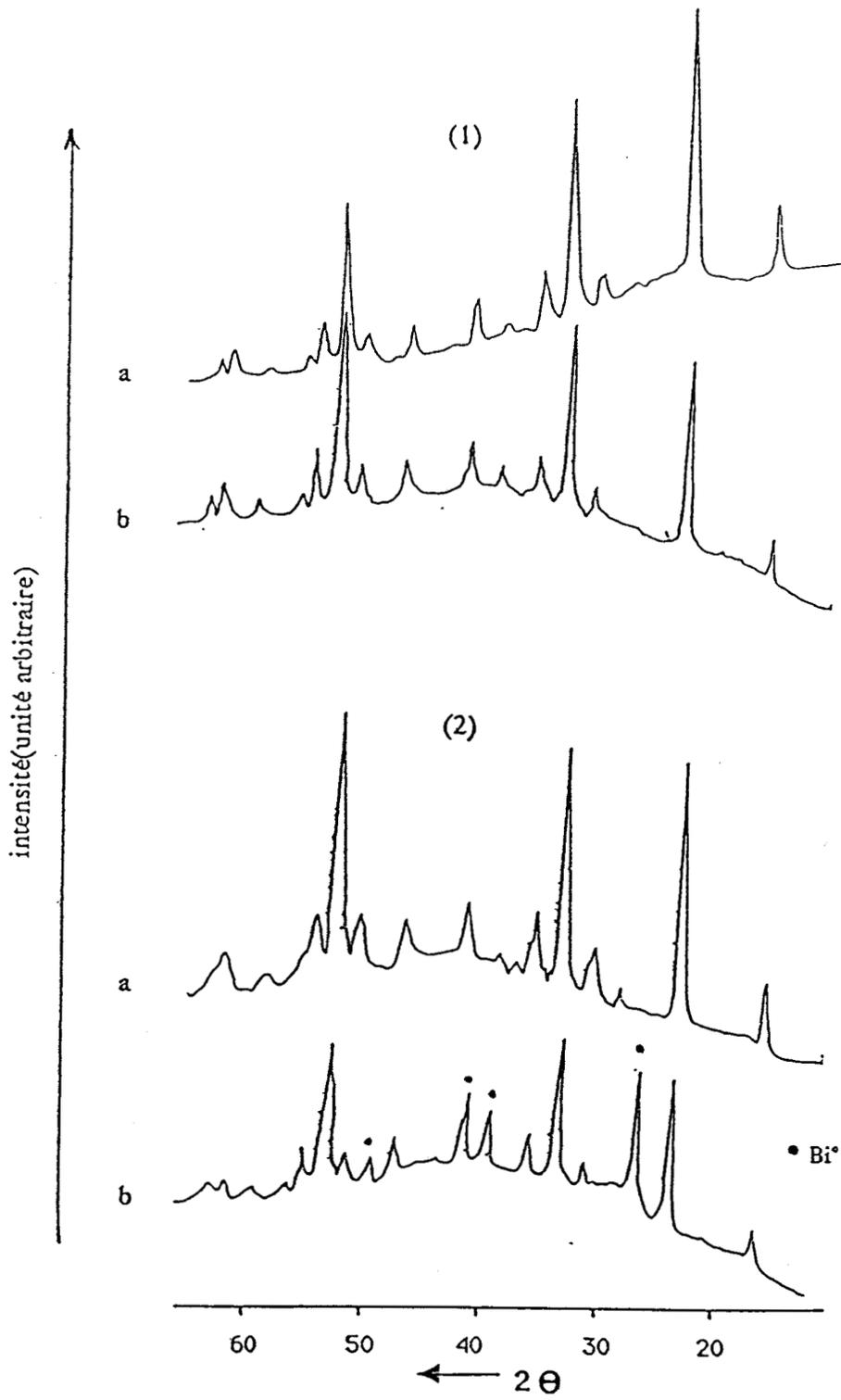


Figure II.11 : diagrammes de diffraction X des catalyseurs C_0 (1) et $C_{0,5}$ (2)

a : initial (C_x)

b : après réaction ($C_x(t_2)$) ($P = 2 \cdot 10^5$ Pa ; $T = 543$ K)

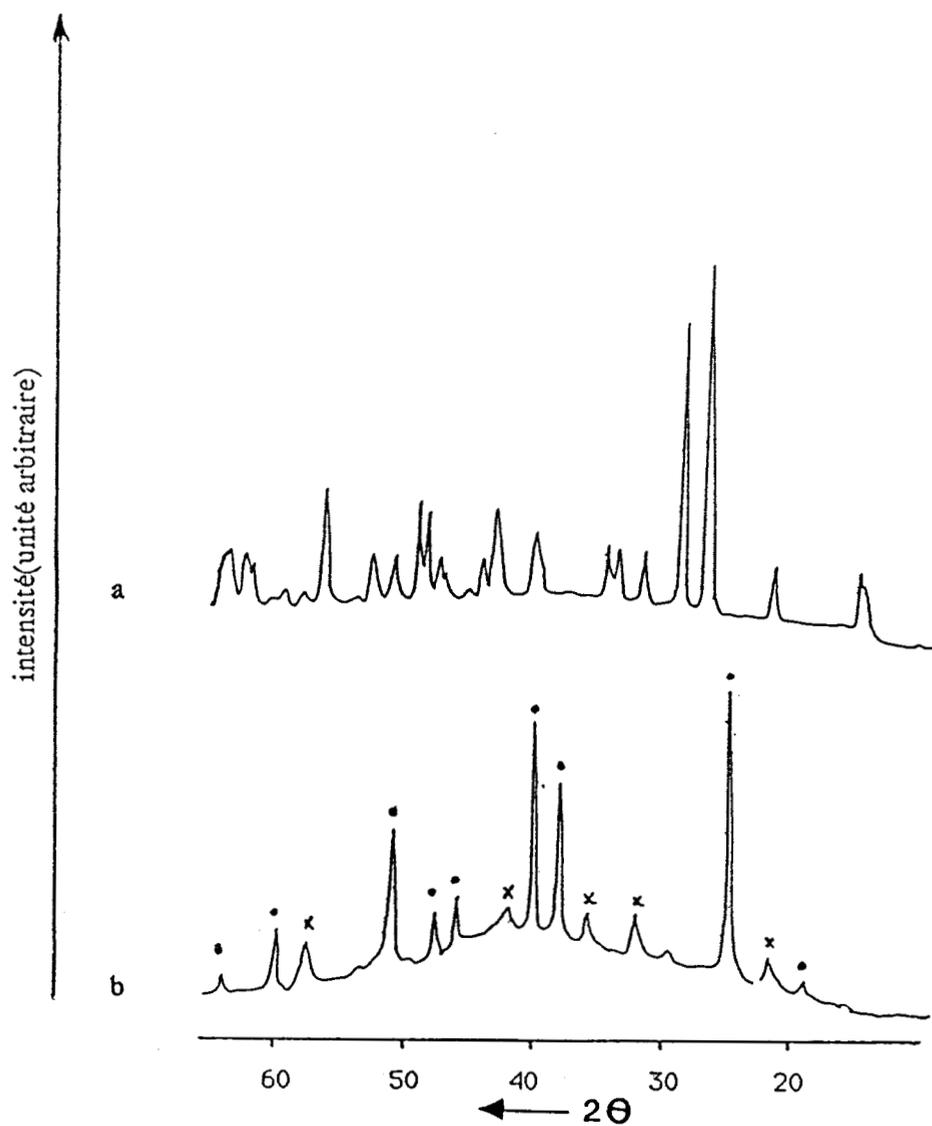


Figure II. 12 : diagrammes de diffraction X du catalyseur $C_{0,9}$.

a : initial (C_x)

b : après réaction ($C_x(t_2)$) ($P = 2 \cdot 10^5$ Pa ; $T = 543$ K)

• Bi

x V_2O_3

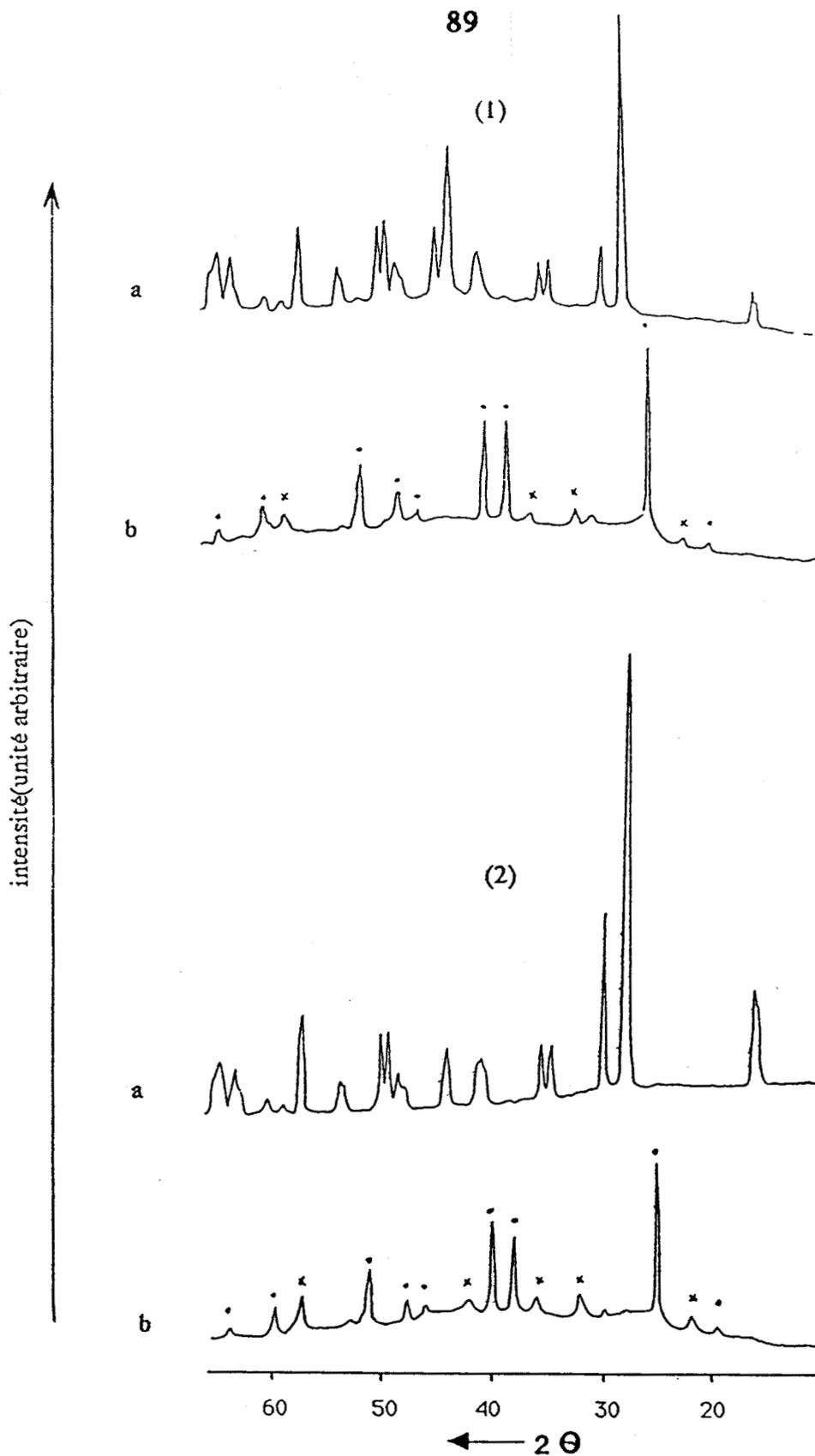


Figure II.13 : diagrammes de diffraction X des catalyseurs $C_{0,99}$ (1) et C_1 (2).

a : initial (C_x)

b : après réaction ($C_x(t_2)$) ($P = 2 \cdot 10^5$ Pa : $T = 543$ K)

• Bi

x V_2O_3

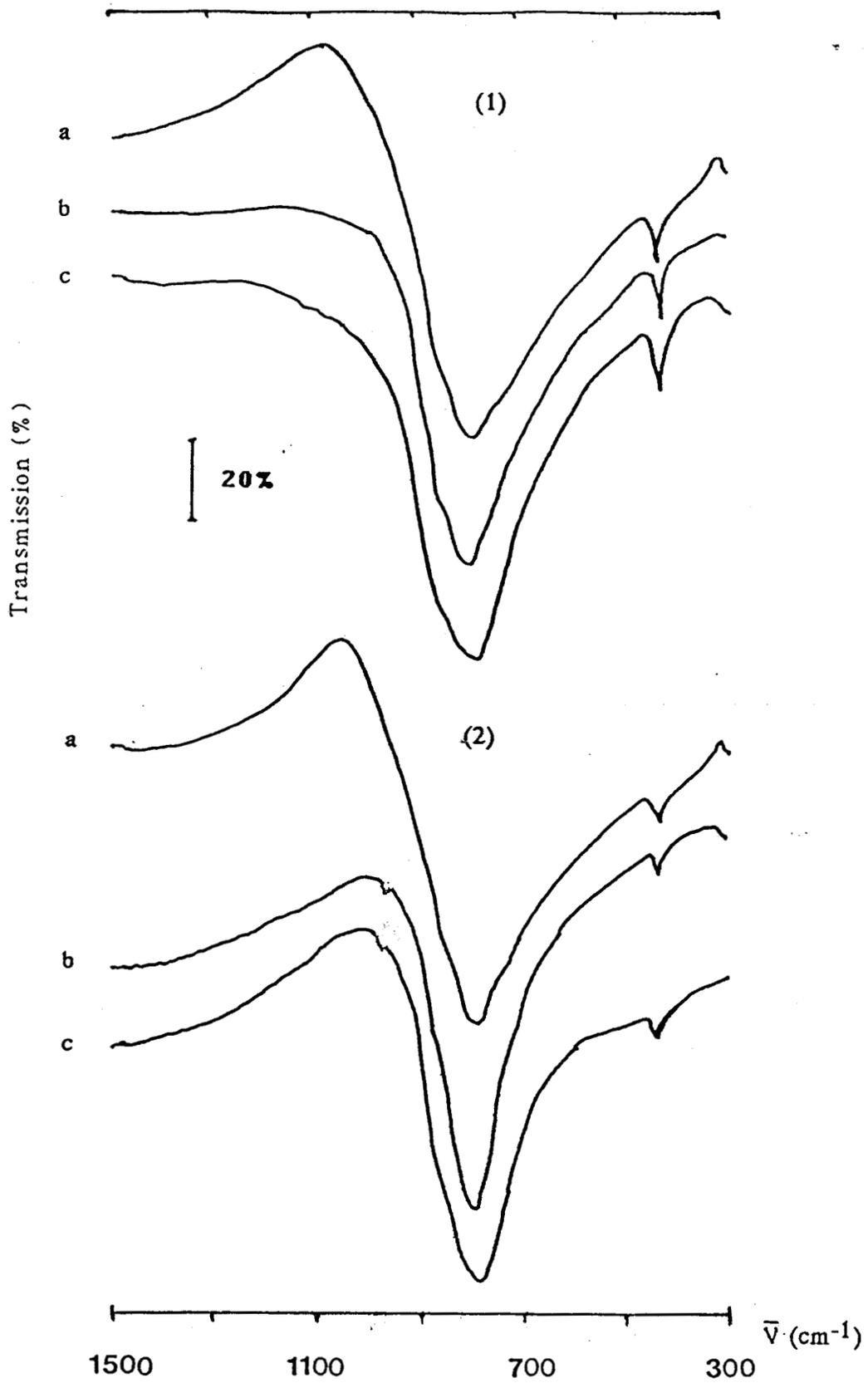


Figure II. 14 : spectres IR des catalyseurs C_0 (1) et $C_{0,5}$ (2)

a : initial (C_x)

b : après réaction ($C_x(t_2)$) ($P = 2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$; $T = 543 \text{ K}$)

c : après réaction ($C_x(t_{21})$) ($P = 21 \cdot 10^5 \text{ Pa}$; $T = 543 \text{ K}$)

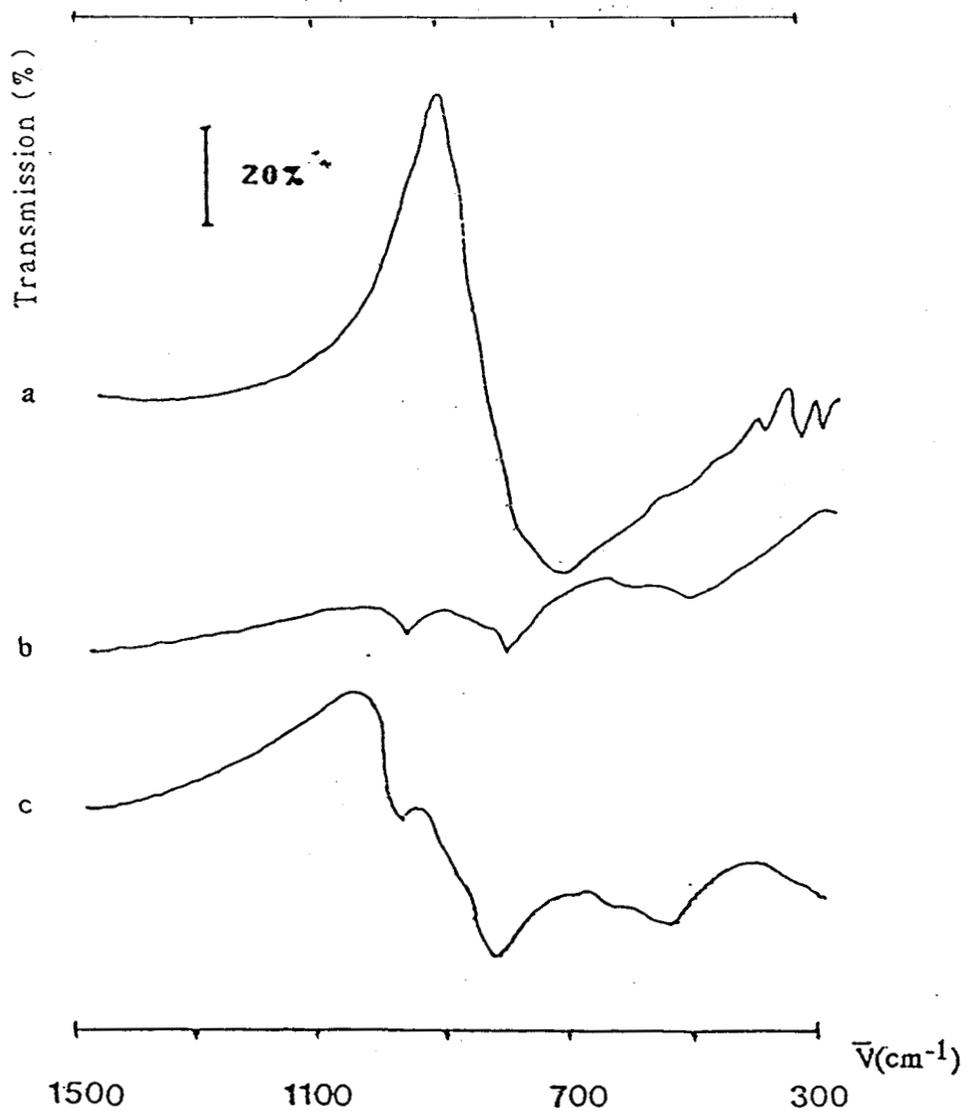


Figure II.15 : spectres IR du catalyseur $C_{0,9}$.

a : initial (C_x)

b : après réaction ($C_x(t_2)$) ($P = 2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$; $T = 543 \text{ K}$)

c : après réaction ($C_x(t_{21})$) ($P = 21 \cdot 10^5 \text{ Pa}$; $T = 543 \text{ K}$)

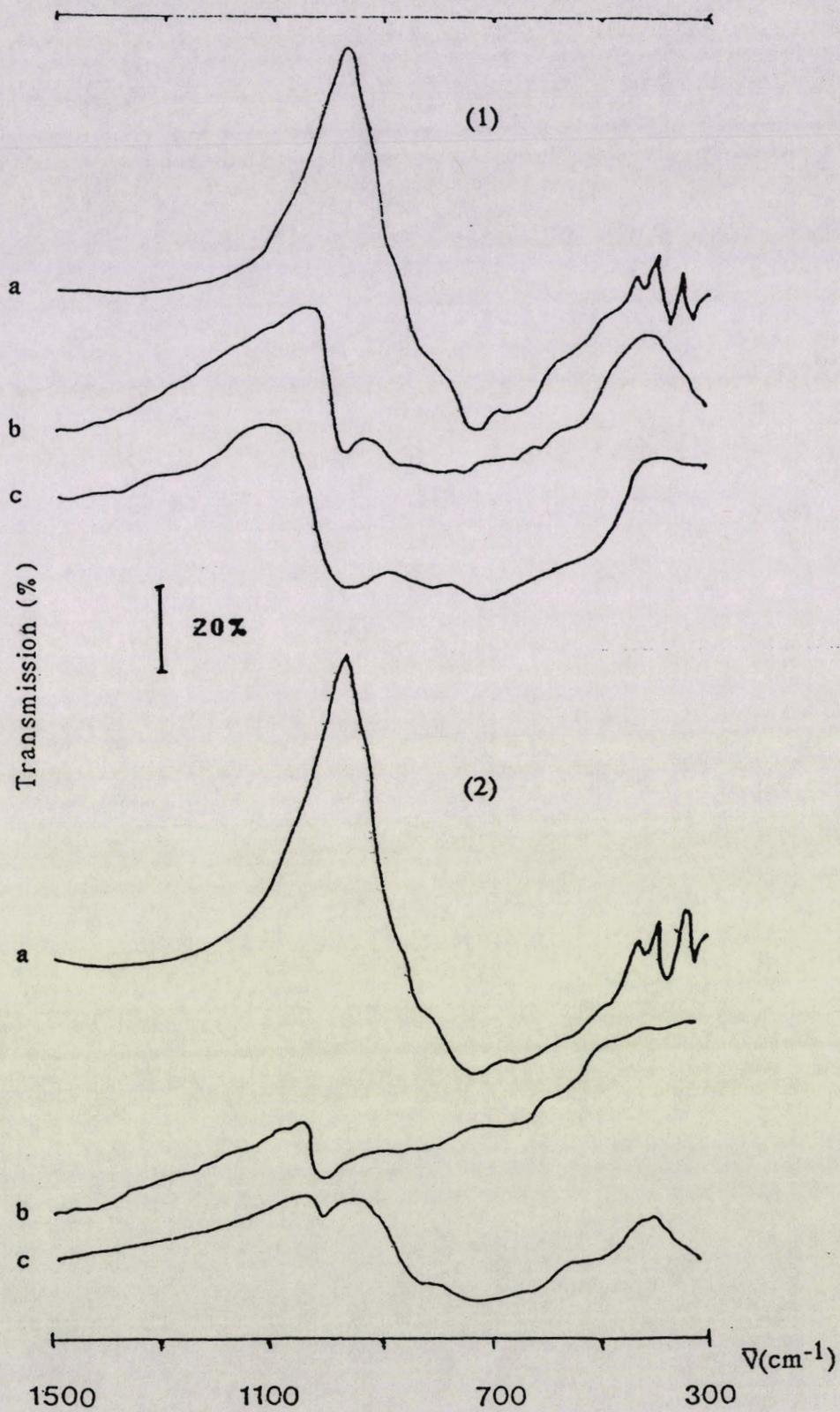


Figure II. 16 : spectres IR des catalyseurs $C_{0,99}$ (1) et C_1 (2).

a : initial (C_x)

b : après réaction ($C_x(t_2)$) ($P = 2.10^5$ Pa ; $T = 543$ K)

c : après réaction ($C_x(t_{21})$) ($P = 21.10^5$ Pa ; $T = 543$ K)

Les spectres IR des composés $C_{0,9}(t)$; $C_{0,99}(t)$ et $C_1(t)$ présentent en plus de la bande entre 950 et 1000 cm^{-1} des bandes faibles et très larges entre 500 et 950 cm^{-1} . Des bandes similaires ont été observées dans des vanadates vitreux (38).

Les spectres RPE des solides testés sont portés dans les figures II.17 à II.19. Les signaux des composés C_0 et $C_{0,5}$ enregistrés avant et après test sont comparés dans le tableau II.6 qui présente les rapports relatifs de nombre de spin et de largeur pic à pic. Les signaux des composés $C_0(t)$ sont pratiquement inchangés, alors que ceux de $C_{0,5}(t)$ diminuent d'intensité et présentent un faible élargissement par rapport aux spectres des composés d'origine.

D'autre part, les spectres des solides $C_{0,9}(t)$ et $C_{0,99}(t)$ qui présentaient avant test une structure compliquée caractéristique de Gd^{3+} dans la phase monoclinique, ne comportent plus qu'un seul signal à $g \sim 2$ et de largeur $\sim 0,075$ Tesla. Ce même signal est également observé pour $C_1(t)$ qui n'en présentait aucun avant test, (il semble être caractéristique de V^{4+} dans BiVO_4 (39)). La figure II.20 montre les spectres RPE des mêmes composés réenregistrés après un long séjour à l'air, on peut constater que le signal devient plus intense et beaucoup moins large.

Les figures II.21 à II.23 présentent les signaux XPS des niveaux : Bi_{4f} , Gd_{4d} et V_{2p} , enregistrés pour chacun des catalyseurs testés à basse pression, les énergies de liaison correspondantes sont rassemblées et comparées par rapport à celles des catalyseurs neufs (tableau II.7).

L'énergie de liaison du niveau $\text{Bi}_{4f_{7/2}}$ ne semble pas être modifiée après test. Par contre celle de $\text{Gd}_{4d_{5/2}}$ pour $C_{0,5}(t_2)$ et $C_{0,9}(t_2)$ augmente de plus d'un électron volt. Quant au niveau $\text{V}_{2p_{3/2}}$ son énergie de liaison augmente par rapport à celle des catalyseurs neufs dans le cas de $C_{0,5}(t_2)$, $C_{0,9}(t_2)$, $C_{0,99}(t_2)$ et $C_1(t_2)$. Pour ces mêmes solides un faible élargissement du signal $\text{V}_{2p_{3/2}}$ (0,4 eV) peut être constaté d'après le tableau II.8 où est comparée la largeur à mi-hauteur des signaux $\text{V}_{2p_{3/2}}$ des catalyseurs neufs et testés.

L'évolution de la composition superficielle entre les solides neufs et les solides testés exprimée en terme de fraction ionique X_i ($n_i \text{ XPS} / \sum n_i \text{ XPS}$) est représentée dans

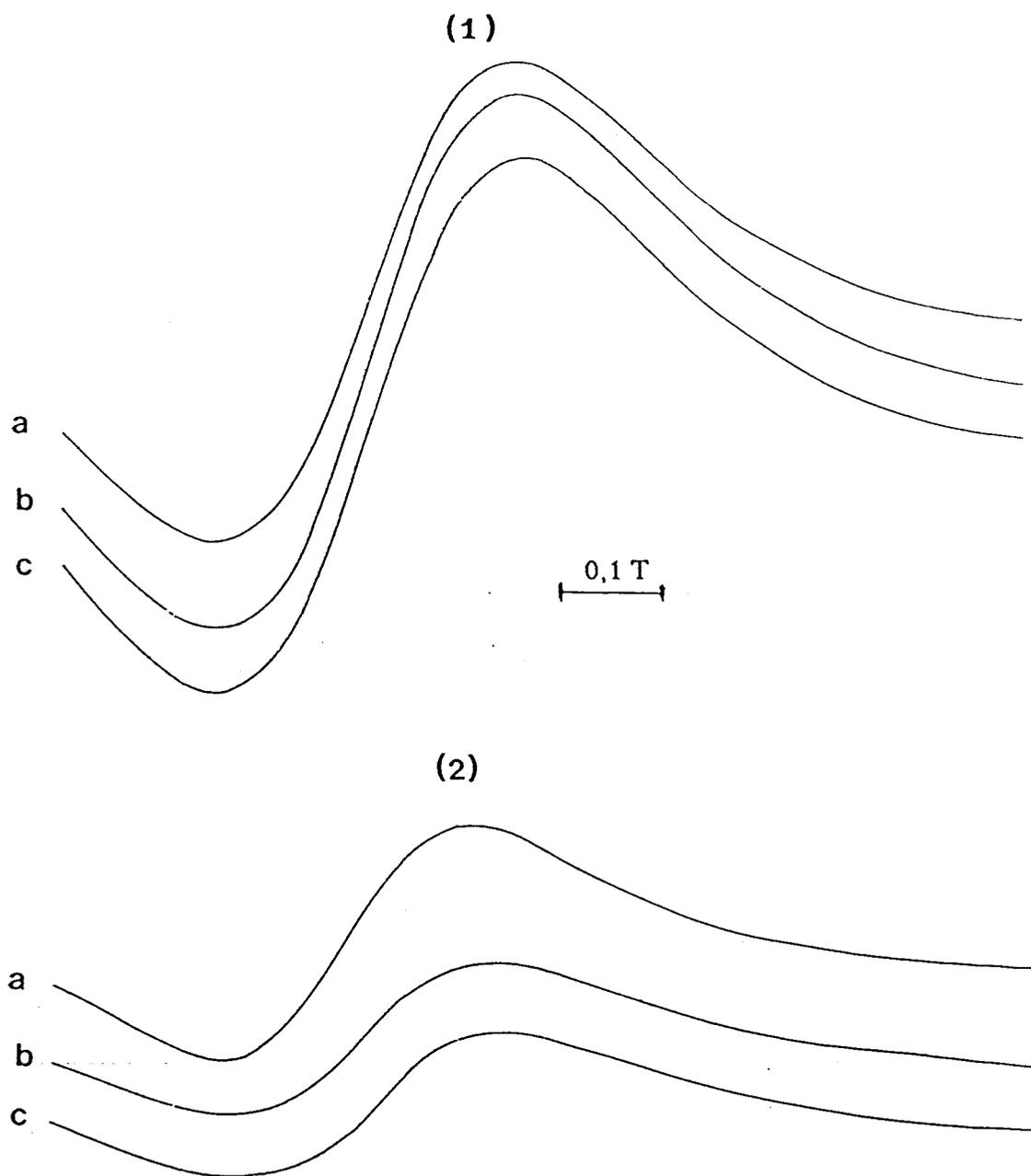


Figure II.17 : spectres RPE. des catalyseurs C_0 (1) et $C_{0,5}$ (2).

a : initial (C_x)

b : après réaction ($C_x(t_2)$) ($P = 2 \cdot 10^5$ Pa ; $T = 543$ K)

c : après réaction ($C_x(t_1)$) ($P = 21 \cdot 10^5$ Pa ; $T = 543$ K)

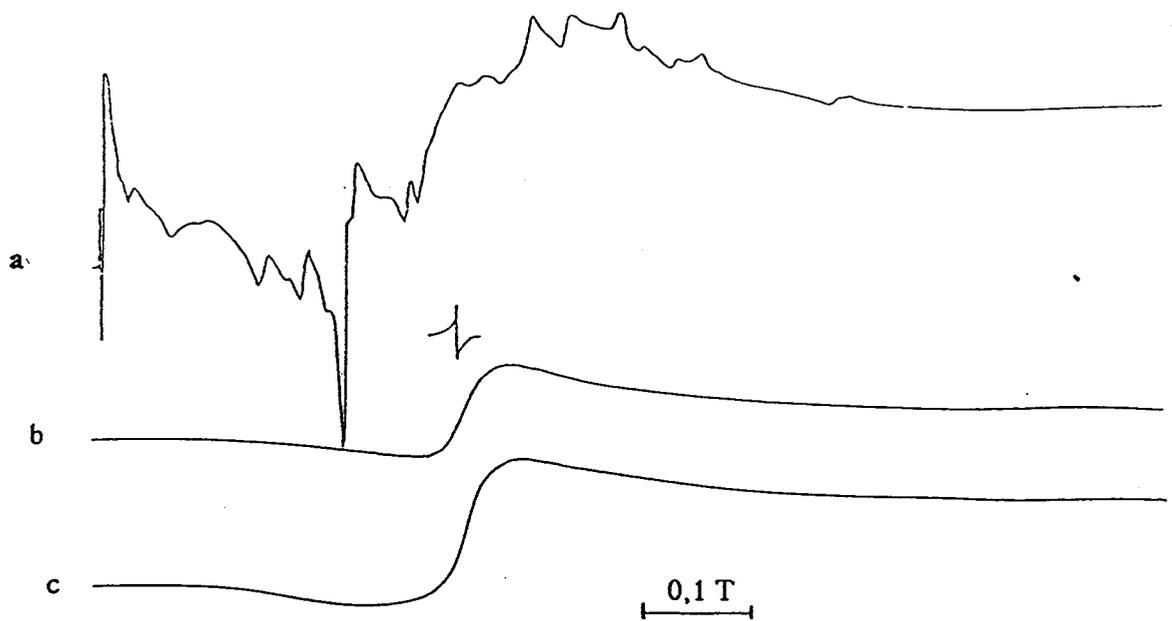


Figure II.18 : spectres RPE. du catalyseur $C_{0,9}$.

a : initial (C_x)

b : après réaction ($C_x(t_2)$) ($P = 2 \cdot 10^5$ Pa ; $T = 543$ K)

c : après réaction ($C_x(t_{21})$) ($P = 21 \cdot 10^5$ Pa ; $T = 543$ K)

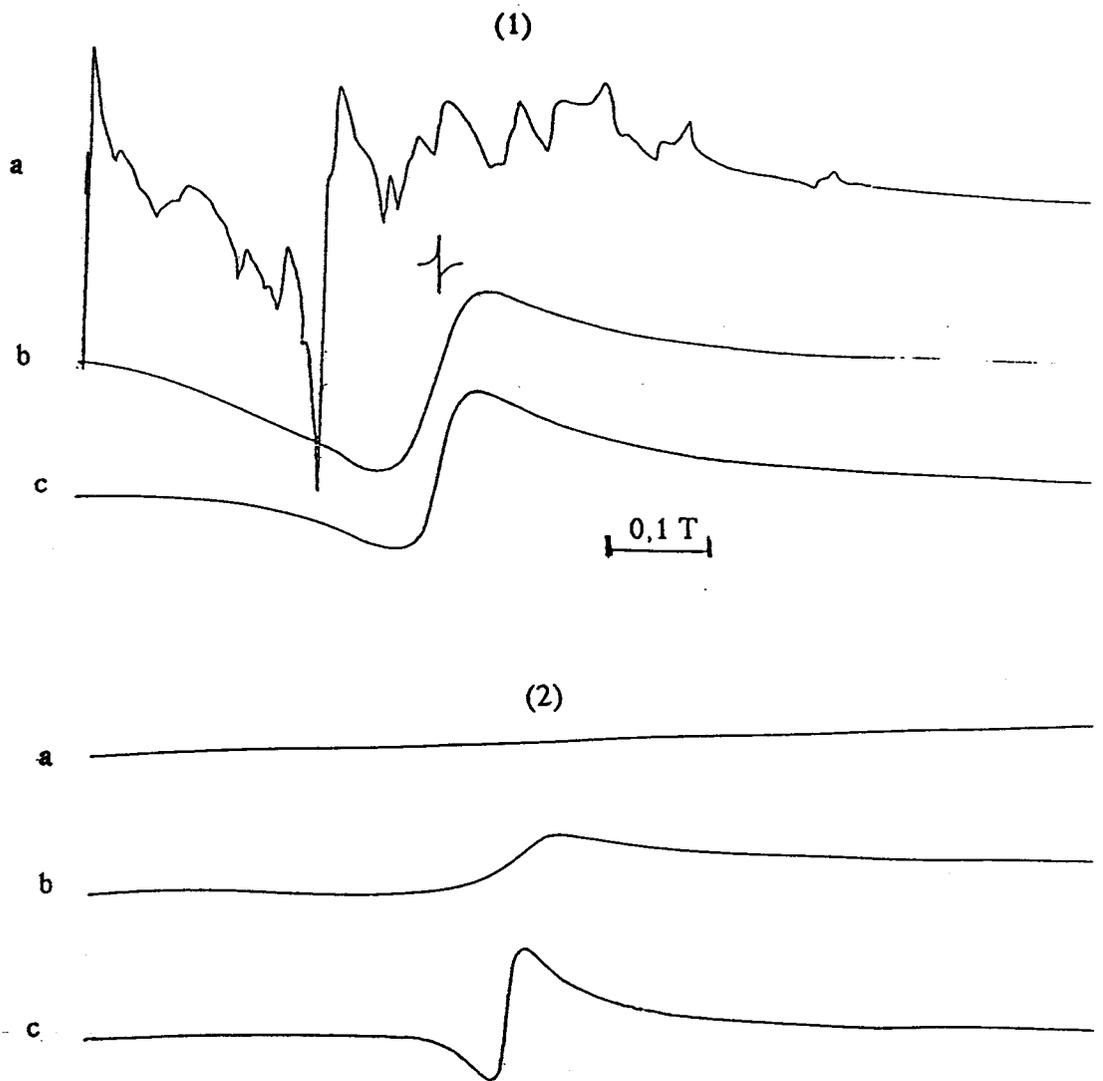


Figure II.19 : spectres RPE. des catalyseurs $C_{0,99}$ (1) et C_1 (2).

a : initial (C_x)

b : après réaction ($C_x(t_2)$) ($P = 2 \cdot 10^5$ Pa ; $T = 543$ K)

c : après réaction ($C_x(t_1)$) ($P = 21 \cdot 10^5$ Pa ; $T = 543$ K)

Tableau II.6 : Rapports de nombre de spins et de largeur pic à pic entre catalyseurs neufs et testés . cas de C₀ et C_{0,5}

| | $\frac{NC_x(t_2)}{NC_x}$ | $\frac{\Delta HC_x(t_2)}{\Delta HC_x}$ | $\frac{NC_x(t_{21})}{NC_x}$ | $\frac{\Delta HC_x(t_{21})}{\Delta HC_x}$ |
|------------------|--------------------------|--|-----------------------------|---|
| C ₀ | 0,99 | 1,01 | 0,97 | 1,02 |
| C _{0,5} | 0,85 | 1,13 | 0,60 | 1,20 |

(N : nombre de spins ; ΔH : largeur pic à pic)

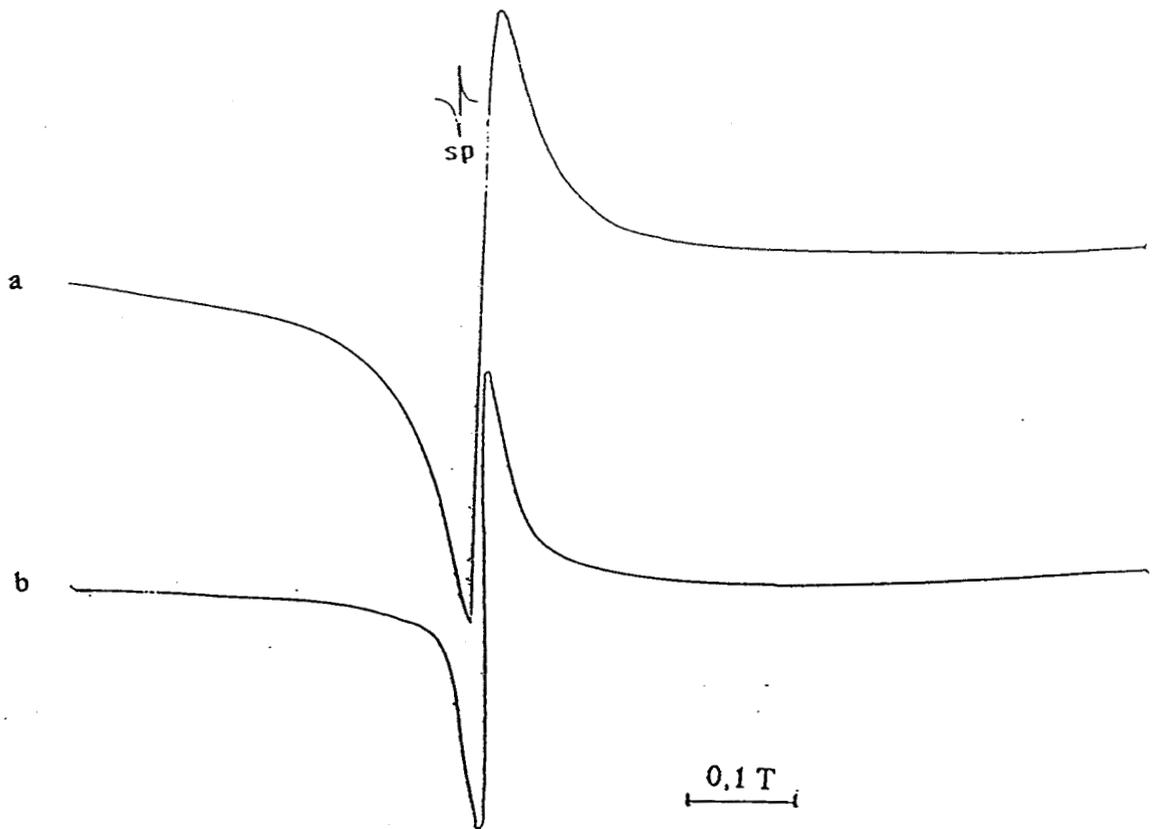


Figure II.20 : spectres RPE. des catalyseurs $C_{0,99}(t_2)$ (a) et $C_1(t_2)$ (b) réenregistrés 72 heures après la mise à l'air.

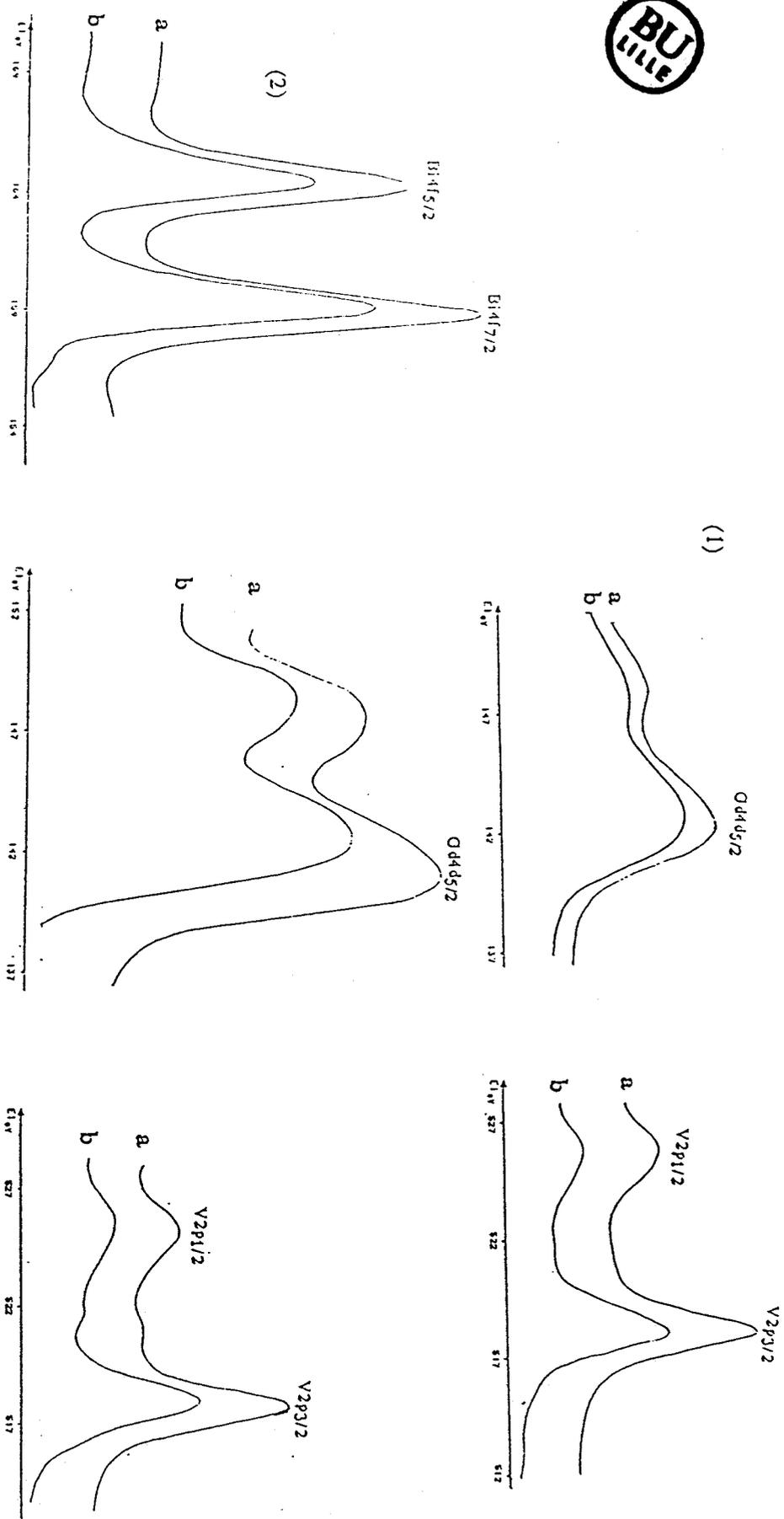


Figure II.21 : spectres XPS. Bi_{4f}, O_{4d}, V_{2p} pour les catalyseurs C₀ (1) et C_{0,5} (2).
a : initial (C₀)
b : après réaction (C_x(2)) (P = 2.10⁵ Pa ; T = 543 K)

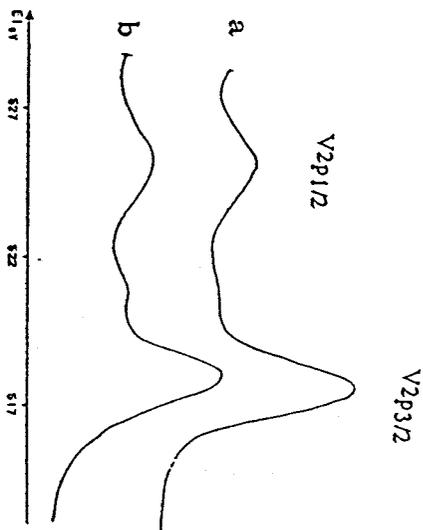
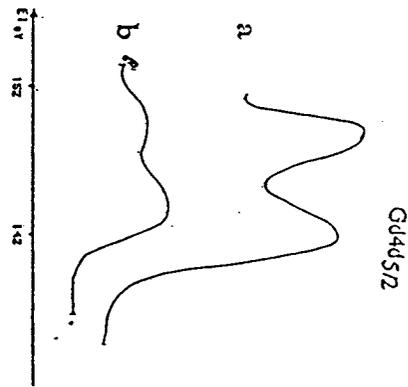
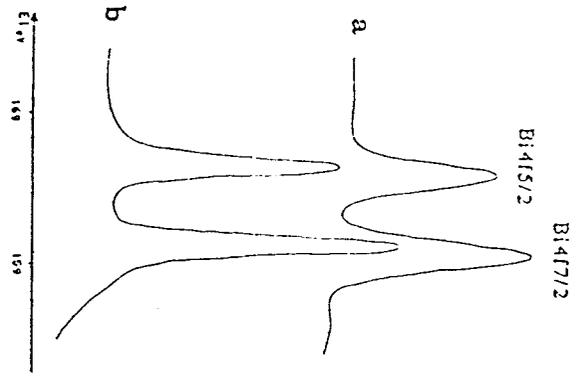


Figure II.22 : spectres XPS. Bi_{4f}, Gd_{4d}, V_{2p} pour le catalyseur C_{0,9}.

a : initial (C₀)

b : après réaction (C₀(t₂)) (P = 2.10⁵ Pa ; T = 543 K)

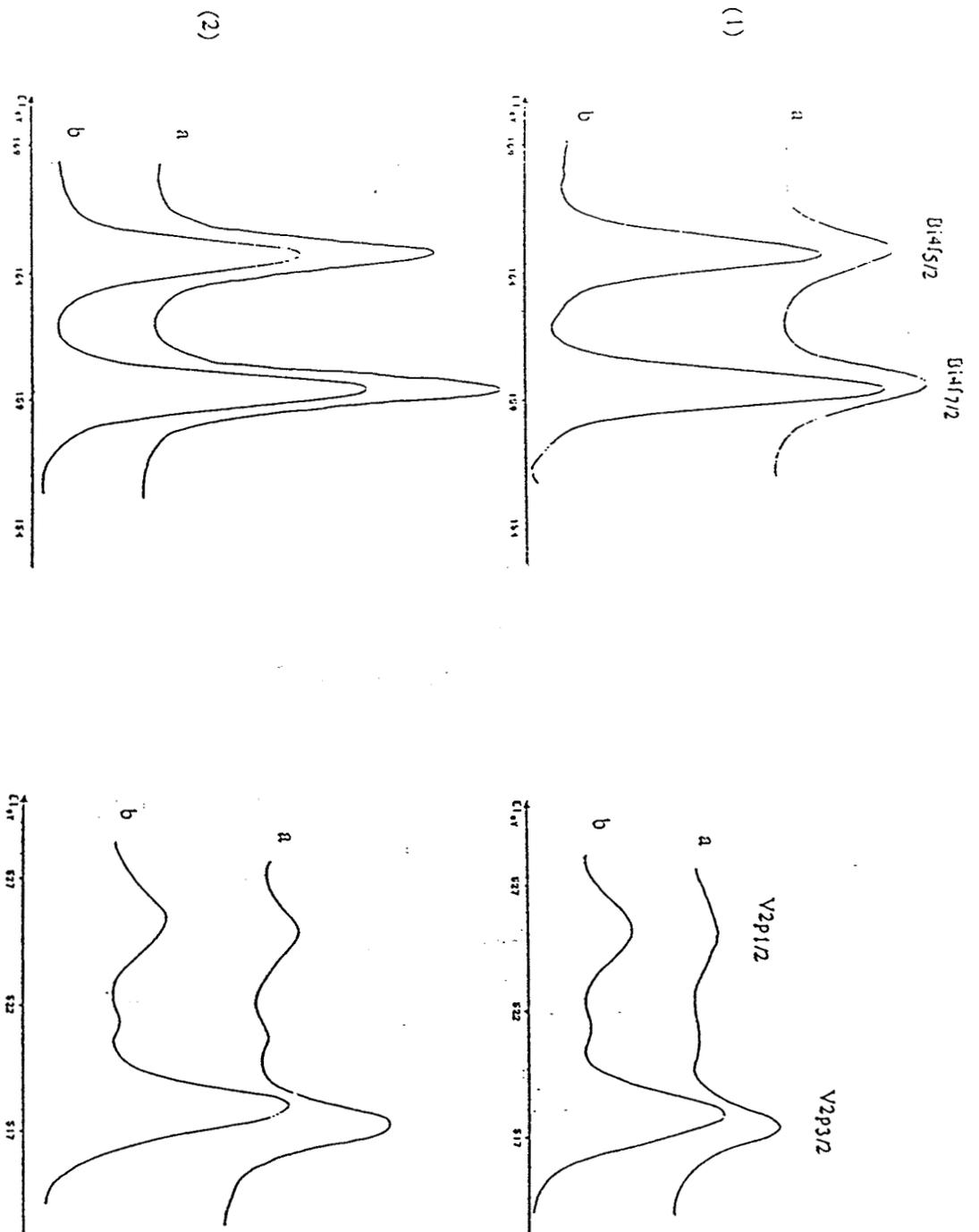


Figure II.23 : spectres XPS. Bi_{4f}, V_{2p} pour les catalyseurs C_{0,99} (1) et C_{1,00} (2)

a : initial (C₀)

b : après réaction (C₀(t₂)) (P = 2.10⁵ Pa ; T = 543 K)

Tableau II.7 : comparaison des énergies de liaison des niveaux $Bi_{4f7/2}$, $Gd_{4d5/2}$, et $V_{2p3/2}$ entre catalyseurs neufs et testés.

| El (eV) | | | | | | |
|------------|--------------|-------|--------------|-------|-------------|-------|
| C_x | $Bi_{4f7/2}$ | | $Gd_{4d5/2}$ | | $V_{2p3/2}$ | |
| | neuf | testé | neuf | testé | neuf | testé |
| C_0 | -- | -- | 142,2 | 142,6 | 518,0 | 518,0 |
| $C_{0,5}$ | 159,0 | 159,2 | 141,6 | 143 | 517,5 | 517,8 |
| $C_{0,9}$ | 159,2 | 159,6 | 141,8 | 142,8 | 517,6 | 518,0 |
| $C_{0,99}$ | 159,6 | 159,4 | -- | -- | 517,6 | 518,0 |
| C_1 | 159,3 | 159,4 | -- | -- | 517,3 | 518,0 |

Tableau II. 8: Largeur à mi-hauteur en eV du signal V2p3/2 dans les catalyseurs neufs et testés

| C_x | largeur à mi-hauteur en eV | |
|------------|----------------------------|-------|
| | neuf | testé |
| C_0 | 2,0 | 2,2 |
| $C_{0,5}$ | 2,0 | 2,4 |
| $C_{0,9}$ | 2,1 | 2,5 |
| $C_{0,99}$ | 2,0 | 2,5 |
| C_1 | 1,9 | 2,3 |

le tableau II.9. Cette évolution n'est pas significative dans le cas de $C_0(t_2)$ et $C_{0,5}(t_2)$, cependant, pour les solides $C_{0,9}(t_2)$, $C_{0,99}(t_2)$ et $C_1(t_2)$ un appauvrissement notable de la surface en Bismuth et un enrichissement en Vanadium sont mis en évidence.

Tableau II.9 : Comparaison des compositions superficielles des solides neufs et testés

| C_x | XB _i | | XG _d | | XV | | XO | |
|------------|-----------------|-------|-----------------|-------|------|-------|------|-------|
| | neuf | testé | neuf | testé | neuf | testé | neuf | testé |
| C_0 | -- | -- | 0,13 | 0,14 | 0,17 | 0,16 | 0,71 | 0,70 |
| $C_{0,5}$ | 0,08 | 0,06 | 0,07 | 0,08 | 0,16 | 0,15 | 0,69 | 0,71 |
| $C_{0,9}$ | 0,12 | 0,03 | 0,04 | 0,03 | 0,13 | 0,23 | 0,71 | 0,71 |
| $C_{0,99}$ | 0,13 | 0,05 | -- | -- | 0,14 | 0,24 | 0,73 | 0,71 |
| C_1 | 0,18 | 0,02 | -- | -- | 0,14 | 0,23 | 0,68 | 0,75 |

IV - 2 Discussion

L'analyse par diffractométrie X montre qu'après test, la structure des composés de type quadratique $C_0(t)$ et $C_{0,5}(t)$ est respectivement totalement ou partiellement maintenue, alors qu'elle est altérée pour les composés de type monoclinique. Le respect du bilan matière nous oblige à considérer la présence de phases amorphes ou indécélabes par RX.

- Discussion du comportement des composés initialement de structure quadratique

Dans les spectres IR des ex-quadratiques $C_{0,5}(t)$, la bande d'absorption entre 950 et 1000 cm^{-1} indique la présence de V_2O_3 . L'évolution du solide dans le mélange réactionnel se traduirait ainsi par une réduction partielle de V^{5+} en V^{3+} et de Bi^{3+} en Bi° comme l'a montré l'étude RX.

En ce qui concerne le Gadolinium, l'analyse RPE des solides montre dans le cas de $C_{0,5}(t)$ une modification des caractéristiques du signal de Gd^{3+} par rapport au catalyseur neuf (Tableau II.6). La diminution du nombre de spins et l'élargissement du signal constatés peuvent être attribués à un processus de relaxation susceptible de limiter le nombre de spins participant au signal et conduisant à l'élargissement observé. La mise à l'air des échantillons après test peut entraîner une réoxydation de V_2O_3 en une phase amorphe contenant des ions V^{4+} . Ces derniers coexistant avec l'ion Gd^{3+} peuvent être à l'origine du processus de relaxation. En effet un tel processus est proposé dans le cas du système vitreux ($P_2O_5-CuO-Er_2O_3$) (40).

Il faut ajouter que le signal détecté lors de l'analyse de $C_{0,5}(t)$ est de forme lorentzienne, ce qui indique la dominance d'interactions d'échange entre ions Gd^{3+} (CH. I). L'élargissement du signal ne peut donc être attribué aux interactions dipolaires et

ne peut être ainsi le fait d'un regroupement éventuel d'ions Gd^{3+} . Si la R.P.E. n'apporte donc pas de réponse quant à la nature des phases issues du processus de réduction partielle du solide, elle permet néanmoins de proposer l'existence de phases amorphes contenant les ions V^{3+} et/ou V^{4+} .

La valeur de l'énergie de liaison du niveau $Gd_{4d_{5/2}}$ mesurée par XPS, pour le composé $C_{0,5}(t_2)$ (tableau II.7) correspond à la valeur la plus communément trouvée pour Gd_2O_3 (41,42), qui semble donc se trouver dans nos conditions à la surface du catalyseur.

Il est à remarquer qu'aucune des espèces réduites mises en évidence par RX. et IR. (Bi^0 , V^{3+} respectivement) n'est observée par XPS.. Pour expliquer ce fait trois hypothèses peuvent être formulées en tenant compte de la remise à l'air des solides :

- Réoxydation des espèces de surface,
- Migration vers le volume
- Agglomération (massive).

Un examen de l'évolution de la composition superficielle entre solides neuf et testé (tableau II.9) permet immédiatement de rejeter les deux dernières hypothèses dans le cas du Vanadium En effet une migration ou une agglomération des ions V^{3+} entraînerait une baisse de la teneur superficielle en Vanadium mesurée par XPS.. Or aucune modification appréciable dans ce sens n'est observée.par XPS. Dans le cas du Bismuth une faible diminution de la teneur superficielle en cet élément peut être notée,et constitue un argument en faveur de l'hypothèse d'une migration ou d'une agglomération du Bismuth métallique.

- Discussion du comportement des composés initialement de structure monoclinique

Dans le cas des ex-monocliniques la présence de V_2O_3 est confirmée par la bande entre 950 et 1000 cm^{-1} observée dans les spectres I.R. de ces composés. Ces derniers

présentent par ailleurs des bandes larges entre 900 et 950 cm^{-1} , comparables à celles obtenues avec des vanadates vitreux par Hogarth (38) dans les systèmes $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ et $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2$ et par Khan (43) dans les systèmes $\text{V}_2\text{O}_5\text{-RE}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ (RE : Terre Rare).

Le phénomène d'évolution de l'intensité et de la largeur du signal RPE observé pour ces composés est à considérer en fonction des travaux sur les systèmes vitreux contenant un ion paramagnétique. Un phénomène remarquable revient souvent lors de nombreuses études réalisées par RPE (44-49). En effet, il est constaté dans les systèmes vitreux contenant un ion paramagnétique que l'intensité du signal RPE augmente et sa largeur diminue lorsqu'un oxyde d'élément de transition ou de Terre Rare est introduit dans le système. Les interprétations proposées pour expliquer ce phénomène restent jusqu'à présent assez vagues. Ainsi Moridi (47) et Hanson (44) l'expliquent par un mécanisme de transfert de charge par saut électronique entre états d'oxydation, alors que Bogomolova (46) l'attribue à un processus de relaxation entre système de spins.

Dans le cas de nos systèmes ex-monocliniques, l'augmentation de l'intensité du signal et la diminution de sa largeur constituent une évolution inverse de celle décrite ci-dessus. Cette évolution peut cependant être expliquée en fonction du phénomène observé pour les systèmes vitreux. L'exposition de l'échantillon à l'air entraîne l'oxydation de V_2O_3 dont la teneur diminue et conduit à l'évolution observée. L'ion V^{3+} serait donc responsable de la largeur et de l'intensité du signal initialement observé.

Par ailleurs l'absence de signal R.P.E. de Gd^{3+} peut être due à un processus de relaxation entre systèmes de spins faisant intervenir, à côté de Gd^{3+} , les ions V^{3+} et/ou V^{4+} et conduisant à des raies tellement larges et d'intensités faibles qu'elles ne sont plus observables. Ce phénomène est également observé dans les systèmes vitreux contenant deux ions paramagnétiques, notamment dans le cas de $\text{P}_2\text{O}_5\text{-CuO-Er}_2\text{O}_3$ (40) où seul le signal de Cu^{2+} est observé.

La valeur de l'énergie de liaison du niveau $\text{Gd}_{4d_{5/2}}$, indiquée comme dans le cas de $\text{C}_{0,5}(\text{t})$ la présence probable de Gd_2O_3 .

En ce qui concerne le Vanadium l'écart entre l'énergie de liaison du niveau $V_{2P_{3/2}}$ dans les solides neufs et testés est du même ordre que celui observé par Schuhl (39) entre $BiVO_4$ et V_2O_5 (0,6 eV). Le Vanadium au degré +5 observé en surface pourrait donc correspondre en grande partie à V_2O_5 formé par l'oxydation en surface de V_2O_3 . Ceci est supporté par les résultats de l'analyse quantitative qui révèlent d'après le tableau II.9 un rapport Bi/V très faible devant celui correspondant à la stoechiométrie de $Bi_xGd_{1-x}VO_4$. D'autre part l'élargissement du signal $V_{2P_{3/2}}$ indiquerait la présence en faible quantité d'autres formes du Vanadium, probablement V^{3+} et éventuellement V^{4+} .

Pour expliquer le fait que le Bi° (détecté par RX.) ne soit pas observé en surface, les trois hypothèses formulées lors de l'étude des ex- quadratiques, sont à considérer. La migration de cette espèce (Bi°) vers l'intérieur du matériau semble vraisemblable, elle permet en effet d'expliquer l'absence de Bi° en surface et la diminution de la teneur en Bismuth.

Il paraît évident que l'évolution du signal R.P.E. dans les ex-monocliniques d'une part, et la formation d'oxyde V_2O_5 , ainsi que l'absence d'espèces réduites à la surface de ces solides d'autre part, sont des conséquences directes d'un processus de réoxydation des solides testés après leurs mises à l'air. Il convient donc de vérifier l'influence de cette étape.

V - Caractérisation des catalyseurs testés dans les réacteurs II et III .

Pour s'affranchir des inconvénients du protocole précédent les réacteurs II et III sont utilisés. Ces derniers permettront une analyse in situ par R.P.E. et X.P.S.. Les critiques sur l'expérience sont ainsi restreintes au changement de réacteurs et aux conséquences qui en découlent.

V-1- Résultats des analyses RPE

Les spectres obtenus sont présentés dans la figure II.24 par rapport aux spectres des solides neufs, ils montrent que :

- pour C_0 : aucune modification n'est constatée
- pour $C_{0,5}$: le signal observé ne diffère par rapport à celui du catalyseur neuf que par un faible élargissement et une légère diminution d'intensité ($\Delta H_t/\Delta H_n = 1,10$, $N_t/N_n = 0,80$).
- Dans le cas de $C_{0,9}$ le spectre enregistré correspond à celui de Gd^{3+} dans le mélange de phase (Q + M). L'intensité des signaux est cependant très faible. En outre l'intensité des signaux caractéristiques de la phase monoclinique (notamment celui à $g \sim 2,8$) est très faible devant celle de la raie à $g \sim 2$ caractéristique de Gd^{3+} dans la phase quadratique.
- Pour $C_{0,99}$ et C_1 : aucun signal n'est observé.

V-2- Résultats des analyses XPS.

La caractérisation par X.P.S. des catalyseurs issus du réacteur I montre que les composés monocliniques sont les plus affectés après test et qu'en outre ces solides subissent des modifications globalement similaires, ainsi et pour des raisons économiques, un seul composé ($C_{0,9}$) fait l'objet d'une analyse en utilisant le réacteur III.

Les énergies de liaison des principaux niveaux sont rassemblées dans le tableau II.10 :

- Niveau Bi_{4f} (figure II.25) : le signal fait apparaître en plus des raies relatives à Bi^{3+} , deux nouvelles raies à 162,3 eV et 156,9 eV, elles correspondent aux sous niveaux $Bi_{4f_{5/2}}$ et $Bi_{4f_{7/2}}$ du Bismuth métal (32).

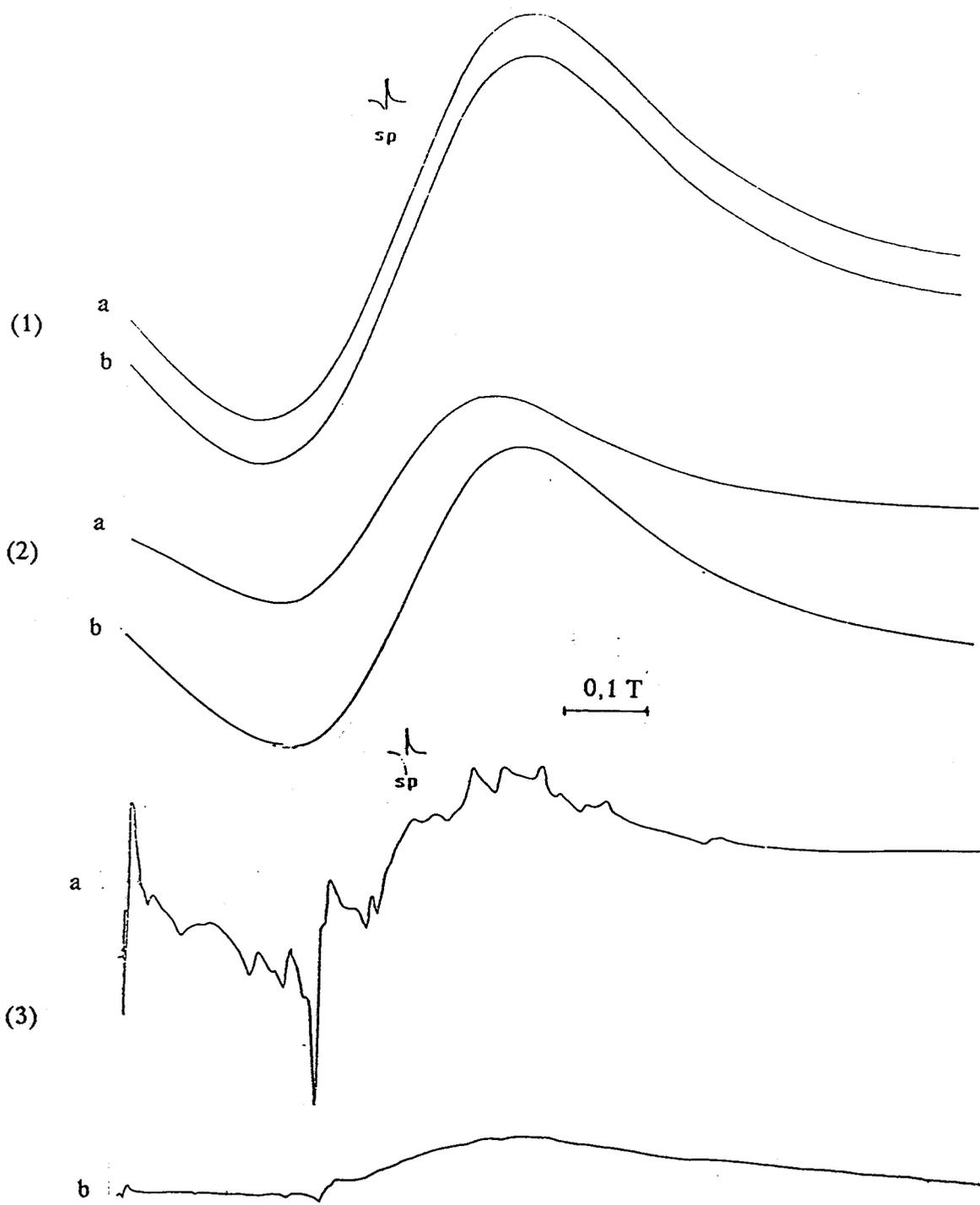


Figure II.24 : spectres R.P.E. des catalyseurs C_0 (1), $C_{0,5}$ (2) et $C_{0,9}$ (3).

a : initial

b : après réaction dans le réacteur II ($P = 2 \cdot 10^5$ Pa ; $T = 543$ K)

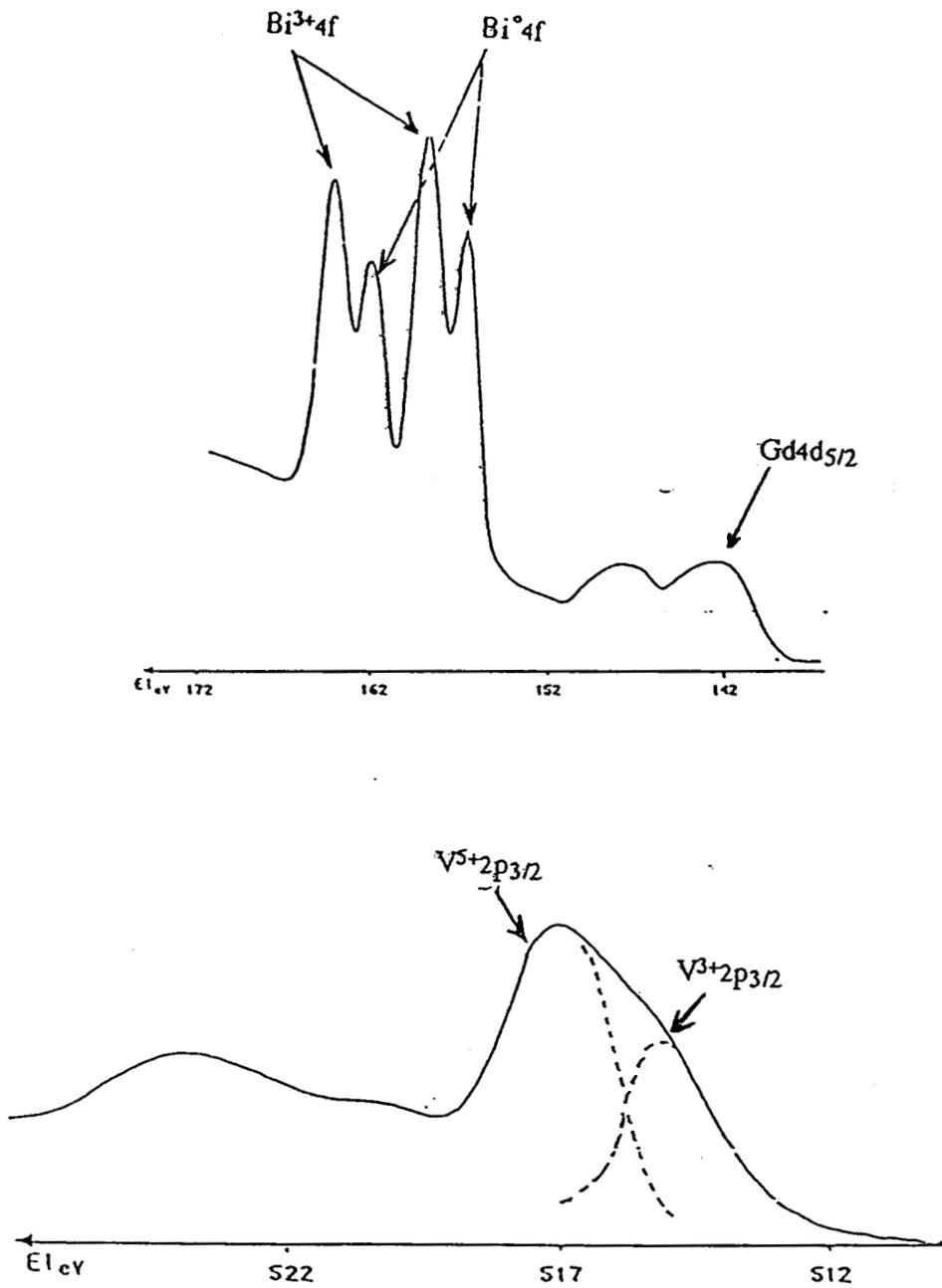


Figure II.25 : spectres X.P.S. Bi_{4f} , Gd_{4d} , V_{2p} pour le catalyseur $\text{C}_{0,9}$ après réaction dans le réacteur II.

- Niveau $V_{2p_{3/2}}$ (figure II.25) : le signal comprend deux composantes l'une à 517,1 eV relative à V^{5+} , l'autre à 515,1 eV est due à V^{3+} obtenu par réduction partielle du V^{5+} (32).
- Niveau Gd_{4d} (figure II.25) : le signal ne montre pas de nouvelle composante, et la raie à 142,1 eV du niveau $4d_{5/2}$ correspond à Gd^{3+} .

Le tableau II.11 présente la composition superficielle du catalyseur avant et après traitement.

Tableau II.10 : Energies de liaison des principaux niveaux dans Co_9 traité sous mélange réactionnel dans le réacteur III

| | $Bi_{4f_{5/2}}$ | $Bi_{4f_{7/2}}$ | $Gd_{4d_{5/2}}$ | $V_{2p_{3/2}}$ |
|----------------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|
| Co_9 traité | 164 | 159,0 | 142,1 | 517,1 |
| dans le réacteur III | 162,3 | 156,9 | | 515,1 |

Tableau II.11 : Evolution de la composition superficielle de Co_9 entre le solide neuf et le solide traité sous mélange réactionnel dans le réacteur III

| | x_{Bi} | | x_{Gd} | | x_V | | x_O | |
|--------|----------|--------|----------|--------|-------|--------|-------|--------|
| | neuf | traité | neuf | traité | neuf | traité | neuf | traité |
| Co_9 | 0,12 | 0,11 | 0,04 | 0,05 | 0,13 | 0,16 | 0,71 | 0,66 |

V-3- Discussion

Les analyses RPE peuvent s'interpréter selon une approche comparable à celle utilisée pour étudier les systèmes vitreux. Les processus précédemment avancés pour expliquer les phénomènes observés restent valables.

En effet la faible évolution (largeur , intensité) du signal de Gd^{3+} dans le cas de $C_{0,5}$ peut être attribuée à l'apparition d'ion V^{3+} et/ou V^{4+} susceptibles de déclencher un processus de relaxation entre systèmes de spin, la même interprétation est valable dans le cas de $C_{0,9}$ et $C_{0,99}$ où les signaux correspondants à Gd^{3+} dans la phase Fergusonite sont à peine observables pour $C_{0,9}$ et inobservables pour $C_{0,99}$ étant donné un nombre plus important d'ions V^{3+} et/ou V^{4+} .

L'absence du signal de V^{4+} dans le cas de $C_{0,9}$, $C_{0,99}$ et C_1 serait due à la quantité importante d'ions V^{3+} , responsable de l'élargissement et de la diminution de l'intensité du signal dans nos systèmes .

D'après les analyses XPS obtenus pour $C_{0,9}$, il peut être remarqué qu'aucune augmentation par rapport au catalyseur neuf n'est observée pour la valeur de l'énergie de liaison du niveau $V_{2p_{3/2}}$, contrairement au cas du catalyseur issu du réacteur I .

La composition superficielle du catalyseur après traitement dans le mélange réactionnel, n'est pratiquement pas affectée contrairement au catalyseur testé dans le réacteur I et remis à l'air. Il est ainsi établi que la forte baisse de la teneur superficielle en Bi et la forte augmentation de celle en V observées dans les catalyseurs issus du réacteur I, sont une conséquence d'une réoxydation des catalyseurs au contact de l'air.

L'influence de la mise à l'air sur la composition superficielle des catalyseurs testés peut s'expliquer par une émergence vers la surface des espèces réduites du Vanadium, ces espèces étant plus oxydables que le Bismuth métal (50).

VI - CONCLUSION

Dans ce chapitre, les performances catalytiques du système $\text{Bi}_x\text{Gd}_{1-x}\text{VO}_4$ dans l'hydrogénation du dioxyde de Carbone sont étudiées. L'évolution de la nature du solide sous l'incidence du mélange réactionnel (CO_2/H_2) est en même temps suivie.

Cette étude réalisée à basse et moyenne pression montre que l'utilisation du système $\text{Bi}_x\text{Gd}_{1-x}\text{VO}_4$ comme catalyseur dans l'hydrogénation du dioxyde de Carbone conduit au monoxyde de Carbone et au Méthane comme produits principaux. A basse pression la réaction est essentiellement orientée vers la formation du monoxyde de Carbone, alors qu'à moyenne pression, la sélectivité pour le Méthane atteint les 30%.

Des considérations basées sur les performances des catalyseurs et leurs mises en régime permettent de proposer que GdVO_4 et les catalyseurs $\text{Bi}_x\text{Gd}_{1-x}\text{VO}_4$ ($x \neq 0$) présentent des phases actives différentes.

D'autre part nous avons corrélé les performances catalytiques et les compositions globales et superficielles des catalyseurs. Ces corrélations permettent de lier à basse pression l'activité des catalyseurs à l'élément Bismuth.

La caractérisation des solides après test a montré que les composés de structure quadratique sont plus stables que ceux de structure monoclinique.

Dans le cas de $\text{Bi}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}\text{VO}_4$ la structure du solide est partiellement détruite avec formation de Bismuth métallique et d'oxydes V_2O_3 et Gd_2O_3 . L'absence des espèces réduites (Bi^0 , V^{3+}) à la surface du solide est interprétée par une réoxydation de V^{3+} en V^{5+} et une migration et/ou agglomération du Bismuth métallique.

Dans le cas des composés initialement de structure monoclinique ou biphasée, la structure est complètement détruite. La diffraction des rayons X et la spectroscopie IR mettent respectivement en évidence la présence du Bismuth métallique et de l'oxyde V_2O_3 , alors que l'XPS révèle l'existence des oxydes Gd_2O_3 et V_2O_5 à la surface des catalyseurs. Le Bismuth métallique n'étant pas observé, sans doute à la suite de sa migration vers le cœur du solide et/ou de son agglomération.

Les résultats de l'analyse RPE sont discutés en fonction des phénomènes caractéristiques des systèmes vitreux et permettent de proposer l'existence de phases amorphes dans les solides testés.

D'autre part, des évolutions différentes entre le cœur et la surface du matériau ayant été relevées, nous avons examiné l'influence de la mise à l'air des solides testés. L'interprétation avancée pour expliquer l'absence des espèces réduites à la surface des solides testés est alors confirmée.

Les corrélations établies entre les performances catalytiques du système et sa teneur en Bismuth d'une part, et la présence d'espèces réduites dont la phase métallique du Bismuth lors de la réaction catalytique d'autre part, nous incitent à étudier l'influence d'une réduction préalable sur les performances catalytiques des catalyseurs contenant le Bismuth. Tel est l'objet du chapitre suivant.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - H. SCHAPER, E. B. M. DOESBURG and L. L. VANREIJEN., *Appl. Catal* 1983, **7**, 211.
- 2 - M. R. GELSTHRPE, K. B. MOK, J. R. H. ROSS and R. M. SAMBROOKJ., *Mol. Catal* 1984, **25**, 253.
- 3 - H. SCHAPER, E. B. M. DOESBURG, P. H. M. DE KORTE and L. L. VAN REJEN., *Appl. Catal* 1985, **14**, 371.
- 4 - H. G. J. LANSINK, ROTGERINK, R.P.A.M. PAALMAN, J. E. VAN OMMEN and J. R. H. ROSS., *Appl. Catal* 1988, **45**, 257-280.
- 5 - M. GHAZI., Thèse de Docteur és-Science, Poitiers 1983.
- 6 - J. S. RIECK and A.T. BELL., *J. Catal.* 1986, **99**, 278.
- 7 - J. S. RIECK and A.T. BELL., *J. Catal.* 1986, **99**, 262.
- 8 - YU. A. RYINDIN, R. F. HICKS, and A. T. BELL., *J. Catal.* 1981, **70**, 287
- 9 - M. ICHIKAWA., *Bull, Chem, Soc, Japan*, 1978, **51**, 2273.
- 10 - J. R. KATZER, A. N. SIEIGHT, P. GAGARDO, J. B. MICHEL, E. F. GLEASON and S. Mc. MILLAN., *Faraday Discuss. Chem. Soc*, 1981, **72**, 121.
- 11 - R. P. UNDERSOOD and A.T. BELL., *Appl Catal.* 1986, **21**, 157.
- 12 - R. P. UNDERSOOD and A.T. BELL., *J. Catal.* 1988, **111**, 325-335.
- 13 - F. ROBERT. HICKS, QI. JIE YEN and A. T. BELL., *J. Catal* 1984, 498-510.

- 14 - V. T. COON, T. TAKICHITA, W. E. WALLACE and R. S. CRAIG.,
J. Phys. Chem. 1976, **80**, 1878.
- 15 - V. T. COON, WALLACE and R. S. CRAIG. In. G. J. Mc CARTHY and
J.J.RHYNE., (Eds)The Rare Earths In Modern Science and Technology, Plenum
Press, New-york, 1978, 93.
- 16 - W. E. WALLACE, R. F. KARLICEK, Jr. andIMAMURA., J. Phys. Chem,
1979, **83**, 1708.
- 17 - F. SOLYMOSI, A. ERDOHELYI and BANSAGS., J. Catal. 1981, **68**, 76.
- 18 - C. A. LUENGO, A. L. CABRERA, H. B. MACKAY, and M. B. MAPLE.,
J. Catal 1977, **47**, 1.
- 19 - P. R. WATSON and SOMORJAI., J. Catal, 1982 , **74**, 1.
- 20 - G. A. SOMORJAI and S. M. DAVIS., CHEMITECH 1983, **13**, 502.
- 21 - J. R. MONNIER and G. APAI, Preprint., Am. Chem. Soc. Div. Fuel. Chem.
New-york, 1986, **31**, 239.
- 22 - J. A. BROUSSART and L. E. WADE ., Ibid 1986, **31**, 75.
- 23 - H. J. GYSLING, J. R. MONNIER and G. APAI., J. Catal (1987) **103**, 407.
- 24 - J. A. BROWN BOURZUTSCHKY, N. HOMS, and A. T. BELL., J. Catal,
1990, **124**, 52-72.
- 25 - M. A. ULLA, R. A. MIGONE, J. O. PETUNCHI and E.A LOMBARDO.,
J. Catal. 1987, **105**, 107.
- 26 - D. ANDRIAMASINORO, R. KIEFFER, A. KIENNEMANN, J. L.
REHSPRINGER and P. POIX., J. Mater. Sci. 1989, 1757-1766.
- 27 - N. TAKAHASHI, T. MORI, A. MIAMOTO, T. HATTORI and Y. MURAKAMI
.,Appl. Catal. 1986, **22**, 137.

- 28 - N. TAKAHASHI, T. MORI, A. FURUTA, S. I. KOMAI, A. MIYAMOTO, T. ATTORI and Y. MURAKAMI., *J. Catal* 1988, **110**, 410 - 412.
- 29 - T. MORI, A. MYAMOTO, N. TAKAHASHI, M. FUKAGAYA, T. HATTORI and Y. MURAKAMI., *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**, 5 197 - 5 2 01.
- 30 - M. SAGLAM., *Ind. Eng. Chem. Res.* 1989, **28**, 150 - 154.
- 31 - Z. SOBALIK, V. POUR, L. A. SOKOLOVA, O. V. NEVSKAYA and N. M. POPOVA., *React. Kinet. Catal. Lett* 1986, **30**(1), 179 - 184.
- 32 - D. GAZZOLI, A. ANICHINI, S. DEROSI, M. INVERSI, M. LOJACONO, P. PORTA and M. VALIGI., *J. Catal.*, 1989, **119**, 277 - 287.
- 33 - J. A. MARCOS, R. H. BUITRAGO and E. A. LOMBARDO., *J. Catal* 1987, **105**, 95 - 106.
- 34 - V. C. CORBERAN, L. G. TEJUCA and A. T. BELL., *J. Mater. Sci.* 1989, **24**, 4 437 - 4 442.
- 35 - L. G. TEJUCA, C. H. ROCHESTER, J. L. G. FIERRO and J. M. D. TASCÓN., *J. Chem. Soc. Faraday Tran I*, 1984, **80**, 1 089.
- 36 - L. J. TEJUCA, A. T. BELL, J. L. G. FIERRO and M. A. PENA., *Appl. Surf.Sci.* 1988, **31**, 301.
- 37 - L. D. FREDERICKSON and D. M. HAUSEN., *An. Chem*, 1963, **35**(1), 818.
- 38 - C. A. HOGARTH, A. A. HOSSEINI., *J. Mater. Sci. Lett* 1984, **3**, 359 - 362.
- 39 - Y. SCHUHL, H. BAUSSART, R. DELOBEL, M. LE BRAS and J. M. LEROY., *J. Chem. Soc. Faraday. Trans*, 1983, **1**, 2055 - 2069.
- 40 - C. ANANTHAMOHAN, C.A. HOGARTH and K. A. K. LOTT., *J. Mater. Sci.* 1989, **24**, 4423 - 4426.
- 41 - S. P. KOWALCZYK, N. EDELSTEIN, F. R. Mc FEELY, L. LEY and D.A. SHIRLEY., *Chem. Phys. Lett.* 1974, **29**, 4, 491.

- 42 - Y. UWAMINO and T. ISHIZUKA., J. Elect. Spect. Rel. Phen, 1984, 34, 67 - 78.
- 43 - M. N. KHAN, R. HARANI, M. M. AHMED, C. A. HOGARTH., J. Mater. Sci. 1985, **20**, 2207 - 2214.
- 44 - K. W. HANSON., J. Electrochem. Soc. 1965, 112, 994.
- 45 - L. D. BOGOMOLOVA, V. N. LANZUKIN and N. V. PETROVYKH., Sov.Phys. Dokl (U.S.A.), 1969, **13**, 679.
- 46 - L. D. BOGOMOLOVA, T. F. DOLOGOLENKA, V. N. LAZUKIN and I. V. FILATO., Sov. Phys. Solid-State. 1974, 15, 2477.
- 47 - G. R. MORIDI and C. A. HOGARHT., "The Physics and Hon-Cristaline Solids" (Proceedings of Fourth International Conference on Non-Crystalline Solids, Clausthall - Zellerfeld, 1976) (Trans. Technipublications, 1977, edited by G. H. Frischat), 254.
- 48 - R. HARANI, C. A. HOGARTH, K. A. K. LOTT., J. Mater. Sci., 1984, **19**, 1420 - 1427.
- 49 - A. GHOSH, B. K. CHALLDHURI., J. Mater. Sci. Lett., 1988, **7**, 357 - 358.
- 50 - M. DURANDEAU., Thèse Lyon, 1974.

CHAPITRE III

**INFLUENCE D'UN TRAITEMENT REDUCTEUR SUR
LES PROPRIETES CATALYTIQUES ET L'ETAT DE
SURFACE DU CATALYSEUR**

I - INTRODUCTION

L'objectif de ce chapitre est la détermination du rôle des espèces réduites présentes dans les catalyseurs, et la recherche d'une relation éventuelle entre l'activité et la composition superficielle. Dans ce but nous étudions l'influence d'un prétraitement réducteur sur les propriétés catalytiques, mesurées à basse pression, de trois catalyseurs : $C_{0,5}$, $C_{0,9}$ et $C_{0,99}$ appartenant chacun à un des trois domaines du système $GdVO_4$ - $BiVO_4$. Nous allons, d'une part suivre l'évolution des performances catalytiques des trois catalyseurs ($C_{0,5}$, $C_{0,9}$ et $C_{0,99}$) avec la température de réduction, d'autre part caractériser les solides traités sous Hydrogène dans le réacteur III par XPS.

II - CONDITIONS EXPERIMENTALES

II-1 Réacteur I

Les catalyseurs sont préréduits in situ puis testés dans le réacteur I dans les conditions décrites dans les tableaux III.1 et III.2.

Ces catalyseurs ainsi préréduits et testés sont notés : $C_xR_T(t)$ (Catalyseur C_x réduit à la température T et testé dans le réacteur I)

II-2 Réacteur III

Ce réacteur est utilisé pour le traitement réducteur des solides, préalablement à leur caractérisation par XPS.

Le protocole est décrit dans le tableau III.1. Les solides ainsi traités sont notés : $C_x R_T$ (Catalyseur C_x réduit à la température T dans le réacteur III)

Tableau III.1 : Protocole de réduction

| Réactif | Pression | Température (T_R) | Débit | τ_c | Durée |
|----------------|----------------|-----------------------|---|---|-------|
| H ₂ | (Pa) | K | $10^{-3} \cdot \text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ | $10^3 \cdot \text{h} \cdot \text{g} \cdot \text{Nm}^{-3}$ | h |
| 100% | $2 \cdot 10^5$ | 523 | 3,31 | 0,6 | 4 |
| | | 573 | | | |
| | | 623 | | | |
| | | 673 | | | |

Tableau III.2 : Protocole du test catalytique

| CO ₂ /H ₂ | Pression | Température | Débit | τ_c | Durée |
|---------------------------------|----------------|-------------|---|---|-------|
| mole/mole | Pa | K | $10^{-3} \cdot \text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ | $10^3 \cdot \text{h} \cdot \text{g} \cdot \text{Nm}^{-3}$ | h |
| 25/75 | $2 \cdot 10^5$ | 543 | 1,66 | 1,20 | 48 |

III - Performances catalytiques et caractérisation après test des catalyseurs préréduits.

III - 1 Résultats

III - 1 - 1 Performances catalytiques

Les figures III.1, III.2 et III.3 représentent l'évolution, en fonction du temps, de l'activité spécifique globale pour les trois catalyseurs préréduits à différentes températures. Les courbes d'évolution des activités en fonction du temps permettent de constater que la mise en régime des catalyseurs préréduits à 523 et 573K présente une période d'activation, alors que celle des catalyseurs préréduits à 623 et 673K présente une période de désactivation. Par ailleurs l'activité, durant les premières heures de fonctionnement, est d'autant plus proche de sa valeur à l'état stationnaire que la température de réduction est élevée.

Les figures III.4 à III.7 montrent, à titre d'exemple, l'évolution en fonction du temps des activités partielles et des sélectivités pour CO et CH₄ pour le catalyseur C_{0,99}.

Les résultats obtenus en régime stationnaire sont rassemblés dans les tableaux III.3, III.4 et III.5.

Les sélectivités pour CO et CH₄ semblent affectées par la température de réduction, la sélectivité pour CH₄ diminue en faveur de celle pour CO, par rapport aux valeurs obtenues avec des catalyseurs non préréduits.

La variation de l'activité spécifique globale en fonction de la température de réduction (T_R), illustrée sur la figure III.8 permet de constater que :

- à $T_R = 523$ K correspond une activité comparable à celle obtenue sans préréduction .

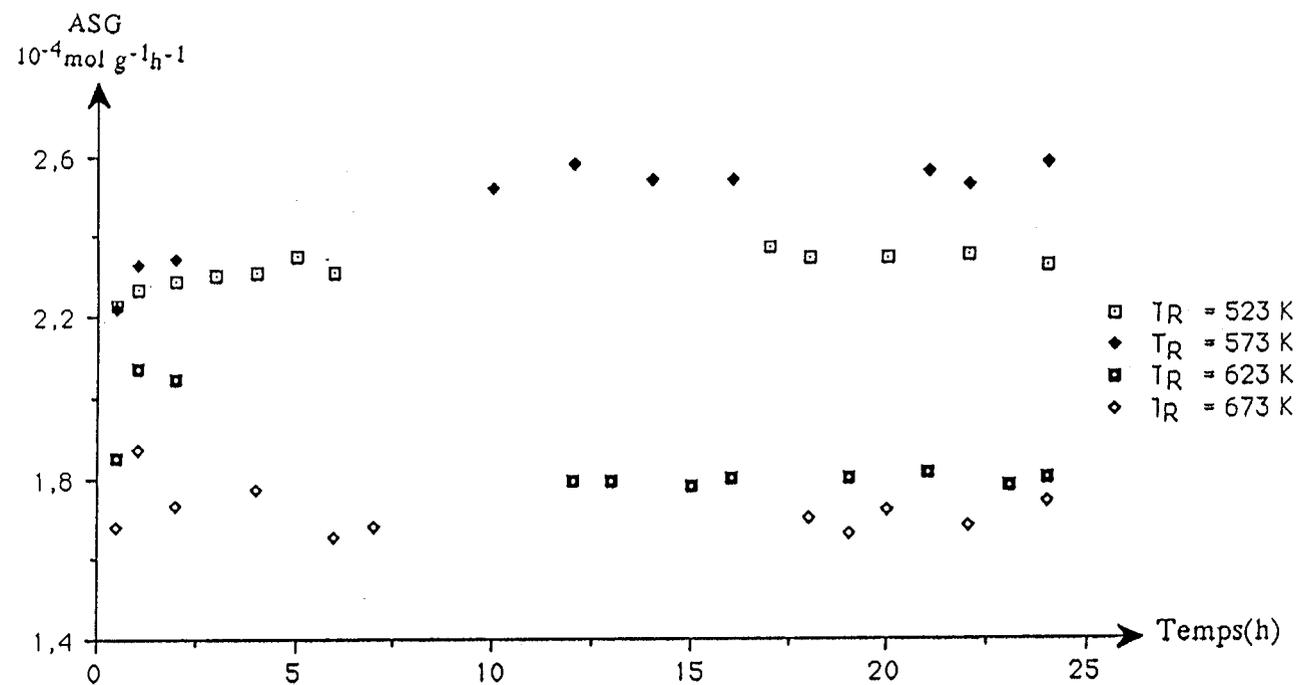


Figure III.1 : évolution de l'activité spécifique globale en fonction du temps pour le catalyseur $C_{0,5}$ pré-réduit à différentes températures.

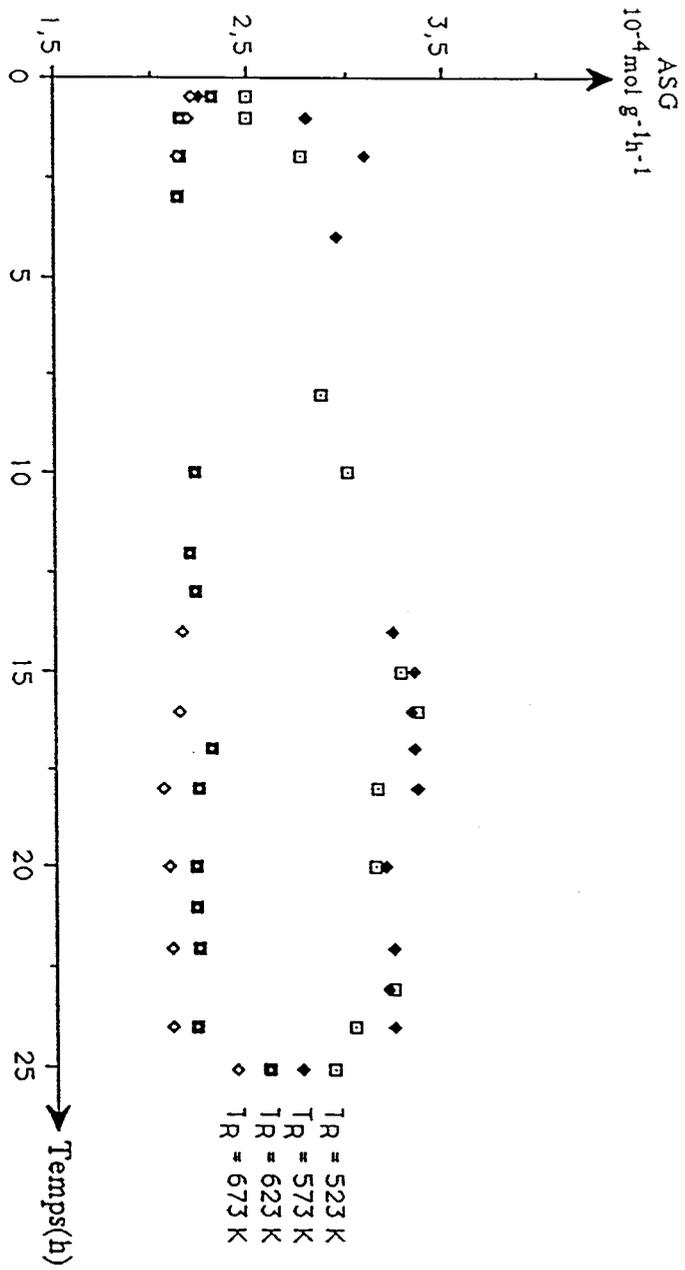


Figure III.2 : évolution de l'activité spécifique globale en fonction du temps pour le catalyseur C_{0,9} pré-réduit à différentes températures

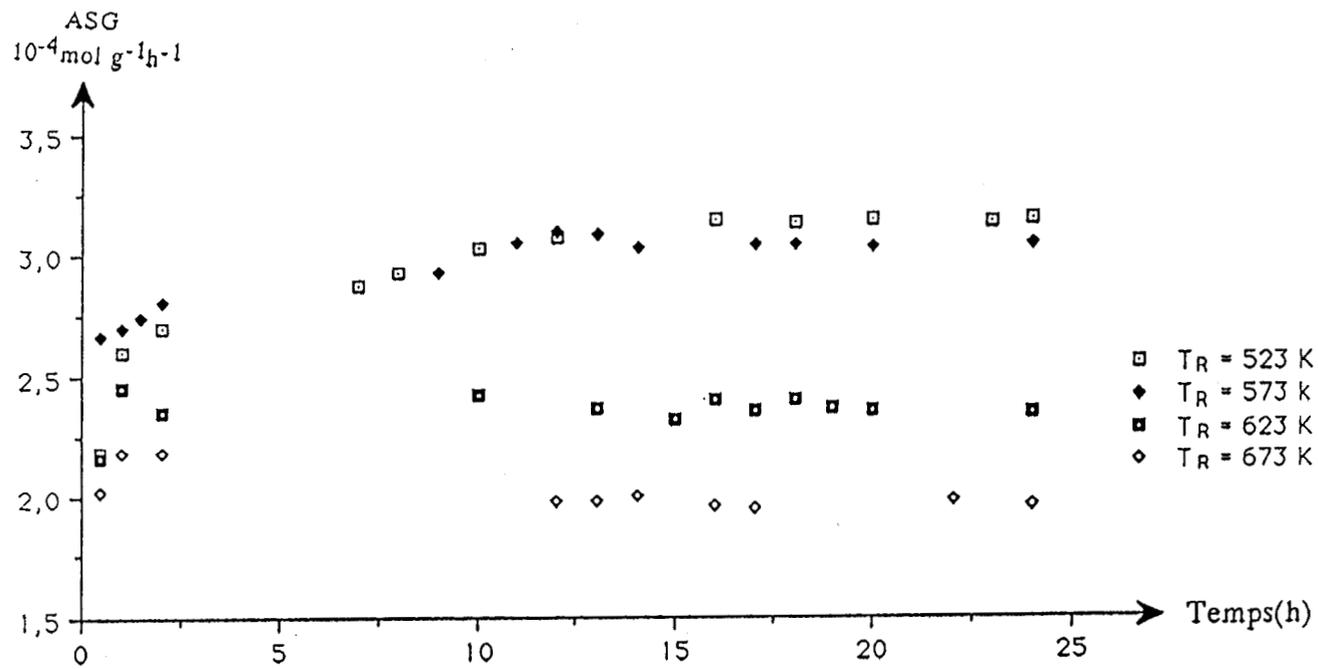


Figure III.3 : évolution de l'activité spécifique globale en fonction du temps pour le catalyseur $C_{0,99}$ pré-réduit à différentes températures

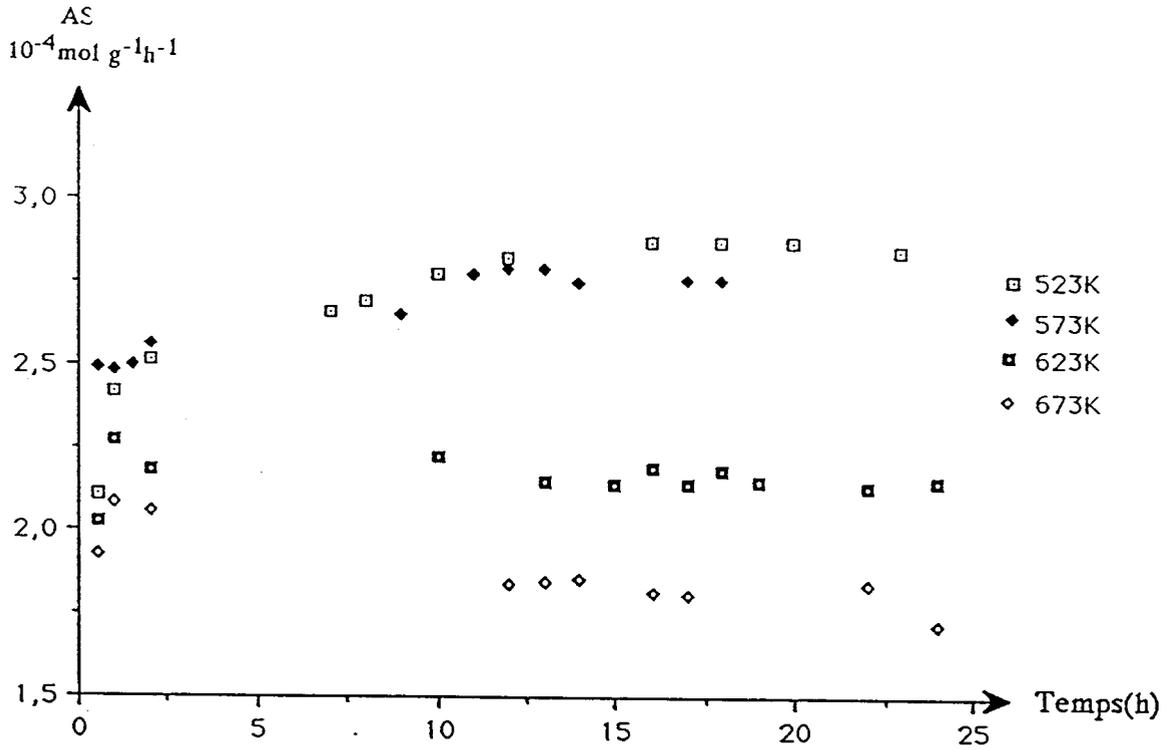


Figure III.4 : évolution de l'activité spécifique partielle en CO pour le catalyseur $C_{0.99}$ préréduit à différentes températures.

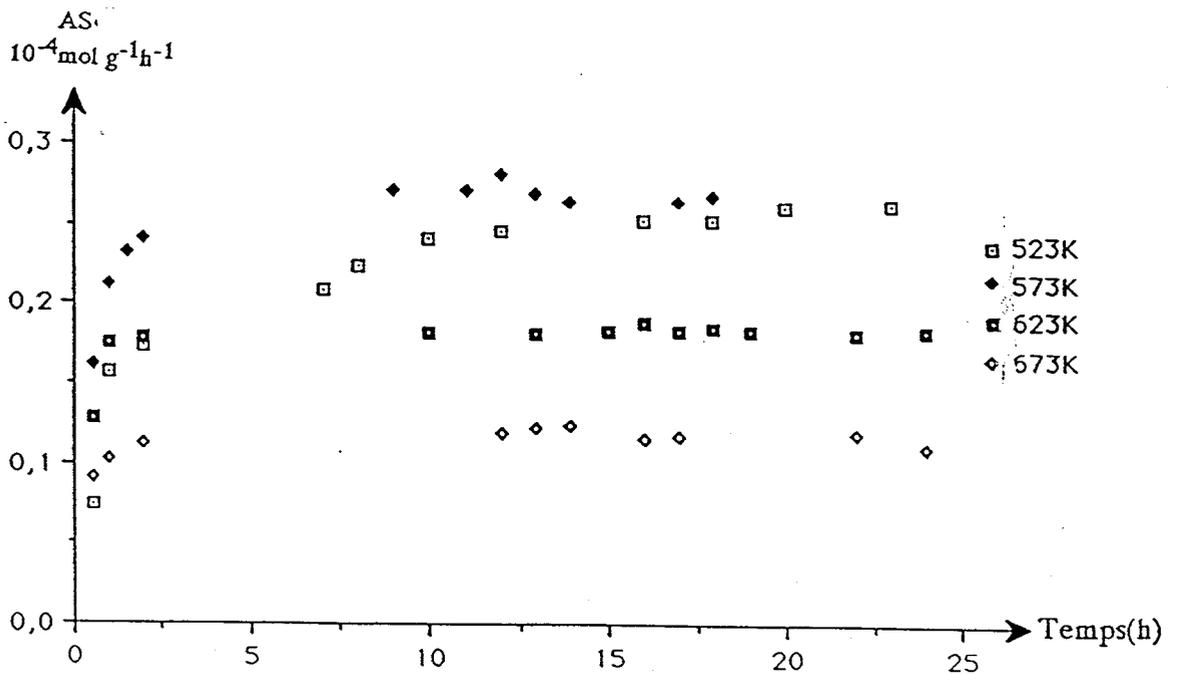


Figure III.5 : évolution de l'activité spécifique partielle en CH_4 pour le catalyseur $C_{0.99}$ préréduit à différentes températures.

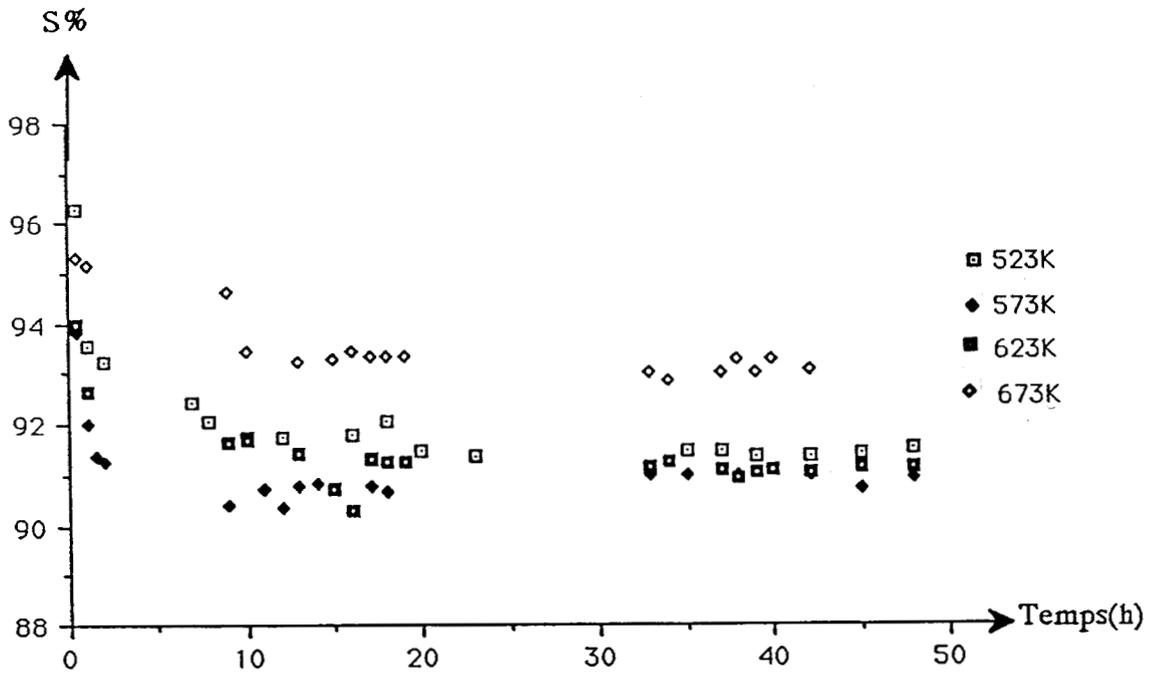


Figure III.6 : évolution de la sélectivité pour CO pour le catalyseur C_{0.99} préreduit à différentes températures.

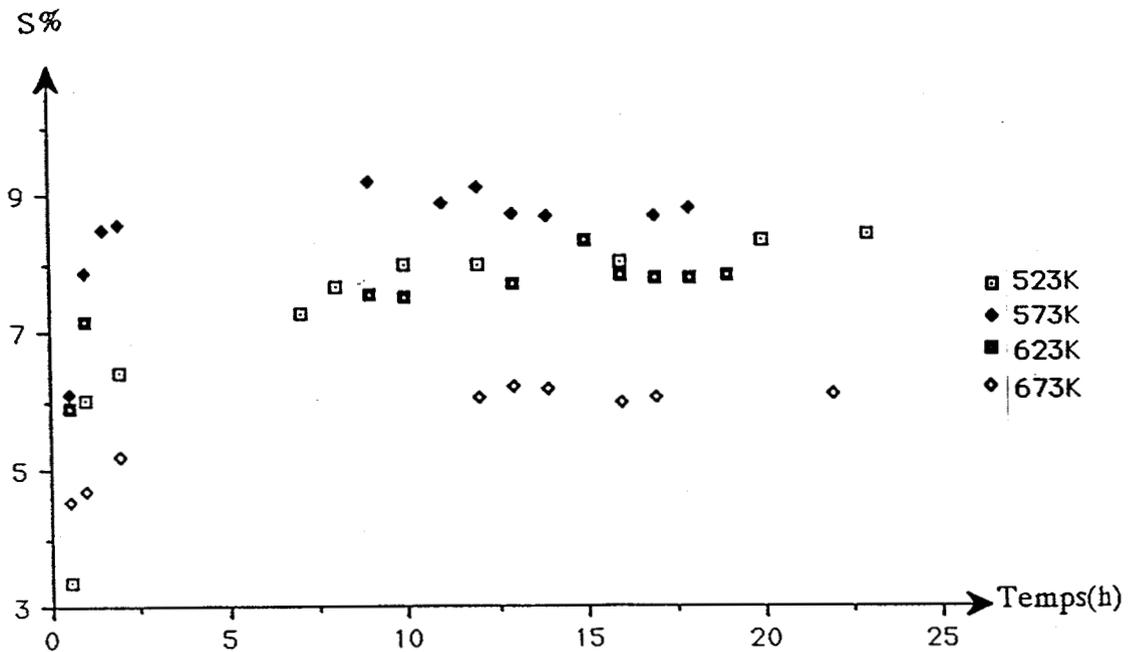


Figure III.7 : évolution de la sélectivité pour CH₄ pour le catalyseur C_{0.99} préreduit à différentes températures.

**Tableau III.3 : Performances catalytiques de C0,5
en fonction de la température de réduction**

| | | | | |
|--|-------|-------|-------|-------|
| T_R (K) | 523 | 573 | 623 | 673 |
| ASG x 10^{-4} .mol.g ⁻¹ .h ⁻¹ | 2,36 | 2,63 | 1,91 | 1,73 |
| AS(CO) x 10^{-4} .mol.g ⁻¹ .h ⁻¹ | 2,22 | 2,53 | 1,87 | 1,65 |
| AS(CH ₄) x 10^{-4} .mol.g ⁻¹ .h ⁻¹ | 0,13 | 0,09 | 0,03 | 0,07 |
| S(CO)% | 94,05 | 96,62 | 98,01 | 95,62 |
| S(CH ₄)% | 5,78 | 3,34 | 1,95 | 4,16 |

**Tableau III.4 : Performances catalytiques de C0,9
en fonction de la température de réduction**

| | | | | |
|--|-------|-------|-------|-------|
| T_R (K) | 523 | 573 | 623 | 673 |
| ASG x 10^{-4} .mol.g ⁻¹ .h ⁻¹ | 3,12 | 3,24 | 2,19 | 2,06 |
| AS(CO) x 10^{-4} .mol.g ⁻¹ .h ⁻¹ | 2,88 | 3,09 | 2,06 | 1,95 |
| AS(CH ₄) x 10^{-4} .mol.g ⁻¹ .h ⁻¹ | 0,24 | 0,15 | 0,12 | 0,10 |
| S(CO)% | 92,26 | 95,17 | 94,37 | 94,74 |
| S(CH ₄)% | 7,65 | 4,73 | 5,43 | 5,04 |

**Tableau III.5: Performances catalytiques de C0,99
en fonction de la température de réduction**

| | | | | |
|--|-------|-------|-------|-------|
| T_R (K) | 523 | 573 | 623 | 673 |
| ASG x 10^{-4} .mol.g ⁻¹ .h ⁻¹ | 3,13 | 3,04 | 2,33 | 1,91 |
| AS(CO) x 10^{-4} .mol.g ⁻¹ .h ⁻¹ | 2,87 | 2,76 | 2,12 | 1,78 |
| AS(CH ₄) x 10^{-4} .mol.g ⁻¹ .h ⁻¹ | 0,26 | 0,26 | 0,18 | 0,12 |
| S(CO)% | 91,33 | 90,89 | 91,12 | 93,33 |
| S(CH ₄)% | 8,40 | 8,53 | 7,91 | 6,10 |

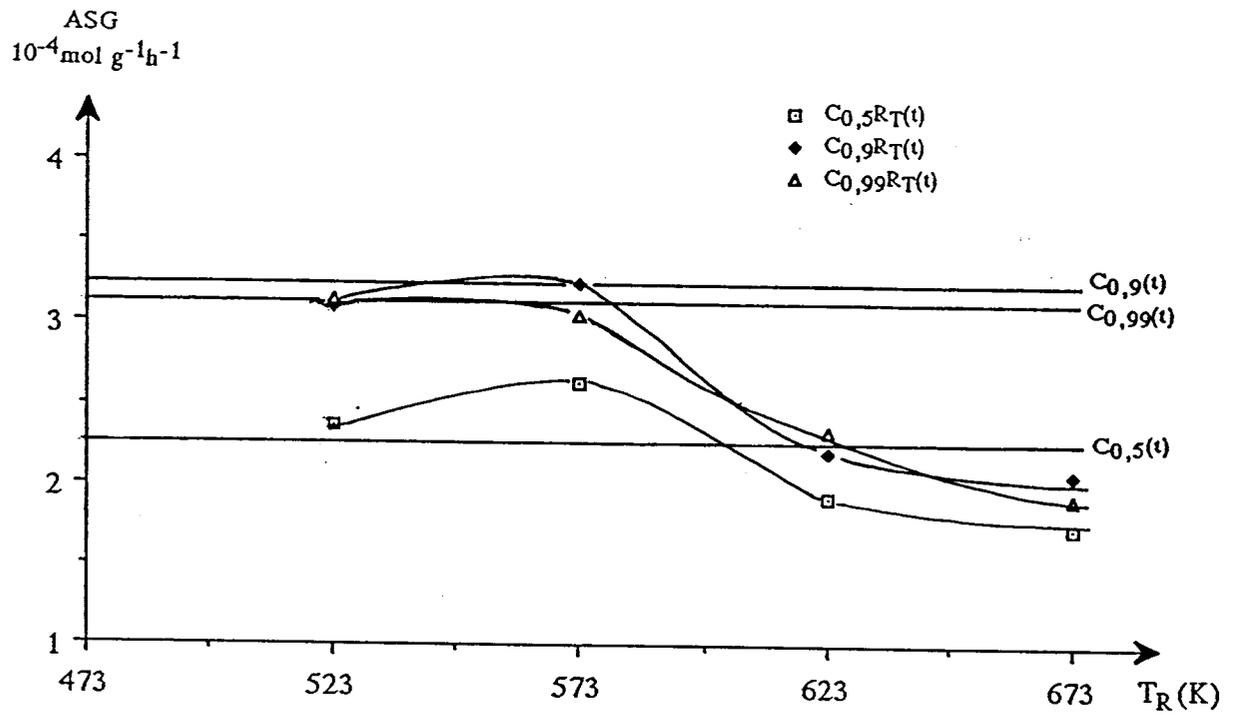


Figure III.8 : variation de l'activité spécifique globale en fonction de la température de réduction.

- à $T_R = 573K$, correspond un maximum d'activité dans le cas de $C_{0,5}$.
- pour $T_R > 573K$, l'activité des trois catalyseurs diminue, cette diminution présente une allure asymptotique vers 673K dans le cas de $C_{0,5}$ et $C_{0,9}$.

III - 1- 2 Caractérisation des catalyseurs après la séquence : réduction-test catalytique.

Les différentes phases et groupements mis en évidence par les analyses spectroscopiques dans les catalyseurs préréduits et testés, sont rassemblés dans le tableau III.6.

Les figures III.9, III.10 et III.11 présentent des exemples types de spectres X, IR et RPE correspondant à $C_{0,99}R_{573}(t)$. Les catalyseurs $C_{0,5}R_T(t)$ sont analysés par XPS les signaux sont représentés par la figure III.12 et les caractéristiques correspondantes sont rassemblées dans les tableaux III.7 et III.8.

Tableau III.6 : Caractérisation des phases dans $C_xR_T(t)$

($x = 0,5 ; 0,9 ; 0,99$)

| | RX | IR | RPE |
|--------------------|---------------|-------------|-----------|
| $C_{0,5}R_T^*(t)$ | Q, Bi° | VO_4^{3-} | Gd^{3+} |
| $C_{0,9}R_T^*(t)$ | Bi°, V_2O_3 | V_2O_3 | V^{4+} |
| $C_{0,99}R_T^*(t)$ | Bi°, V_2O_3 | V_2O_3 | V^{4+} |

Q : Quadratique

Bi° : Bismuth métal

* ($T = 523 ; 573 ; 623 ; 673$)

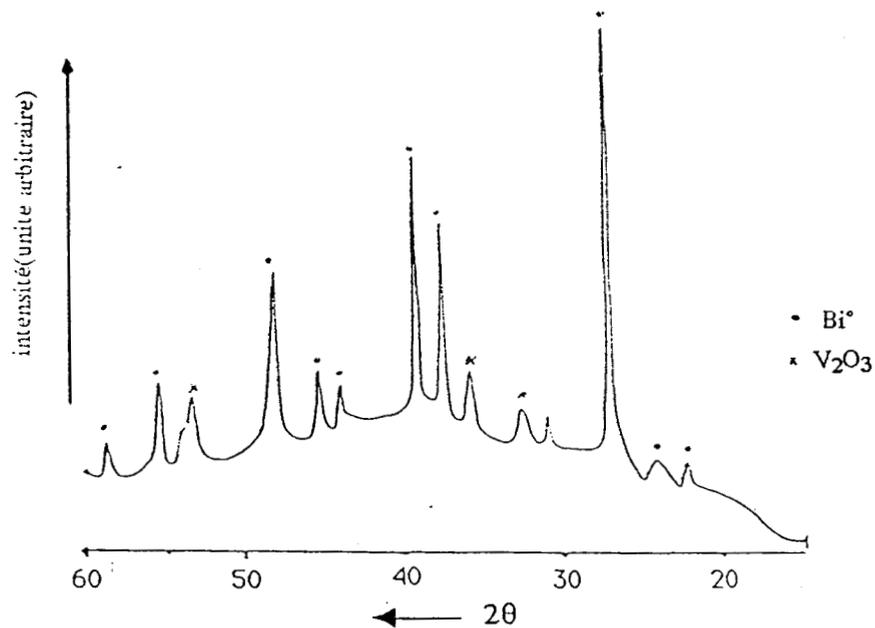


Figure III.9 : diagramme de diffraction X de $C_{0.99}R_{573}(t)$.

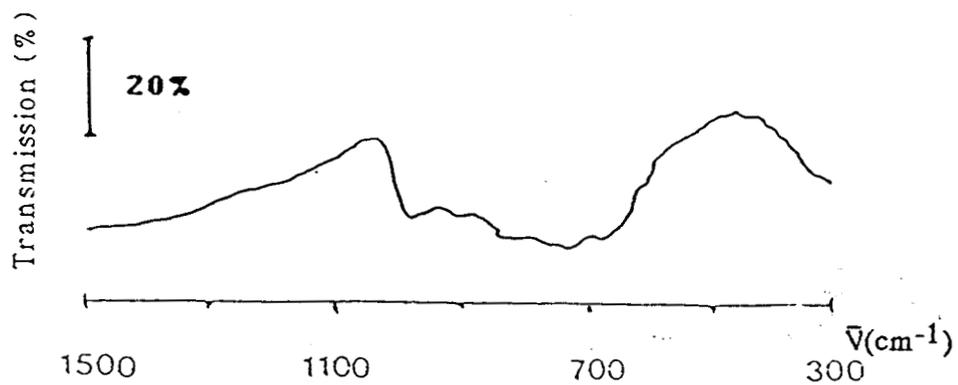


Figure III.10 : spectre IR de $C_{0.99}R_{573}(t)$.

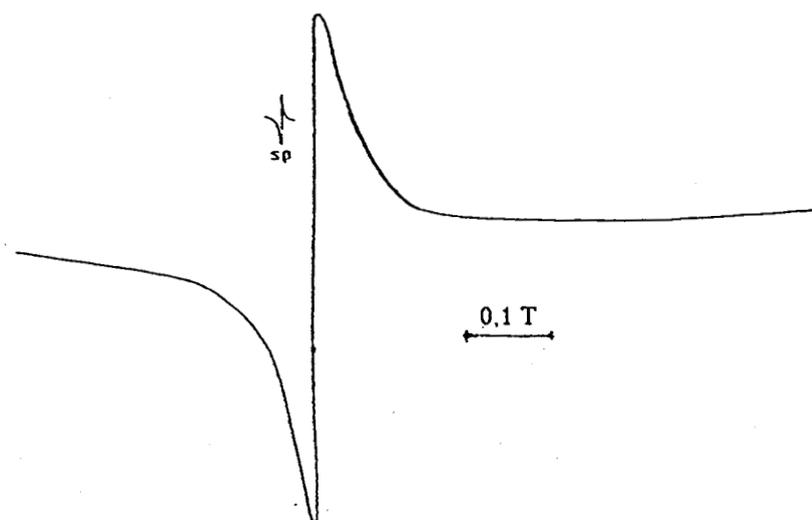


Figure III.11 : spectre RPE de $C_{0.99}R_{573}(t)$.

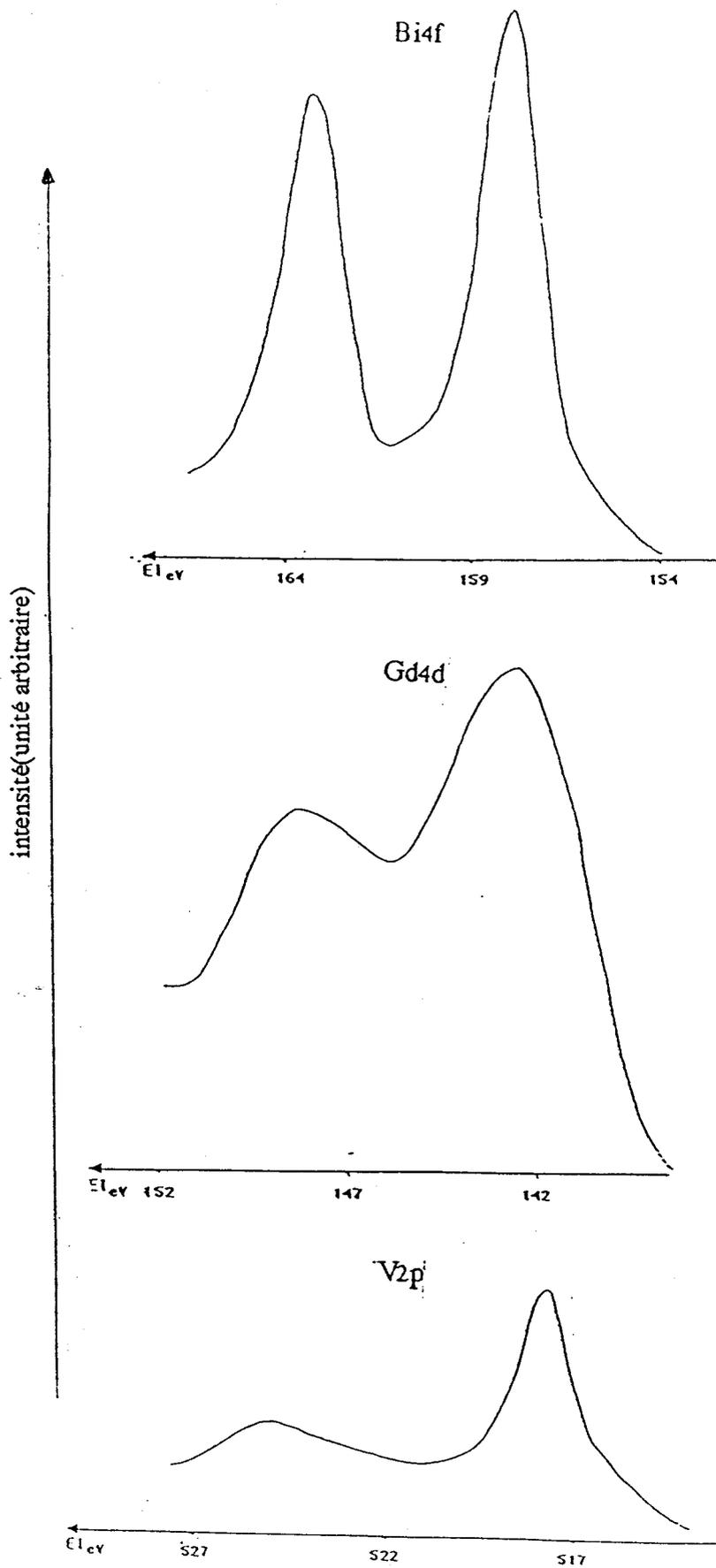


Figure III.12 : spectres XPS Bi_{4f}, Gd_{4d} et V_{2p} de C_{0,5}R₆₂₃ (t).

Tableau III 7 : Evolution des énergies de liaison des éléments de $C_{0,5}R_T(t)$ en fonction de la température de réduction.

| EI(ev) | | | |
|----------|--------------|--------------|-------------|
| $T_R(K)$ | $Bi_{4f7/2}$ | $Gd_{4d5/2}$ | $V_{2p3/2}$ |
| 573 | 158,5 | 141,9 | 517,9 |
| 623 | 158,6 | 142,2 | 517,9 |
| 673 | 158,5 | 141,9 | 517,8 |

Tableau III-8 : Composition superficielle de $C_{0,5}R_T(t)$ en fonction de la température de réduction

| X_i (fraction molaire) | | | | |
|--------------------------|----------|----------|-------|-------|
| $T_R(K)$ | X_{Bi} | X_{Gd} | X_V | X_O |
| 573 | 0,067 | 0,082 | 0,13 | 0,717 |
| 623 | 0,066 | 0,084 | 0,146 | 0,706 |
| 673 | 0,068 | 0,08 | 0,136 | 0,716 |

III - 1- 3- DISCUSSION

L'évolution de l'activité spécifique globale en fonction du temps, pour les catalyseurs non préréduits et les catalyseurs préréduits, montre que ces derniers ne présentent plus de longues périodes de mise en régime. L'établissement de l'état stationnaire étant d'autant plus rapide que la température de réduction est élevée. De ces constatations, il pourrait être déduit que l'espèce active du catalyseur est une espèce réduite.

D'autre part les performances catalytiques montrent, qu'à l'exception de C0,5R573, la préréduction des catalyseurs conduit à une baisse de l'activité et à une faible diminution de la sélectivité pour CH₄. Si l'on tient compte des résultats du chapitre précédent, selon lesquels l'activité spécifique globale des catalyseurs et leur sélectivité pour CH₄ augmentent avec la teneur en Bismuth, il peut être suggéré que l'effet de la préréduction sur les performances catalytiques est lié à une baisse de la teneur superficielle en Bismuth dans les solides préréduits.

Les analyses spectroscopiques et l'étude des surfaces prouvent que les phases cristallines (tableau III.6), l'état chimique des éléments (tableau III.7) et la composition superficielle (tableau III.8) dans les catalyseurs C_xR_T(t) sont les mêmes que ceux observés dans les catalyseurs testés sans réduction préalable (tableau II.1 (CH II)). L'effet de la température de réduction sur le catalyseur ne peut être ainsi mis en évidence. Ceci est sans doute lié à la remise à l'air des catalyseurs après test, ainsi qu'à la faible durée du traitement réducteur devant celle du test catalytique. Ainsi, dans le but d'établir une corrélation entre l'effet de la température de réduction et l'activité du catalyseur, une caractérisation par XPS des catalyseurs est conduite immédiatement après le traitement réducteur en utilisant le réacteur III.

IV - Traitement réducteur et caractérisation par XPS

IV - 1 Résultats

Les caractéristiques spectrales des trois solides traités sous Hydrogène à différentes températures dans le réacteur III, sont reportées sur les tableaux III.9, III.10 et III.11.

Un exemple d'évolution des spectres avec la température de réduction est représenté sur la figure III.13.

Pour $C_{0,5}(R_T)$, les signaux Bi_{4f} et $V_{2p_{3/2}}$ montrent de nouvelles composantes à partir de 623K. Ces composantes situées à 161,9 et 156,6 eV pour Bi_{4f} et 515,6 eV pour V_{2p} correspondent respectivement à Bi^0 et V^{3+} obtenus par réduction partielle de Bi^{3+} et V^{5+} (1).

Pour le composé $C_{0,9}(R_T)$, l'apparition de ces espèces réduites (Bi^0 , V^{3+}), n'a lieu qu'à partir d'une température de réduction de 673 K, alors que dans le cas de $C_{0,99}(R_T)$ aucune de ces espèces n'est observée, quelle que soit la température de réduction étudiée.

Dans le cas des composés $C_{0,9}(R_T)$ et $C_{0,99}(R_T)$, le signal O_{1s} comporte une deuxième composante située à une énergie de liaison supérieure de 2 eV par rapport à la première, elle est caractéristique des oxygènes des groupements hydroxyls (1-6). Il est constaté que l'intensité de cette composante augmente avec la température de réduction. Ce phénomène est plus particulièrement marqué avec le composé $C_{0,99}(R_T)$ (figure III.14) pour lequel nous avons représenté l'influence de ce facteur sur le rapport d'intensité $I(OH)/I(O^{2-})$ (figure III.15).

Les modifications de compositions superficielles en Bismuth, Vanadium et Gadolinium se traduisent dans le cas de $C_{0,5}(R_T)$ et $C_{0,9}(R_T)$ (figure III.16) par un

Tableau III.9 : Caractéristiques spectrales de $Co_{0,5}R_T$

| $Co_{0,5}$ | E_i (eV) | | | | |
|------------|--------------|--------------|--------------|-------------|----------|
| | $Bi_{4f5/2}$ | $Bi_{4f7/2}$ | $Gd_{4d5/2}$ | $V_{2p3/2}$ | O_{1s} |
| neuf | 164,4 | 159,0 | 141,6 | 517,5 | 530,9 |
| R523 | 164,3 | 159,4 | 142,2 | 517,5 | 530,4 |
| R573 | 164,3 | 159,4 | 142,2 | 517,5 | 530,4 |
| R623 | 164,3 | 159,0 | 142,1 | 515,6 | 530,5 |
| | 161,9 | 156,6 | | 517,7 | |
| R673 | 164,3 | 159,2 | 142,2 | 515,9 | 530,7 |
| | 161,9 | 156,8 | | 517,9 | |

Tableau III.10 : Caractéristiques spectrales de $C_{0,9}RT$

| $C_{0,9}$ | E_l (eV) | | | | |
|-----------|--------------|--------------|--------------|-------------|----------|
| | $Bi_{4f5/2}$ | $Bi_{4f7/2}$ | $Gd_{4d5/2}$ | $V_{2p3/2}$ | O_{1s} |
| neuf | 164,7 | 159,2 | 141,8 | 517,2 | 530,2 |
| R573 | 164,4 | 159,4 | 142,9 | 517,4 | 530,1 |
| R623 | 164,5 | 159,2 | 142,3 | 517,2 | 530,1 |
| R673 | 164,3 | 158,9 | 142,0 | 515,5 | 530,2 |
| | 162,1 | 156,7 | | 517,2 | |

Tableau III. 11 : Caractéristiques spectrales de $C_{0,99}R_T$

| E _i (eV) | | | | | |
|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|--------------------|-----------------|
| C _{0,99} | Bi _{4f5/2} | Bi _{4f7/2} | Gd _{4d5/2} | V _{2p3/2} | O _{1s} |
| neuf | 164,9 | 159,6 | — | 517,6 | 530,6 |
| R573 | 164,9 | 159,6 | — | 517,0 | 530,2 |
| R623 | 164,9 | 159,6 | — | 517,0 | 530,2 |
| R673 | 164,9 | 159,6 | — | 517,0 | 530,2 |

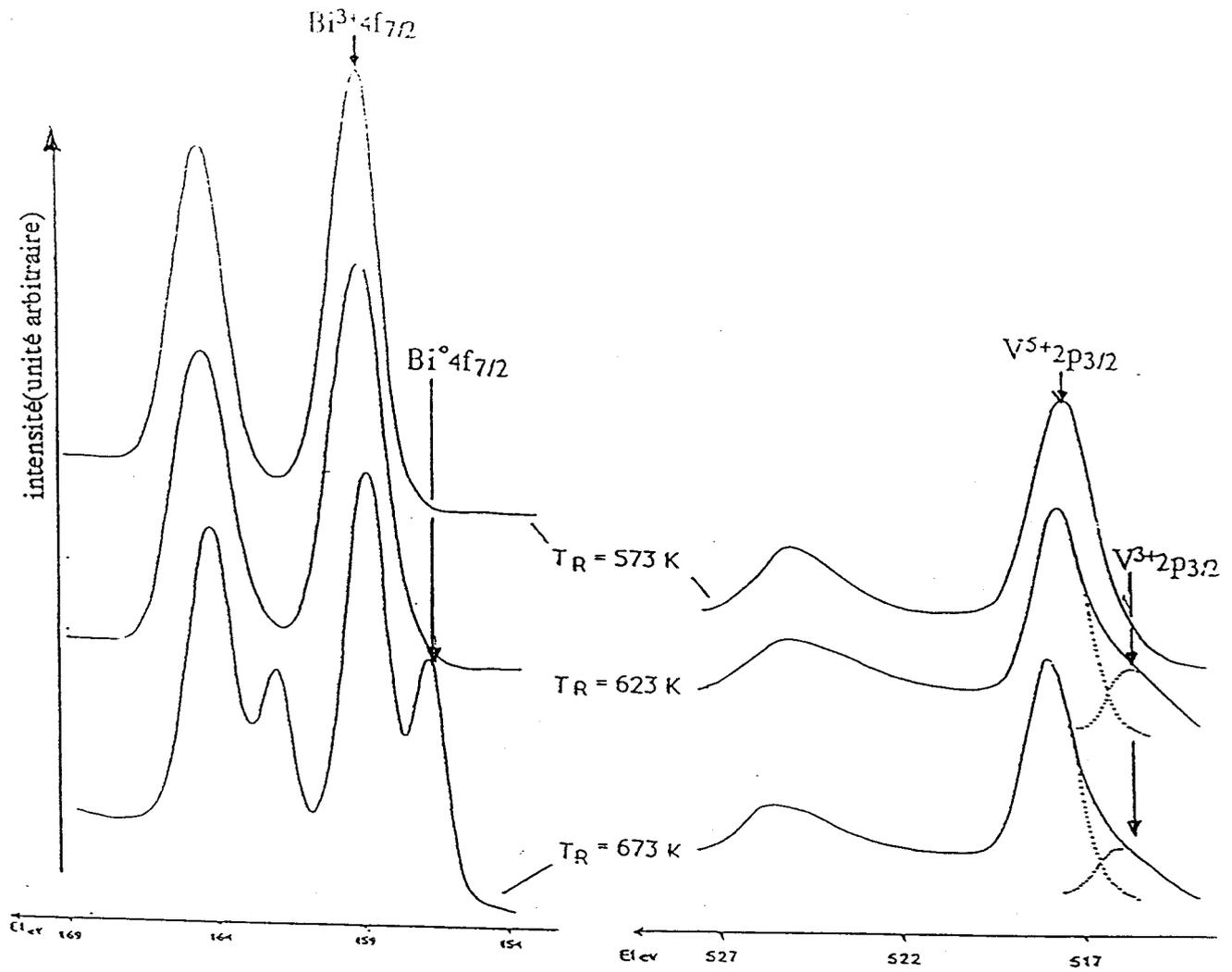


Figure III. 13 : évolution du signal Bi_{4f} et V_{2p} , avec la température de réduction, pour $\text{C}_{0,5}(\text{RT})$.

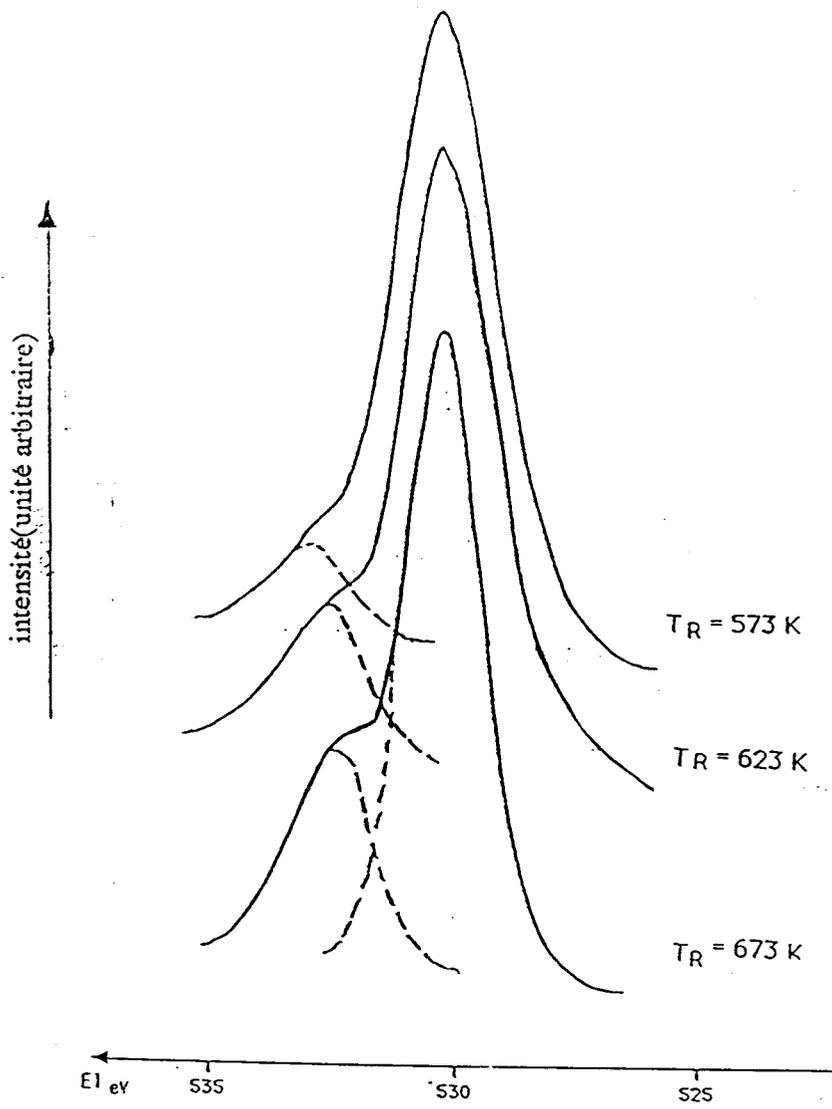


Figure III. 14 : évolution du signal O_{1s} , en fonction de la température de réduction, pour $C_{0,99}(R_T)$.

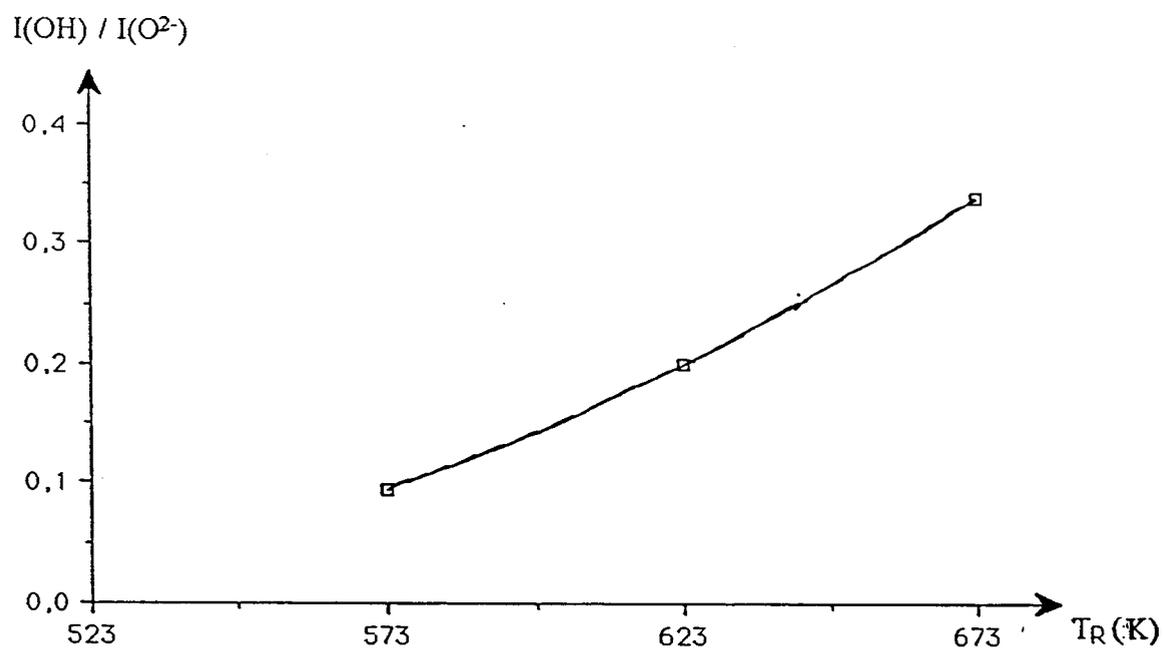


Figure III. 15 : variation du rapport $I(\text{OH})/I(\text{O}^{2-})$ avec la température de réduction pour $C_{0,99}(\text{RT})$.

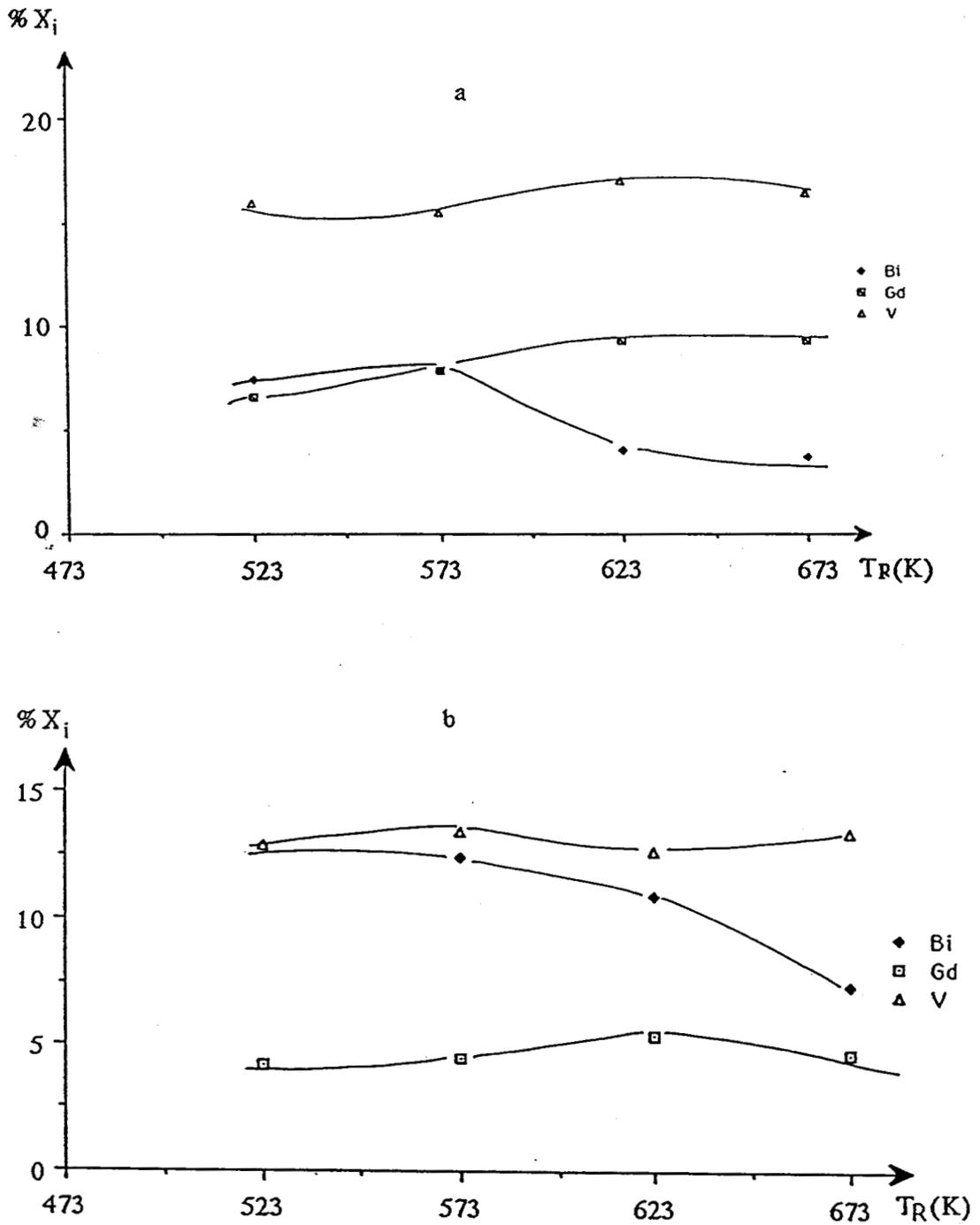


Figure III.16 : évolution de la teneur superficielle en X_i ($i = \text{Bi, Gd, V}$) en fonction de T_R

a - C_{0.5}; b - C_{0.9}.

(% X_i : % molaire de i mesuré par XPS)

appauvrissement de la surface en Bismuth et un léger enrichissement en Gadolinium et en Vanadium. Il est constaté que la concentration superficielle en Bismuth chute de façon appréciable aux températures de réduction, à partir desquelles il y a formation de Bismuth métallique.

Pour $C_{0,99}$, l'étude concernant le Gadolinium n'est pas possible du fait de la faible teneur du catalyseur en cet élément. L'évolution de concentration superficielle en Bismuth est suivie en considérant le rapport n_{Bi}/n_V (rapport atomique déterminé par XPS) (figure III.17). Aucune évolution notable de ce rapport avec la température de réduction n'est constatée.

IV - 2 Discussion :

a - Etat de surface des catalyseurs après traitement

Les résultats expérimentaux montrent que le traitement réducteur sous Hydrogène entraîne des modifications de la surface du catalyseur. En effet, l'état chimique de certains des éléments et la composition superficielle sont affectés.

La diminution de la concentration en Bismuth dans $C_{0,5}(R_T)$ et $C_{0,9}(R_T)$ est vraisemblablement liée à la formation de Bismuth métallique, et peut être expliquée par la migration de cette espèce vers l'intérieur du matériau. Le composé $C_{0,9}$ de structure biphasée présente après le traitement réducteur, un comportement intermédiaire entre $C_{0,5}$ de structure quadratique et $C_{0,99}$, qui a une structure monoclinique.

La différence de comportement entre les composés $C_{0,5}$ et $C_{0,99}$ peut être discutée en fonction de la mobilité des ions du réseau. Ce paramètre est en effet souvent relaté dans la littérature pour son rôle dans les processus Redox de nombreux systèmes, notamment ceux de structure Scheelite(7-10). Dans le cas particulier du système Bi-Mo-V-O Wataru (10) compare le comportement Redox des composés $BiVO_4$ et $Bi_{0,85}V_{0,55}Mo_{0,45}O_4$. Pour $BiVO_4$, où la mobilité des ions est faible, l'auteur montre que

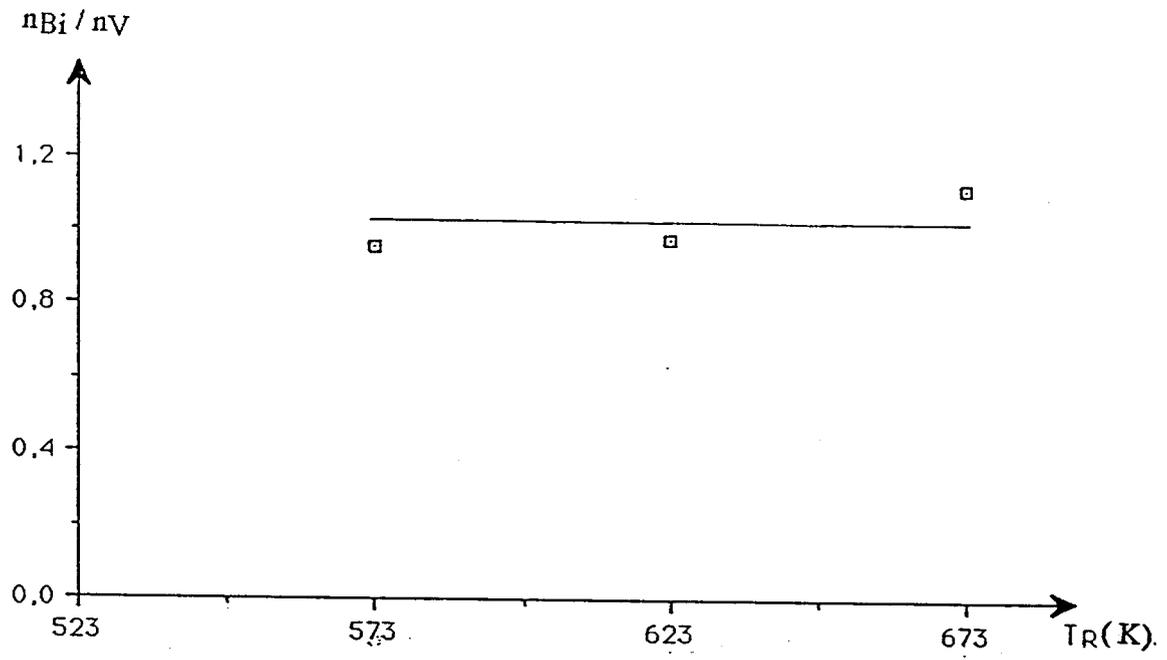


Figure III. 17 : variation du rapport $(n_{\text{Bi}}/h\nu)_{\text{XPS}}$ en fonction de T_{R} .

le processus de réduction concerne essentiellement la surface du solide, celui-ci étant complètement détruit après une succession de cycles Redox. Par contre, dans le cas de $\text{Bi}_{0,85}\text{V}_{0,55}\text{Mo}_{0,45}\text{O}_4$, où la mobilité des ions est plus élevée, la réduction s'étend à l'intérieur du solide. L'espèce réduite étant transférée de la surface vers le cœur par migration des électrons et des ions du réseau. La structure du solide s'en trouve ainsi peu affectée par rapport à BiVO_4 .

Le comportement des composés $\text{C}_{0,5}$ et $\text{C}_{0,99}$ peut être rapproché de celui observé avec le système Bi-Mo-V-O. En effet, si dans le cas de $\text{C}_{0,5}$ l'analyse XPS montre la présence d'espèces réduites $\text{Bi}^0, \text{V}^{3+}$ à la surface des composés $\text{C}_{0,5}$ R_T ($T \geq 573\text{K}$), du Bismuth métallique est également détecté par diffraction \bar{X} . La réduction a donc lieu tant en surface qu'à l'intérieur du solide. Il est probable, par comparaison avec le système Bi-Mo-V-O, que la mobilité des ions dans $\text{C}_{0,5}$ soit élevée.

D'autre part, le composé $\text{C}_{0,99}$ est très proche de BiVO_4 , il est vraisemblablement caractérisé comme celui-ci par une faible mobilité de ses ions. Cependant dans ces conditions la surface du solide devrait être fortement réduite, or l'XPS ne révèle aucune espèce réduite à la surface du composé. Cette situation peut s'expliquer par la formation de groupements hydroxyls détectés par la composante supplémentaire du signal O_{1s} . Ces groupements OH sont en effet susceptibles de réoxyder les espèces réduites à la surface du solide. Un tel phénomène est signalé pour les catalyseurs $\text{Mo}(\text{Co})_6/\text{Al}_2\text{O}_3$ (11) et LaCoO_3 (4). Dans ce dernier cas Ulla étudie l'influence de l'eau formée au cours de la réduction, sur le comportement du solide, il constate ainsi que la présence de groupements OH à la surface conduit à une réoxydation du Cobalt métallique formé au cours de la réduction.

Dans le cas de $\text{C}_{0,5}$ (R_T) et $\text{C}_{0,9}$ (R_T) la diminution de la teneur en Bismuth totale étant liée à la formation du Bi^0 , ceci peut être à l'origine de cette diminution. En effet le Bismuth métallique possède un faible point de fusion (543K), il peut donc sous l'effet thermique former des agglomérats conduisant à une faible intensité du signal XPS $\text{Bi}4f$

Une telle diminution du signal XPS Bi4f a été observée lors de l'étude de la réduction du système Scheelite $\text{Bi}_{1-x/3} \text{□}_{x/3-y} \text{Me}_y (\text{V}_{1-x} \text{Mo}_{x-y} \text{Fe}_y)\text{O}_4$, (1). Le faible enrichissement de la surface en Gadolinium et en Vanadium peut ainsi être dû au fait qu'ils soient "démasqués", par suite de la migration ou/et de l'agglomération du Bismuth métal.

b- Corrélation activité - état de surface

En partant du fait que l'étape de préréduction conduit à un nouvel état de surface des solides, nous essayons ici de vérifier l'hypothèse établie au chapitre II entre l'activité des catalyseurs et la teneur superficielle initiale en Bismuth.

Dans le cas des catalyseurs $\text{C}_{0,9}$ et $\text{C}_{0,99}$ le processus de réduction s'accompagne d'un phénomène de rétention de groupements hydroxyls et aucune relation n'a pu être mise en évidence entre l'évolution de l'activité des catalyseurs préréduits et celle de la teneur superficielle en Bismuth mesurée par XPS après réduction. La diminution d'activité dans le cas de ces deux catalyseurs, peut être due à un blocage partiel des centres actifs par les groupements hydroxyls, formés lors de la préréduction. La même interprétation est proposée par Ulla (12) dans le cas de LaCoO_3 , où les groupements hydroxyls ont été également mis en évidence par XPS lors d'un traitement réducteur.

En revanche dans le cas de $\text{C}_{0,5}$ nous remarquons des évolutions similaires, en fonction des températures de réduction, de l'activité du catalyseur préréduit (figure III.8) et de la teneur superficielle en Bismuth (figure III.16). En effet, le maximum d'activité aux alentours de 573K correspond aux concentrations superficielles maximales en Bismuth, et la désactivation observée au delà de cette température est concomitante avec la diminution de la concentration en Bismuth. Cette désactivation peut donc s'expliquer par la diminution de la teneur superficielle en Bismuth, elle même due à la migration du Bismuth métallique vers le coeur du matériau et /ou à une agglomération de celui-ci. La variation de l'activité spécifique globale du catalyseur préréduit à différentes températures,

en fonction des teneurs superficielles en Bismuth total observées après chaque température de réduction, est linéaire (figure III.18), ceci confirme la remarque précédente. D'autre part, il est constaté que cette droite admet sensiblement la même équation ($ASG = 0,17(Bi)_s + 1,11$) que celle représentant l'activité des cinq catalyseurs non préréduits, en fonction de leurs teneurs en Bismuth superficiel ($ASG = 0,15(Bi)_s + 1,10$) (Ch II, fig II.16). Ceci constitue une vérification de l'existence d'une relation directe entre l'activité et la teneur superficielle en Bismuth.

Par ailleurs, il faut remarquer que si le Bismuth superficiel (initial), dans le cas des catalyseurs non préréduits, est exclusivement du Bi^{3+} , il n'en est pas de même pour tous les catalyseurs préréduits, où le Bismuth existe sous les formes Bi^{3+} et Bi^0 (catalyseur préréduit à $T_R \geq 573K$).

L'existence, dans les deux cas, d'une même relation entre l'activité et la teneur superficielle totale en Bismuth semble indiquer que :

- la forme du Bismuth à l'origine de cette relation serait le Bismuth métallique. Celui-ci étant formé au cours de la réaction catalytique (et après réduction pour les catalyseurs préréduits).

- la nature (où l'efficacité) de la phase active n'est pas altérée après réduction

D'autre part, nous avons recherché, pour les catalyseurs préréduits, une relation entre l'activité et la teneur en Bismuth métallique observées lors du traitement reducteur; une relation linéaire est obtenue avec un bon coefficient de corrélation (0,99), (figure III.19). Ainsi, bien que dépourvue de sens chimique, cette relation constitue un élément en faveur de l'hypothèse, selon laquelle le Bismuth métallique serait la phase active du catalyseur. Dans ce cas et en tenant compte du fait que la phase active n'est pas altérée au cours de l'étape de préréduction, la diminution de l'activité aux températures élevées (623 et 673K) serait due à une migration du Bismuth métallique vers le cœur du solide après réduction, plutôt qu'à un phénomène d'agglomération ou de frittage.

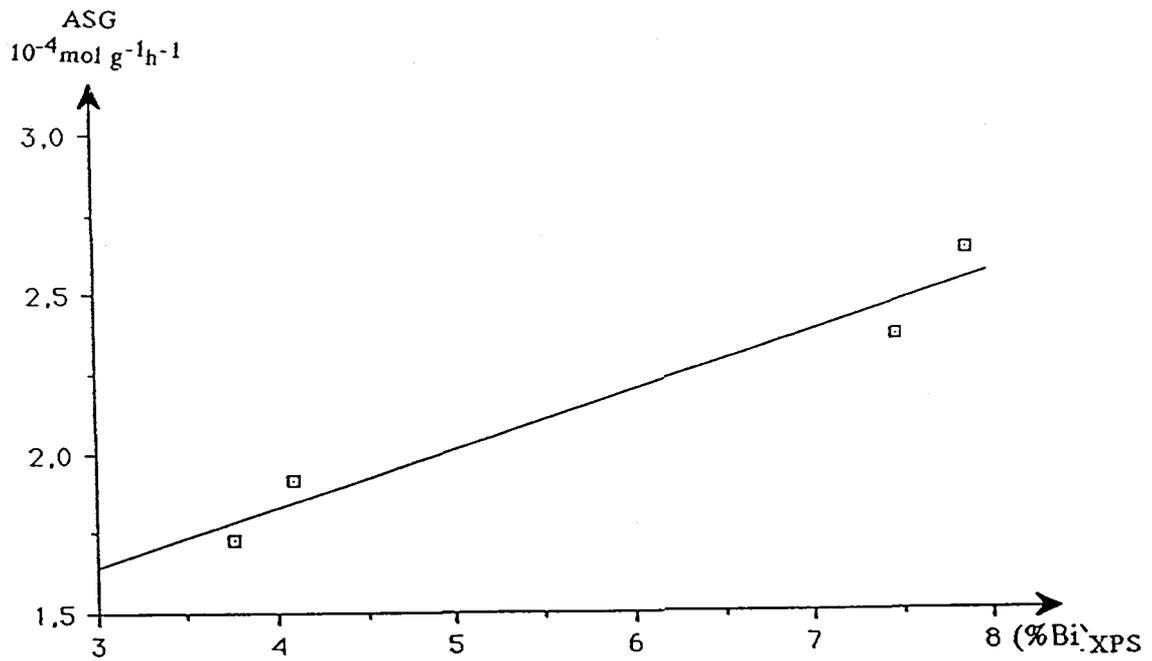


Figure III. 18 : évolution de l'activité spécifique globale en fonction de la teneur superficielle en Bismuth
cas de $C_{0,5}$ préreduit à différentes températures

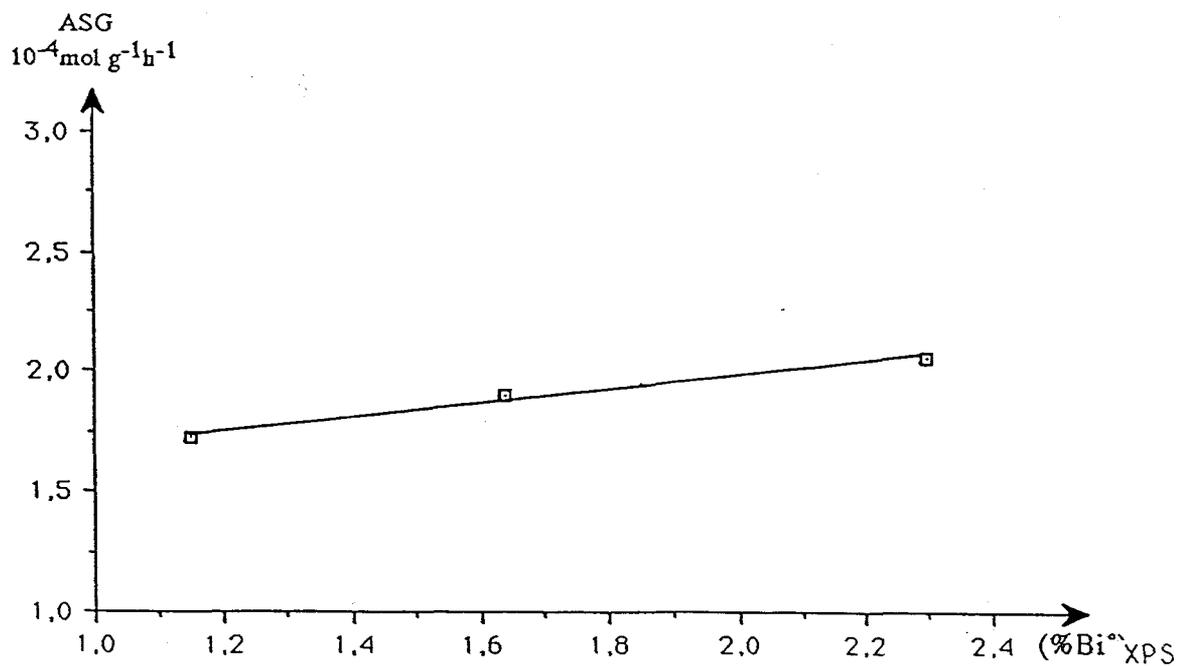


Figure III. 19 : évolution de l'activité spécifique globale en fonction de la teneur superficielle en Bismuth métal
cas de $C_{0,5}R_T(t)$ et $C_{0,9}R_T(t)$

V - CONCLUSION

L'étude de l'influence d'un prétraitement réducteur sur les performances catalytiques du système montre que celles ci évoluent avec la température de réduction. En effet, à l'exception du composé $C_{0,5}$ pour lequel un maximum d'activité est observé à $T_R = 573K$, l'activité des catalyseurs étudiés diminue avec la température de réduction. La sélectivité pour CH_4 , diminue par rapport aux catalyseurs non préréduits, sans montrer d'évolution régulière en fonction de la température de réduction.

La caractérisation des catalyseurs testés révèle les mêmes phases et groupements observés lors des tests sans réduction préalable et ne permet pas de discerner les conséquences de la séquence de préréduction.

Un traitement réducteur a été alors réalisé dans le réacteur III. Une étude de surface des solides ainsi traités semble montrer l'existence d'un lien entre l'activité du catalyseur et la teneur en Bismuth métallique formé lors de la réduction.

Par ailleurs, cette étude a permis de discuter la réductibilité des solides en fonction de la mobilité des ions oxygènes du réseau.

Dans le cas du composé $C_{0,5}$, la diminution de l'activité aux températures de réduction élevées peut être attribuée à la migration de l'espèce métallique Bi^0 de la surface vers le cœur du matériau. Alors que dans le cas des composés $C_{0,9}$ et $C_{0,99}$ aucune relation évidente n'a pu être établie entre l'activité et la teneur en Bismuth. Cependant, le comportement de ces deux catalyseurs pendant le traitement réducteur, ainsi que la diminution de leurs activités catalytiques aux températures de réduction élevées, peuvent être liés à l'apparition de groupements hydroxyls à la surface. Ces derniers, étant susceptibles de réoxyder les espèces superficielles et de conduire à un blocage des centres actifs.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - D. GAZZOLI, A. ANICHINI, S. DEROSI, M. INVERSY, M. LO JACONO, P. PORTA and M. VALICI., *J. Catal.*, 1989, **119**, 277 - 287.
- 2 - K. ICHIMURA, Y. INOUE and I. YASAMORI., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1980, **53**, 3044.
- 3 - N. YAMAZOE, Y. TERAOKA and T. SEIYAMA., *Chem. Lett.*, (1981), 1767.
- 4 - J. A. MARCOS, R. H. BUITRAGO and E. A. LOMBARDO., *J. Catal.*, 1987, 105, 95.
- 5 - J. L. G. FIERRO and L. G. TEJUCA., *Appl. Surf. Sci.*, (1987), **27**, 453.
- 6 - L. G. TEJUCA and J. L. G. FIERRO., *Thermochim Acta.*, (1989), **147**, 361.
- 7 - J. E. GERMAIN., *Intra. Sci., Chem., Resp.*, 1972, **6**, 101.
- 8 - W. UEDA, Y. MORO-OKA, T. IKAWA and I. MATSUURA., *Chem. Lett.*, 1982, 1365.
- 9 - W. UEDA, K. ASAKAWA, C. L. CHEN, Y. MORO-OKA and T. IKAWA., *J. Catal.*, 1986, **101**, 360.
- 10 - W. UEDA, G. L. CHEN, K. ASAKAWA, Y. MORO-OKA and T. IKAWA., *J. Catal.*, 1986, **101**, 369 - 375.
- 11 - A. BRENNER and L. BURWELL., *J. Catal.* 1278, **52**, 353.
- 12 - M. A. ULLA, R.A. MIGONE, J. O. PETUNCHI and E. A. LOMBARDO., *J. Catal.*, 1987, **105**, 107 - 119.

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés au système $\text{Bi}_x\text{Gd}_{1-x}\text{VO}_4$, de formule générale AMO_4 . Nous avons étudié, dans un premier temps, les propriétés physicochimiques du système et ensuite ses performances catalytiques dans l'hydrogénation du dioxyde de Carbone.

Deux solutions solides sont mises en évidence par diffraction X, l'une quadratique et l'autre monoclinique. Les domaines de ces solutions sont précisés par spectroscopie Raman, qui révèle par ailleurs la coexistence de deux sous-domaines au sein de la phase quadratique.

L'influence de la substitution du Gadolinium par le Bismuth sur l'environnement des différents cations a été montrée par XPS et Reflectance diffuse. Nous avons mis en évidence que l'introduction du Bismuth s'accompagne d'un transfert de charge, qui renforce la densité électronique de l'ion V^{5+} . La substitution semble d'autre part, affecter les longueurs de liaison Bi-O et Gd-O.

De plus l'analyse RPE a permis de discuter l'influence de la substitution sur les interactions entre ions Gd^{3+} dans la phase quadratique.

Nous avons ensuite déterminé l'activité et la sélectivité dans l'hydrogénation de CO_2 , à basse et moyenne pression, de catalyseurs choisis parmi les composés du système $\text{GdVO}_4\text{-BiVO}_4$.

Les principaux produits obtenus sont le monoxyde de carbone et le méthane, une meilleure sélectivité pour ce dernier composé étant obtenue à moyenne pression.

L'évolution des performances avec les compositions des catalyseurs permet de corréler l'activité à la teneur initiale en Bismuth des oxydes.

La caractérisation des solides après test révèle la présence de Bismuth métallique et de Vanadium + 3 dans tous les oxydes avec $x \neq 0$.

Dans le but de préciser le rôle des espèces réduites présentes dans les catalyseurs testés, nous avons étudié l'influence d'un prétraitement réducteur et montré ainsi la liaison entre l'activité et la teneur superficielle en Bismuth métallique.

La similarité des relations entre l'activité et les teneurs superficielles en Bismuth indépendamment de l'existence ou non d'un prétraitement réducteur nous incite à proposer de nouvelles voies d'exploration. Il reste en effet à élucider dans le cadre de la recherche des espèces actives, l'implication des formes Bi^{3+} , Bi^0 , la nécessité ou non de la présence simultanée de ces deux formes, et le rôle des autres éléments constitutifs. Par ailleurs, les mécanismes qui conduisent aux distributions observées sont également à définir. C'est ainsi qu'il y aurait un grand intérêt, comme cela a été fait dans le cas des systèmes Perovskites, à étudier le comportement du Bismuth supporté sur un support classique et sur oxyde de Terre Rare pour aboutir à une modélisation correcte de l'hydrogénation du dioxyde de Carbone sur ce type de catalyseur.

ANNEXE I

SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS
X (XPS)A.I.1 - Principe

La spectroscopie de photoelectrons induits par rayon X consiste à mesurer l'énergie des photoelectrons émis par des atomes à la surface d'un solide exposé à l'irradiation d'un faisceau de rayons X. Les électrons de "cœur" des différents éléments sont émis et analysés en nombre et en énergie par un détecteur approprié (Figure A.I.1). L'énergie cinétique (E_C) des électrons arrachés est directement liée à leur énergie de liaison (E_I), ce qui permet de remonter à la nature même de l'élément. Le bilan de l'énergie des électrons peut être résumé par l'équation suivante :

$$h\nu = E_C + E_I + \phi_e$$

où $h\nu$ désigne l'énergie du photon X incident ;

ϕ_e la fonction travail d'extraction du spectromètre

La détermination de la valeur expérimentale de l'énergie cinétique E_C permet donc de calculer l'énergie de liaison E_I , caractéristique d'un élément et sensible à sa nature chimique (degré d'oxydation, transfert électronique ou environnement chimique et électronique).

A.I.2 - Analyse qualitative et quantitative par XPSA.I.2 - 1 Analyse qualitative

La connaissance des énergies de liaison obtenues par le spectromètre photoélectronique permet l'analyse qualitative des éléments (sauf H et He) constituant la surface d'un solide. D'autre part, généralement la mesure de déplacement chimique des signaux (quelques eV) fournit des informations sur le degré d'oxydation et

l'environnement chimique , on peut ainsi distinguer (dans bien des cas) un oxyde d'un métal.

L'échantillon , dans la chambre du spectromètre , présente le phénomène d'effet de charge, crée par des charges positives à la surface du solide , dans le processus de photo-éjection des électrons. Dans le cas d'un conducteur, ces charges sont compensées par contact électrique entre la masse et l'échantillon , mais dans le cas de semi-conducteur ou d'isolant, les charges électriques superficielles créent un potentiel positif qui ralentit les photoélectrons et par conséquent déplacent tous les pics vers les basses énergies cinétiques. Pour surmonter cette difficulté, plusieurs solutions sont offertes :

- utilisation d'un étalon interne, insensible chimiquement et en contact très intime avec l'échantillon à analyser.

- vaporisation d'une très faible couche d'or ou de palladium utilisé comme référence.

- utilisation du pic du carbone de contamination.

Cette dernière méthode plus simple a été choisie, elle consiste à calculer toutes les énergies par rapport à l'énergie de liaison 1s du carbone de contamination provenant du système de pompage (285 eV).

En général , l'énergie de liaison d'un élément de niveau électronique j, peut être calculée à partir d'une référence , par les équations suivantes :

$$E_{C \text{ réf}} = (h\nu - \phi_e) - E_{l \text{ réf}}$$

$$E_{C j} = (h\nu - \phi_e) - E_{l j}$$

d'où $E_{l j} = E_{l \text{ réf}} + E_{C \text{ réf}} - E_{C j}$

Remarque

Pour rendre valable cette expression, les mesures des énergies cinétiques $E_{C \text{ réf}}$ et $E_{C j}$ doivent être déterminées dans la même expérience, pour tenir compte de toute variation de l'effet de charge.

A.1.2 - 2 Analyse quantitative

La proportionnalité entre l'intensité du signal XPS et la concentration atomique des centres émetteurs de photoélectrons permet, en principe, de réaliser une analyse quantitative des éléments à la surface d'un solide. L'intensité d'un signal XPS d'un élément provenant d'une couche d'épaisseur dZ et de profondeur Z , peut s'exprimer schématiquement par :

$$dI = F \cdot \sigma_{n,l} \cdot N \cdot T \cdot \exp(-Z / \lambda)$$

- où
- F : désigne le flux des photons X incidents.
 - $\sigma_{n,l}$: la section de capture de la sous-couche n,l ou la probabilité d'émission d'un photoélectron.
 - N : la densité atomique ou la concentration des centres émetteurs par unité de volume.
 - T : le facteur de transmission du spectromètre ou fraction d'électron émis détectés par l'analyseur.
 - λ : le libre parcours moyen de l'électron dans le solide.

Pour un matériau infiniment épais, donc Z varie de 0 à l'infini, il vient :

$$I^\infty = F \cdot \sigma \cdot N \cdot T \cdot \lambda$$

Le facteur T est proportionnel à l'énergie cinétique il varie linéairement avec (E_C) , et λ varie comme $(E_C)^\alpha$, pour α compris entre 0,5 et 0,8, il est souvent exprimé par une expression empirique donnée par EBEL(1) :

$$\lambda(E) = a (E_C)^{0,77} \quad (a \text{ étant une constante qui dépend du matériau})$$

L'intensité I est directement proportionnelle à la concentration atomique N. Les facteurs T et F sont difficile à évaluer dans l'absolu et on se servira des rapports d'intensité des pics pour éliminer ces paramètres.

Ainsi pour les composés $Bi_xGd_{1-x}VO_4$ on utilisera l'expression suivante pour

l'évaluation du rapport d'intensité :

$$\frac{I_i}{I_v} \text{XPS} = \frac{N_i \sigma_i}{N_v \sigma_v} \times \left(\frac{E_{ci}}{E_{cv}}\right)^{1,77} \quad (I) \quad (\text{où } i = \text{Bi, Gd ou O})$$

σ_i et σ_v étant données dans la littérature (2).

Les intensités des pics suivants ont été retenues :

| | | | |
|----------------------|---|----------------------|-------------------|
| IBi4f _{7/2} | : | Bismuth au niveau | 4f _{7/2} |
| IGd4d _{5/2} | : | Gadolinium au niveau | 4d _{5/2} |
| IV2p _{3/2} | : | Vanadium au niveau | 2p _{3/2} |
| IO _{1s} | : | Oxygène au niveau | 1s |

Les droites théorique d'XPS. sont obtenues en traçant les rapports théoriques de la relation(I) :

$$\left(\frac{I_{\text{Bi}4f_{7/2}}}{I_{\text{V}2p_{3/2}}}\right) = f\left(\frac{n_{\text{Bi}}}{n_{\text{V}}}\right)_{\text{stochio}} \quad \text{et} \quad \left(\frac{I_{\text{Gd}4d_{5/2}}}{I_{\text{V}2p_{3/2}}}\right) = f\left(\frac{n_{\text{Gd}}}{n_{\text{V}}}\right)_{\text{stochio}}$$

droites de pentes égales à :

$$\frac{\sigma_{\text{Bi}}}{\sigma_{\text{V}}} \left(\frac{E_{\text{cBi}}}{E_{\text{cV}}}\right)^{1,77} = 6,84 \quad (\text{Figure I-12 CH.I})$$

et

$$\frac{\sigma_{\text{Gd}}}{\sigma_{\text{V}}} \left(\frac{E_{\text{cGd}}}{E_{\text{cV}}}\right)^{1,77} = 2,93 \quad (\text{Figure I-13 CH.I})$$

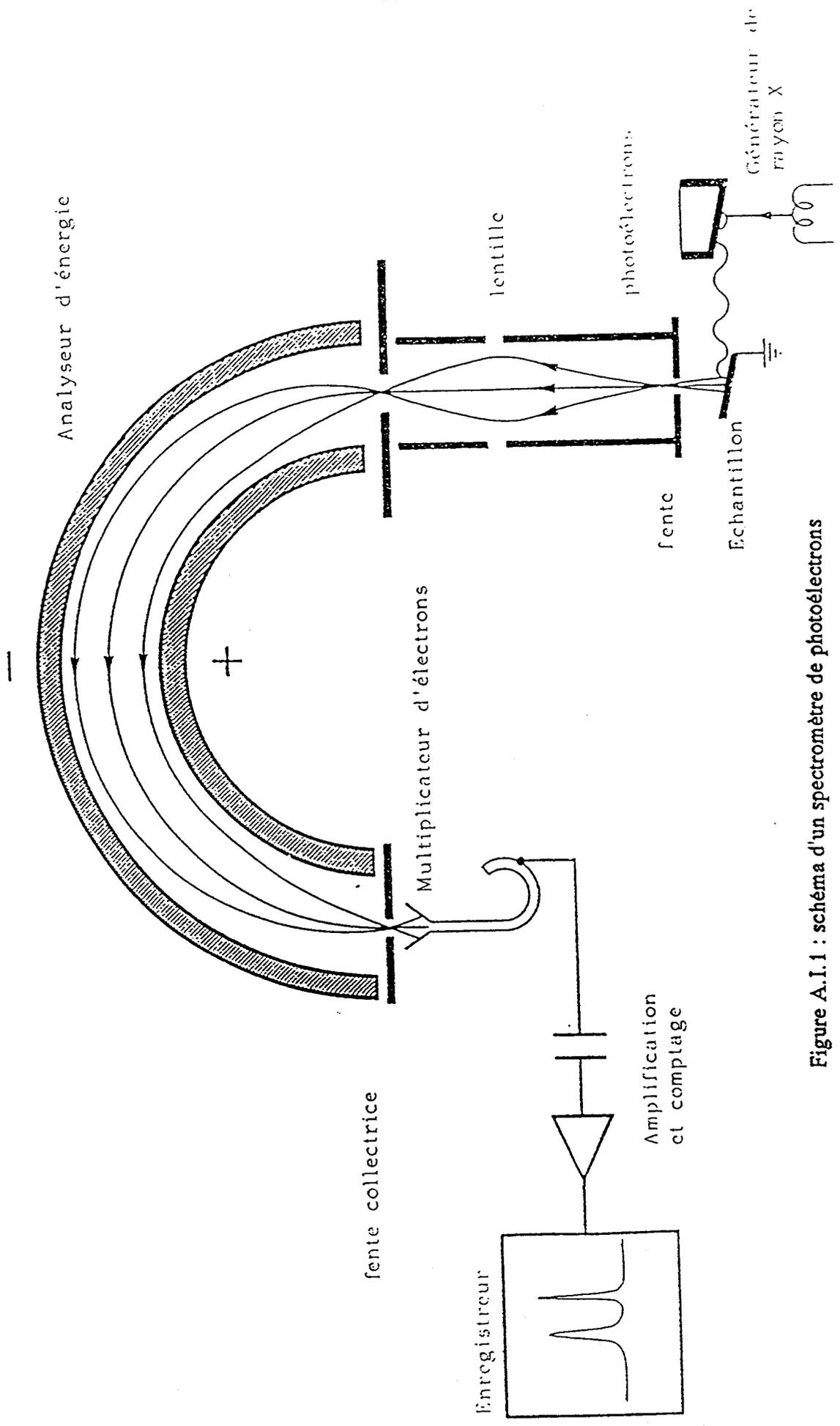


Figure A.1.1 : schéma d'un spectromètre de photoélectrons

ANNEXE II

RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE (RPE.)

A II.1 - Principe :

Un système de spins s'oriente en l'absence de tout champ externe suivant une répartition due au hasard. Soumis à un champ magnétique, les spins, suivant l'énergie de chacun, s'orientent parallèlement ou antiparallèlement à ce champ. Ces deux niveaux qui se partagent la population de spins sont dits niveaux Zeeman.

Le rapport des deux populations est régi par la loi :

$$\frac{N^+}{N^-} = e^{-\Delta E/kT}$$

ΔE : différence d'énergie entre les deux niveaux,

k : constante de Boltzman,

T : température en Kelvin.

L'application d'un champ magnétique H_0 a donc pour effet de lever la dégénérescence du niveau d'énergie de spin et l'écart d'énergie entre les deux niveaux a pour valeur :

$$\Delta E = g \cdot \beta \cdot H_0$$

avec :

$$\beta \text{ (magnéton de Bohr)} = \frac{-eh}{2mc}$$

g : facteur de Landé dans le cas de couplage spin-orbite ou facteur de structure dans le cas où H_0 détruit le couplage spin-orbite.

Un champ hyperfréquence, appliqué perpendiculairement à H_0 , peut alors induire une transition entre les deux états, lorsque la fréquence vérifie la relation suivante : (condition de résonance).

$$h\nu = g \cdot \beta \cdot H_0$$

En pratique, la fréquence est fixée et on fait varier H_0 jusqu'à l'obtention de la résonance.

En plus de l'interaction Zeeman, il faut signaler une contribution à l'énergie des spins provenant de leur interaction avec le moment magnétique nucléaire. Cette interaction conduit à une séparation de chacun des niveaux Zeeman précédemment définis en $2I+1$ niveaux. L'importance de cette interaction hyperfine réside en ce qu'on observe directement l'interaction de l'électron avec un ou plusieurs noyaux particuliers, ce qui constitue un élément majeur d'identification de l'espèce paramagnétique.

A.II.2 - Mesure du facteur g :

L'intérêt de la cavité double est qu'elle permet d'enregistrer en même temps les deux signaux, celui de l'étalon et celui de l'échantillon, qui correspondent donc à la même fréquence ν du Klystron.

Il est possible d'écrire :

$$h\nu = g_i \cdot \beta \cdot H_i = g_{ref} \cdot \beta \cdot H_{ref}$$

avec :

β : magnéton de Bohr

H : champ magnétique

A. II. 3 - Analyse de la forme de la raie- Méthode de normalisation (3)

La forme d'un signal RPE peut être déterminée par comparaison avec des signaux théoriquement gaussien ou lorentzien (figure A. II. 1)

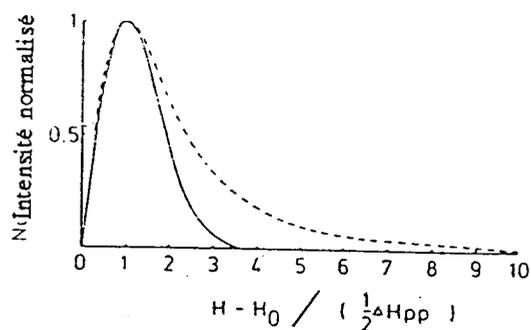


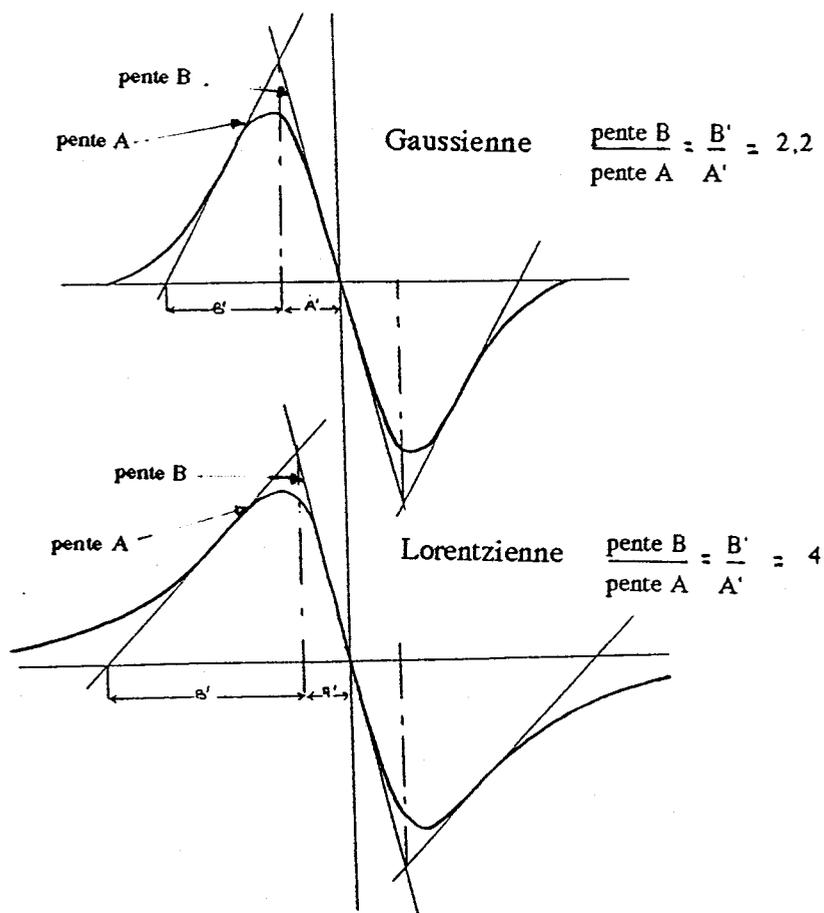
Figure A. II. 1 : courbe de normalisation de signaux théoriquement gaussien (—) et lorentzien (-----)

ΔH_{pp} : largeur pic à pic

H : champ magnétique

H_0 : origine des champs magnétiques pris au centre de ΔH_{pp}

Les ordonnées étant obtenus en normalisant à 1 la hauteur d'un des lobe du signal

- Méthode des pentes du signal dérivé (4)

A.II.4 - Mesure du nombre de spins :

Quand la forme du signal est gaussienne ou lorentzienne le calcul du nombre de spins peut être effectué en utilisant la formule relative aux premiers moments du signal dérivé. mais dans le cas où la forme du signal n' est ni gaussienne ni lorentzienne il faut utiliser la méthode de mesure de l'aire sous la courbe d'absorption.

Les calculs relatifs à l'obtention de la formule ainsi que la méthode de mesure de l'aire sous la courbe d'absorption sont également développés dans cette annexe .

L'étalon (noté ref) est le "Strong Pitch" Varian. Il a été étalonné par la Société Varian, en comparaison avec différents échantillons connus (DPPH, Mn^{2+} ...); un centimètre du "Strong Pitch" contient 3.10^{15} spins et $g_{ref} = 2,0028$.

Une étude préalable de la puissance micro-onde et de la modulation est toujours effectuée afin de vérifier que les mesures sont réalisées en l'absence de saturation.

- Conditions opératoires :

Le spectromètre utilisé est le Varian E line équipé d'une cavité double E 190. Les conditions d'utilisation retenues sont :

- puissance micro-onde : 5 mW
- modulation amplitude : 1,25 Gauss
- fréquence : 9,53 GHz
- modulation du Klystron : 100 KHz
- champ central : 5100 Gauss
- balayage : 10000 Gauss
- constante de temps : 0,064 s
- niveau de sortie : variable
- température de mesure : - 197°C et 25°C.

Une étude préalable montre que, dans ces conditions, les mesures sont effectuées en l'absence de saturation en retenant les valeurs de la puissance micro-onde et de la modulation signalées qui correspondent aux conditions extrêmes d'analyse.

CALCUL DE LA CONCENTRATION DES ESPECES PARAMAGNETIQUES (5)

La puissance absorbée par un échantillon est proportionnelle à χ'' , partie imaginaire de la susceptibilité magnétique. Le nombre de centres magnétiques est donné par la formule :

$$N = \frac{2kT}{h\nu\beta} Q \int_{-\infty}^{+\infty} \chi'' dH$$

Pour une substance i de concentration en espèces paramagnétiques N_i inconnues et pour laquelle la référence est quelconque :

$$\frac{N_i}{N_{\text{ref}}} = \frac{Q_i}{Q_{\text{ref}}} \times \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \chi''_i \times dH}{\int_{-\infty}^{+\infty} \chi''_{\text{ref}} \times dH} \quad (1)$$

- où :
- N_i = concentration en centres paramagnétiques de l'espèce i ,
 - N_{ref} = concentration en centres paramagnétiques de l'espèce prise comme référence,
 - Q = Facteur de calibrage,
 - χ'' = partie imaginaire de la susceptibilité magnétique de l'espèce considérée.

Or, le spectromètre ne mesure pas c'' directement, mais il donne un signal qui est proportionnel à la dérivé de la courbe d'absorption S .

$$\text{Par conséquent, } \chi'' \times dH = (SdH) dH = A$$

Cette aire A est fonction de différents paramètres du spectromètre, en particulier :

- de l'amplitude de modulation H_m : l'aire sous la courbe d'absorption étant proportionnelle à H_m .
- de la puissance micro-onde utilisée P : l'aire sous la courbe d'absorption étant proportionnelle à $(P)^{1/2}$, en l'absence de saturation.
- du niveau de sortie du signal N_s : l'aire sous la courbe étant proportionnelle à N_s .
- du champ magnétique balayé H : l'aire sous la courbe d'absorption étant inversement proportionnelle à (H) .

La formule 1 devient :

$$\frac{N_i}{N_{ref}} = \frac{Q_i}{Q_{ref}} \times \frac{A_i}{A_{ref}} \times \frac{(H_m)_{ref}}{(H_m)_i} \times \frac{P_{ref}^{1/2}}{P_i^{1/2}} \times \frac{(N_s)_{ref}}{(N_s)_i} \times \frac{H_i}{H_{ref}}$$

Dans le cas des solutions solides, il n'intervient pas de facteur de calibrage Q . De plus, lorsque la raie d'absorption provient de transitions multiples, l'expression précédente doit être sommée sur toutes les composantes de la raie.

- Mesure de l'aire sous la courbe (4) :

Pour mesurer l'aire sous la courbe d'absorption, il est nécessaire d'utiliser la méthode de "Double Intégration Numérique de la dérivée première de la courbe d'absorption". La méthode consiste à découper l'abscisse du spectre en n intervalles de

longueurs égales, séparés par une distance d et à mesurer h_r au milieu de chaque intervalle (figure A.II-3). Dans ce cas, la hauteur du pic d'absorption à la première division est donnée par :

$$I_p = d \cdot \sum_{r=1}^p h_r$$

L'aire sous le pic est donnée par :

$$A = \frac{1}{2} d^2 \cdot \sum_{r=1}^n (2n-2r+1) \cdot h_r$$

Si l'on tient compte de la dérive de la ligne de base, la formule précédente devient :

$$A = \frac{1}{2} d^2 \cdot \sum_{r=1}^n (n-2r+1) h_r$$

Cette dernière formule est utilisée pour la mesure de l'aire sous la courbe des différents spectres obtenus.

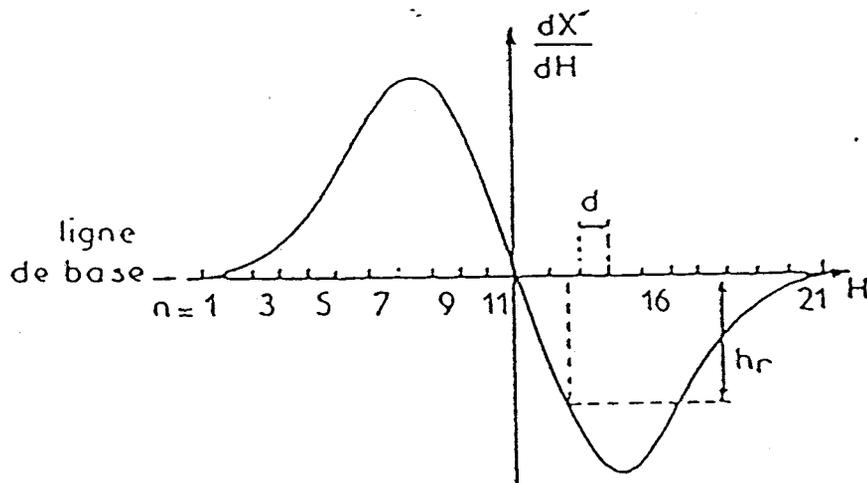


Figure A.II-3 : Principe de la mesure de l'aire sous la courbe d'absorption d'un spectre RPE..

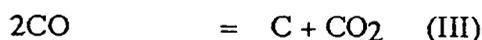
ANNEXE III

HYDROGENATION DU DIOXYDE DE CARBONE
DONNEES THERMODYNAMIQUESMETHANATION DE CO₂

L'hydrogénation du dioxyde de carbone :



est accompagnée des réactions secondaires :



Les constantes relatives à ces équations sont rassemblées dans le tableau AII-1, hormis celles de la réaction (V) négligeable aux températures de méthanation (250 - 450°C) (6).

TABLEAU AII-1
DONNEES THERMODYNAMIQUES

| | | TEMPERATURE ° K | | | | |
|---|----------------------------|-----------------|----------|----------|----------|----------|
| | | I | II | III | IV | |
| Chaleur de Réaction | 300 | - 165,18 | 41,25 | - 172,58 | - 206,36 | |
| | 400 | - 170,16 | 40,65 | - 173,44 | - 210,81 | |
| | DH (kJxmol ⁻¹) | 500 | - 174,89 | 39,84 | - 173,72 | - 214,73 |
| | | 600 | - 178,66 | 38,90 | - 173,55 | - 218,02 |
| Variation d'Energie libre de la Réaction | 300 | - 113,34 | 28,53 | - 119,81 | - 141,92 | |
| | 400 | - 95,31 | 24,28 | - 102,08 | - 119,76 | |
| | DG (kJxmol ⁻¹) | 500 | - 76,05 | 20,29 | - 84,185 | - 96,54 |
| | | 600 | - 55,87 | 16,46 | - 66,29 | - 72,58 |
| Constante d'équilibre log Kp | 300 | 19,725 | - 4,999 | 20,850 | 24,698 | |
| | 400 | 12,440 | - 3,169 | 13,323 | 15,630 | |
| | 500 | 7,941 | - 2,119 | 8,790 | 10,080 | |
| | 600 | 4,862 | - 1,432 | 5,768 | 6,314 | |

La réaction (I) est une réaction réversible, exothermique, dont la chaleur de réaction augmente régulièrement par élévation de la température. Elle requiert l'emploi de catalyseurs pour l'obtention d'une vitesse acceptable à basse température.

METHANOLATION DE CO₂

La production de méthanol à partir du gaz de synthèse : CO/H₂, a fait l'objet de très nombreuses études et de beaucoup de Brevets, par contre, peu de travaux ont été publiés sur la méthanolation du dioxyde de carbone.

II - 1 - Données thermodynamiques

Le méthanol est l'un des produits les moins favorisés thermodynamiquement lors de l'hydrogénation de CO₂ (7), la formation d'alcools supérieurs et d'hydrocarbures étant accompagnée d'une variation d'énergie libre plus négative, ce résultat est illustré par la figure AII-1.

La synthèse du méthanol à partir de CO₂ est possible selon deux voies :

- soit directement selon :



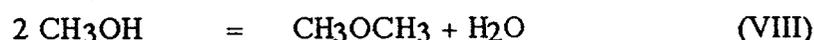
- soit compte tenu d'un équilibre de rétrogration du gaz à l'eau :



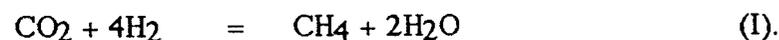
suivi de la synthèse :



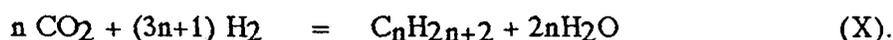
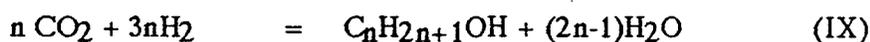
On peut produire aussi le dyméthyl-éther par la déshydratation du méthanol :



Il peut se produire en outre, théoriquement la formation de méthane selon :



D'autres réactions secondaires sont possibles :



Les constantes relatives aux principales réactions sont rassemblées dans le tableau AII-2.

TABLEAU AII-2
DONNEES THERMODYNAMIQUES

| | | TEMPERATURE ° K | | REACTION | | | |
|---|-----|-----------------|---------|----------|----------|--|--|
| | | VI | II | VII | I | | |
| Chaleur de Réaction DH (kJxmol ⁻¹) | 298 | - 49,52 | 41,25 | - 90,77 | - 164,93 | | |
| | 400 | - 54,12 | 40,65 | - 94,84 | - 170,16 | | |
| | 500 | - 58,16 | 39,84 | - 98,10 | - 174,89 | | |
| | 600 | - 61,38 | 38,90 | - 100,37 | - 178,66 | | |
| Variation d'Energie libre de la Réaction DG (kJxmol ⁻¹) | 298 | 3,872 | 28,53 | - 25,36 | - 113,65 | | |
| | 400 | 22,00 | 24,28 | - 2,35 | - 95,31 | | |
| | 500 | 41,54 | 20,29 | 21,17 | - 76,05 | | |
| | 600 | 61,80 | 16,46 | 45,27 | - 55,87 | | |
| Constante d'équilibre log Kp | 298 | - 0,678 | - 4,999 | 4,442 | 19,725 | | |
| | 400 | - 2,678 | - 3,169 | 0,307 | 12,440 | | |
| | 500 | - 4,337 | - 2,119 | - 2,211 | 7,941 | | |
| | 600 | - 5,377 | - 1,432 | - 3,939 | - 4,862 | | |

La réaction (VI) est une réaction exothermique s'accompagnant d'une diminution du nombre de molécules d'où l'intérêt d'opérer sous pression à température aussi basse que possible.

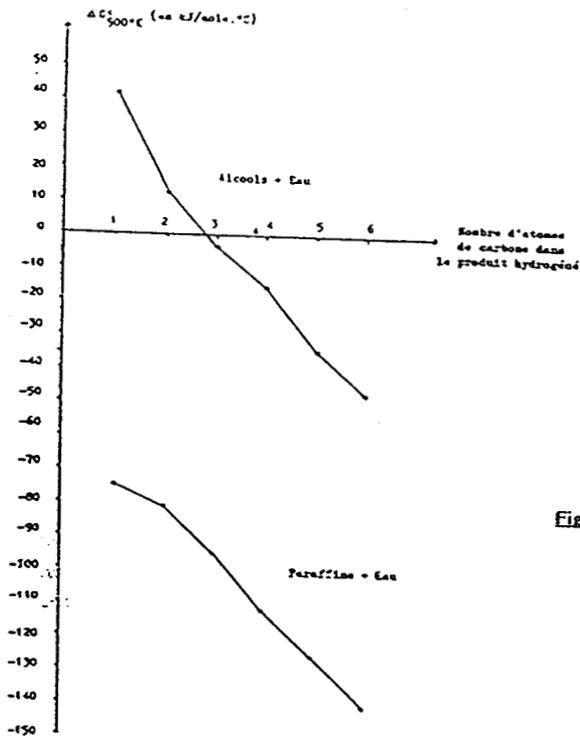
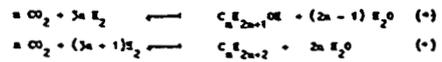


FIGURE II-1: Variations d'énergie libre ΔG° à 500°C (kJ/mole de carbone) dans les produits alcools ou hydrocarbures des réactions :



ANNEXE IV

LES REACTEURS

ETUDES RPE.

Les traitements des échantillons et leurs études R.P.E. sont effectués en utilisant un réacteur, décrit dans la figure A.IV-1, largement inspiré du réacteur proposé par TASCON et coll. (8). Ce réacteur est composé d'une cellule constituée d'un tube de quartz (3 mm de diamètre intérieur) (A) et d'un tube (10 mm de diamètre) contenant un verre fritté n° 4 (B) qui contient les échantillons durant les traitements.

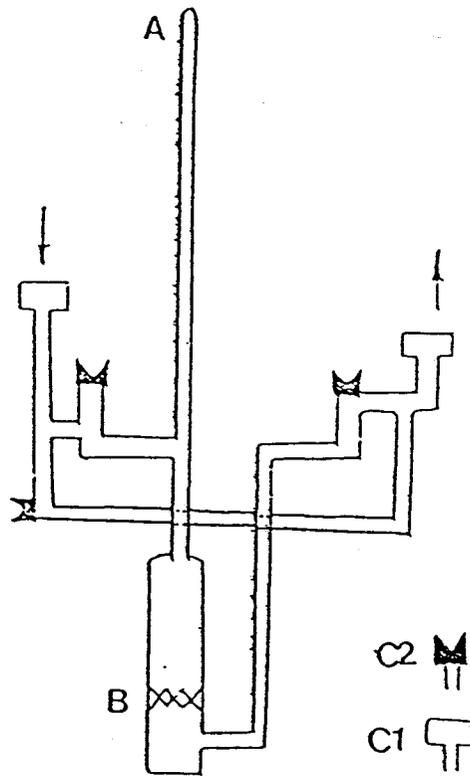


Figure A.IV-1 : Schéma du réacteur spécifique pour traitements des échantillons sous conditions contrôlées. (A) : Tube pour mesure R.P.E., (B) : verre fritté support des échantillons, ((C1) et (C2)) : robinets à vide sans graisse et rodages hémisphériques.

Après que les catalyseurs en position B aient été soumis aux traitements décrits dans le texte, le réacteur est retourné de manière à ce que l'échantillon soit transféré au sommet de A. Le réacteur étanche dans les conditions limites (7×10^{-2} Pa - $1,6 \times 10^5$ Pa), permet les séquences d'études et de traitements préalablement décrites.

Le tube pour R.P.E. (A) contient une hauteur de produit supérieure à 4×10^{-2} m avant chaque analyse. Le remplissage du volume étudié peut être considéré comme constant et, de ce fait, les études quantitatives être significatives comme le prouvent des études de reproductibilité des signaux.

ETUDES XPS

Pour l'étude par XPS des échantillons traités, le réacteur utilisé est entièrement conçu en pyrex figure A.IV-2.

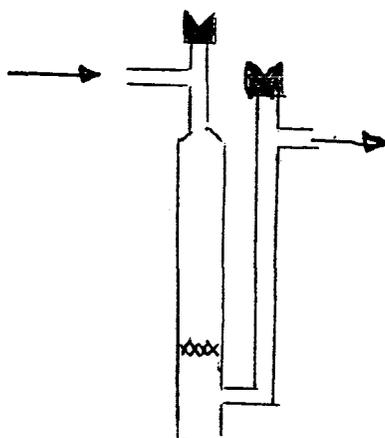


Figure A.IV-2 : Schéma du réacteur utilisé pour les traitements préalable à l'étude XPS

UNITE HAUTE PRESSION DE LABORATOIRE

L'unité, conçue en commun avec SOTELEM, est présentée sur la figure A.IV-3. Le mélange des gaz réactifs est constitué d'hydrogène et de dioxyde de carbone de rapport molaire $H_2/CO_2 = 3/1$, fourni par Air Liquide (mélange ultra-précis, de pureté supérieure à 99,995 %, la tolérance de réalisation étant de + 1% relatif).

L'unité complète comprend :

- 3 arrivées de gaz avec vanne et manomètre,
- 1 ballast acier 1-200 bars, équipé en vannes, manomètre et soupape,
- 1 régulateur-déverseur micro débit : précision + 0,25 bar ; débit : 0-500 cm³/mn (TPN),
- 1 support reprenant l'ensemble des éléments avec levage de la cuve du réacteur
- le réacteur (figure A.IV-4) : pression de service maximum : 100 bars ; acier inoxydable de nuance: 1SI 316 L,
- chauffage électronique : 1 coffret de régulation avec thermocouple et régulateur avec bande proportionnelle et intégrale automatique ; sécurité en cas de dépassement. Sortie puissance à Thyristor ; 1 indicateur numérique de température, type PEN 96 P (affichage en degré Celsius) ; température maximum : 400°C,
- étanchéité : métal/métal ; cône/cône ; boulonnerie : haute température, type XN 26 TW,
- diamètre intérieur autoclave : 45 mm (capacité 0,1 litre)
- 1 piège haute pression pour liquide,

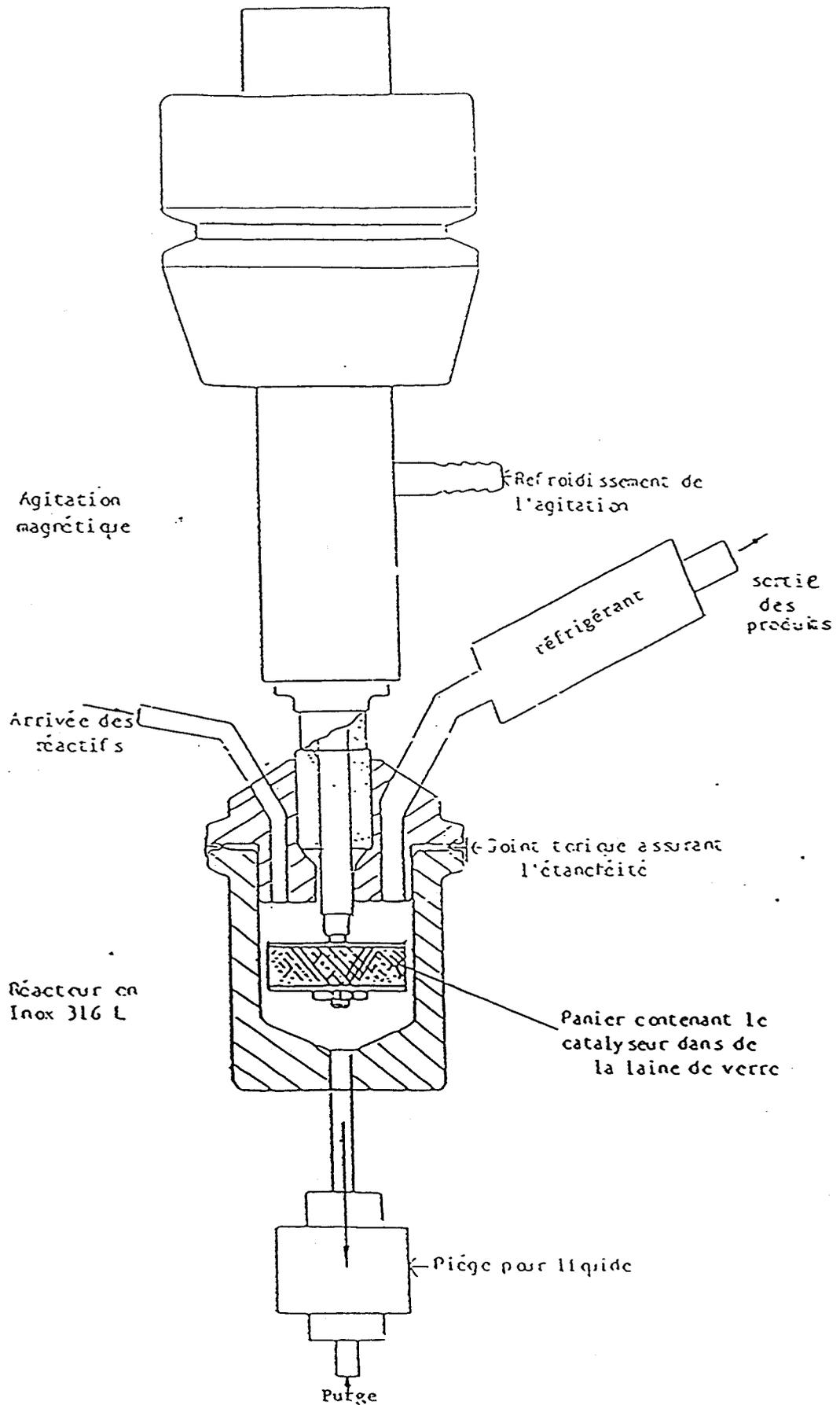


Figure A.IV-4 : schéma du réacteur utilisé

- 1 agitation magnétique : vitesse variant de 0 à 2000 tours/mn avec entraînement par moteur variateur électrique ; 1 capteur de vitesse Electro Tach avec affichage digital de la vitesse en tours/mn,
- 1 explosimètre automatique continu de type EX 30 et 1 capteur de type CEX 800 permettant de couper l'alimentation en mélange réactionnel par intermédiaire d'une électrovanne E. V. 0,8.

Tous les tests sont réalisés en dynamique continu.

Système d'analyse :

A la sortie du réacteur le flux gazeux est analysé par chromatographie en phase gazeuse à l'aide de deux appareils (IGC 16 INTERSMAT INSTRUMENT et GIRA-GC 180) placés en parallèle sur le circuit. Le flux gazeux passe dans une boucle d'injection de 1 cm³ placée sur une vanne à six voies (figure A.IV-5), ce qui permet d'injecter les produits de la réaction dans l'une des colonnes des chromatographes.

Le chromatographe I.G.C. 16 est équipé de 2 colonnes PORAPAK Q (80/100 mesh) en acier inoxydable de 1/8^e de pouce de diamètre et de 2 mètres de long. Le détecteur est à ionisation de flamme.

Le chromatographe G.C. 180 est équipé de 2 colonnes Charbon activé B.P.L. en acier inoxydable de 1/8^e de pouce de diamètre et de 2 mètres de long. Le détecteur est un appareil à conductibilité thermique (catharomètre filaments gainés d'or (AUW 15)).

Le choix des colonnes et des détecteurs est justifié par la présence simultanée d'hydrocarbures, d'azote, d'hydrogène, d'eau et des oxydes de carbone dans le gaz à analyser.

Les débits de gaz vecteur sont réglés pour chaque colonne à l'aide de microvannes BROOKS (figure A.IV-6).

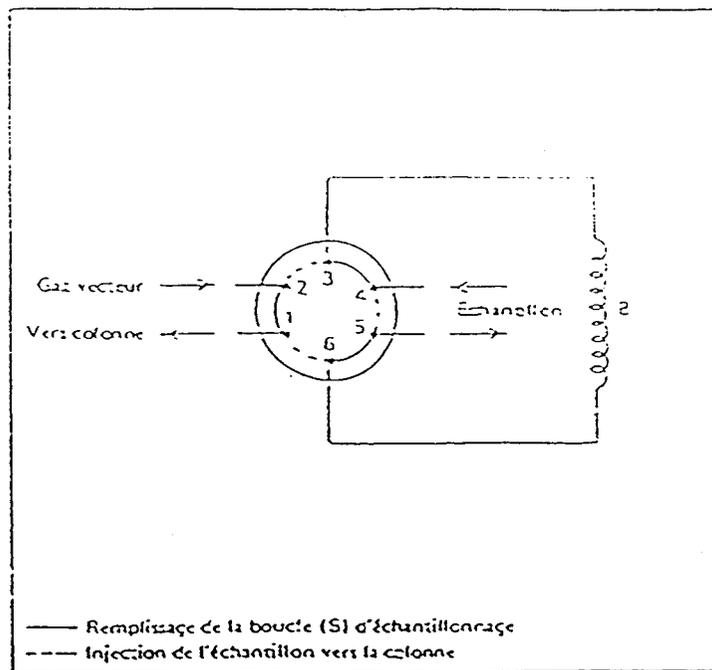


Figure A.IV-5 : schéma du système d'injection du mélange gaz réactants - produits

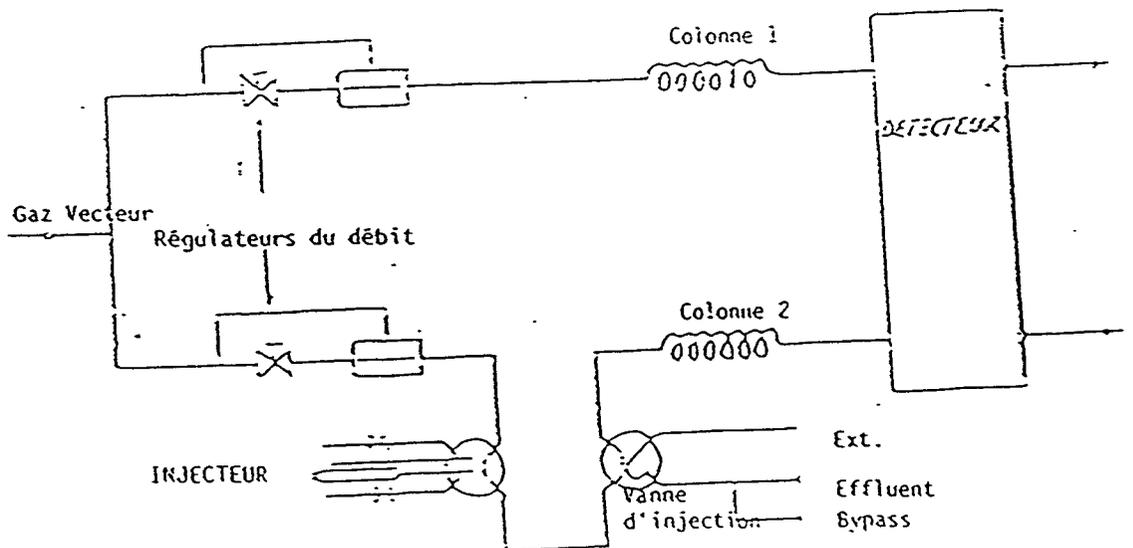


Figure A.IV-6 : schéma du dispositif d'analyse chromatographique

Les conditions d'utilisation sont :

- débit du gaz vecteur (Hélium) : $30 \text{ cm}^3/\text{mn}$ dans chacune des colonnes
- intensité dans les filaments du catharomètre : 200mA
- température des détecteurs
 - . catharomètre : 120°C
 - . F.I.D. : 100°C
- débit dans le détecteur à ionisation de flamme :
 - . oxygène : $80 \text{ cm}^3/\text{mn}$ (AIR : $400 \text{ cm}^3/\text{mn}$)
 - . hydrogène : $30 \text{ cm}^3/\text{mn}$
- température des colonnes : isotherme pendant 1 minute à 24°C puis programmation linéaire à raison de $15^\circ\text{C}/\text{mn}$ jusqu'à 160°C .

L'étalonnage des réactifs et des produits a été effectué en utilisant le système d'alimentation pour les composés gazeux (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} et CH_3OCH_3).

Un injecteur maintenu isothermiquement à 150°C pour le détecteur à conductibilité thermique, et à 160°C pour le détecteur à ionisation de flamme, permet l'étalonnage des composés liquides (CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ et C_6H_{14}). Il est placé avant la boucle pour respecter le trajet emprunté par les constituants gazeux. La seringue utilisée est une HAMILTON de 1 ml .

Les enregistreurs sont des intégrateurs HEWLETT PACKARD 3380. L'étalonnage des réponses des détecteurs est vérifiée dans le domaine expérimental, ce qui permet de calculer les coefficients de proportionnalité x_i pour les différents domaines de concentrations observés. Les caractéristiques chromatographiques des espèces étalonnées apparaissent dans le tableau A.IV-1.

TABLEAU A.IV-1

CARACTERISTIQUES CHROMATOGRAPHIQUES
DES PRINCIPAUX COMPOSES ETALONNES

| Détecteur à conductibilité thermique | T.R. en mn |
|--------------------------------------|------------|
| Hydrogène | 1.16 |
| Monoxyde de carbone | 5.30 |
| Méthane | 8.50 |
| Dioxyde de carbone | 12.00 |
| Ethane | 23.00 |

| Détecteur à ionisation de flamme | T.R. en mn |
|----------------------------------|------------|
| Méthane | 0.90 |
| Ethane | 3.20 |
| Propane | 7.10 |
| n-Butane | 11.00 |
| Méthanol | 9.10 |
| D.M.E. | 10.50 |
| Ethanol | 12.05 |
| n-Pentane | 15.30 |
| n-Héxane | 25.00 |

T.R. : temps de rétention

Afin d'obtenir une bonne précision sur les analyses, les étalonnages sont réalisés dans une gamme encadrant les valeurs obtenues, lors de tests catalytiques, et ceci grâce à l'utilisation de deux débitmètres massiques.

Etude préliminaire : Réaction en phase homogène

Une étude préliminaire est nécessaire de façon à déterminer le domaine d'apparition de la réaction en phase homogène. En l'absence de catalyseur, la réaction $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2$ donne un mélange de monoxyde de carbone et d'hydrocarbures aliphatiques linéaires allant du méthane au butane, à diverses pressions d'étude .

Les évolutions des taux de transformation en CO et en hydrocarbures (essentiellement le méthane, les taux de transformation en alcanes supérieurs étant inférieurs à 10^{-4}) sont portées sur la figure A.IV-7. La réaction en phase homogène est négligeable jusqu'à 350°C dans les conditions opératoires retenues (T variant de 170 à 290°C), il ne sera donc pas nécessaire d'effectuer les corrections de phase homogène.

EXPRESSION DES RESULTATS DES TESTS CATALYTIQUES

L'analyse chromatographique donne la surface intégrée de chaque pic de produit, on en déduit le nombre de moles dans 1 cm^3 de flux gazeux.

Soient pour les catalyseurs utilisés :

- $n\text{CO}_2$, $n\text{CO}$, $n\text{CH}_4$, $n\text{C}_2\text{H}_6$, $n\text{C}_3\text{H}_8$, $n\text{C}_4\text{H}_{10}$, $n\text{C}_2\text{H}_4$, $n\text{C}_3\text{H}_6$, $n\text{C}_4\text{H}_8$, $n\text{CH}_3\text{OCH}_3$: les nombres de moles des espèces indicées,
- $N\text{CO}_2$: le nombre de moles de CO_2 consommées est donné par la

relation :

$$N\text{CO}_2 = n\text{CO} + n\text{CH}_4 + 2n\text{C}_2\text{H}_6 + 3n\text{C}_3\text{H}_8 + 4n\text{C}_4\text{H}_{10} + 2n\text{C}_2\text{H}_4 + 3n\text{C}_3\text{H}_6 + 4n\text{C}_4\text{H}_{10} + 2n\text{CH}_3\text{OCH}_3 + n\text{CH}_3\text{OH}.$$

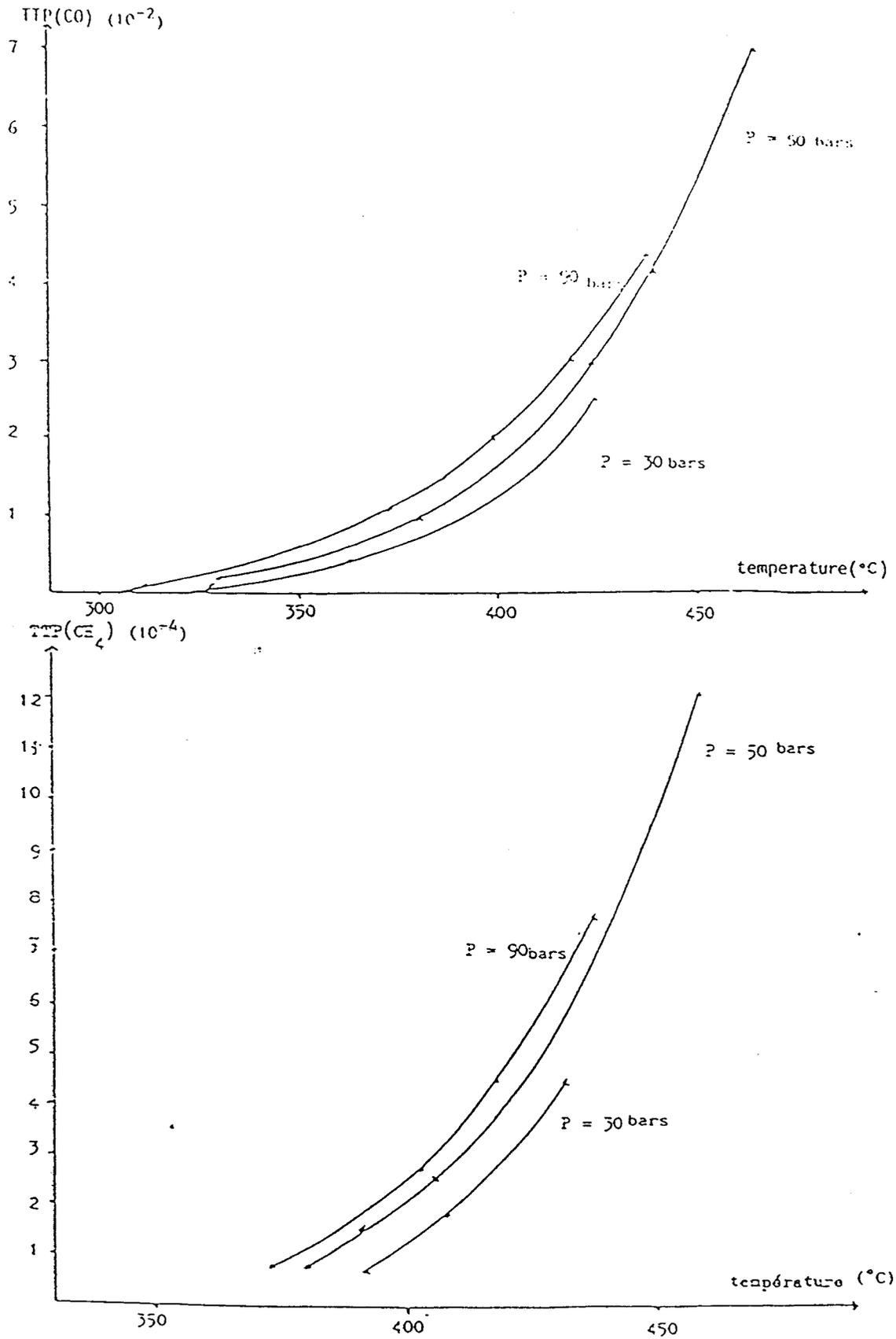


Figure A.IV-7 : étude de la réaction en phase homogène, fonction de la température et de la pression; (a): conversion en CO, (b): conversion en CH_4 .

- Les sélectivités sont données par : $S_i = n_i \times N_{CO_2}^{-1}$

- L'activité spécifique globale (ASG) est la vitesse de réaction rapportée à l'unité de masse du catalyseur, selon la formule :

$$ASG = N'_{CO_2} \times m^{-1}$$

avec : N'_{CO_2} : nombre de moles de CO_2 converties par heure,

m : masse du catalyseur.

si $N_0_{CO_2}$: est le nombre de moles de CO_2 introduites par heure,

X : la fraction molaire de CO_2 dans le réactif,

V_m : le volume molaire dans les conditions expérimentales,

D : le débit volumique des réactifs,

P_{CO_2} : pression partielle de CO_2 dans le mélange,

$$N_0_{CO_2} = D \times X \times V_m^{-1}$$

$$N'_{CO_2} = N_0_{CO_2} \times T.T.G.$$

$$N'_{CO_2} = D \times X \times T.T.G. \times V_m^{-1}$$

$$ASG = T.T.G. \times P_{CO_2} \times D \times m^{-1} \times V_m^{-1} \text{ (mol} \times \text{g}^{-1} \times \text{h}^{-1}\text{)}.$$

L'activité spécifique pour chacun des produits se définit ainsi :

$$ASP = T.T.P. \times P_{CO_2} \times D \times m^{-1} \times V_m^{-1}$$

BIBLIOGRAPHIE DES ANNEXES

- 1 - M. EBEL, Surf. Interf. Anal., 1980, **2**, 173
- 2 - J. H. SCOFIELD, J. Electr. Spectr and Relat. Phenom., 1976, **6**, 129
- 3 - C. MIAKE, M. KANAMARU and S. IMOTO., J. Nuc, mat, 1986, **137**, 256-260
- 4 - S.A.RAYMOND, "Electron Paramagnetic Resonance", WYLE Interscience, New-York, 1974, 353.
- 5 - J.P. PAUWELS, Thèse Lille, 1981.
- 6 - G.A. MILLIS et F.W. STEFFGEN, Catal. Rev., 1973, **8**, 159.
- 7 - (27) K. KLIER, Adv. Catal., 1982, **31**, 243.
- 8 - (31) J.M.D. TASCAN, M.M. MESTGH et B. DELMON, J. Catal., 1986, 97,



ABSTRACT

The present work deals with the preparation and the physico-chemical characterization of the mixed oxides of the $\text{Bi}_x\text{Gd}_{1-x}\text{VO}_4$ system. Two domains with tetragonal and monoclinic structures are made in evidence, using XRD, for respectively : $0 < x < 0.64$ and $0.93 < x < 1$. Furthermore, Raman diffusion spectroscopy shows the existence of two different domains in the quadratic structure. The oxydation numbers and the environments of the cations are characterized. Substitution of Gd^{3+} by Bi^{3+} leads to the enhancement of the electronic density around V^{5+} and to the variation of the length of the bindings Gd-O and Bi-O.

Afterwards, it studies their performances as catalysts for the hydrogenation of carbon dioxide using a stirred gaz-solide reactor. During the catalytic process. The main products of the reaction are CO and CH_4 . In a low pressure range ($2 \cdot 10^5$ Pa), the reaction is mainly oriented toward the formation of CO, while in the midle pressure range ($21 \cdot 10^5$ Pa), the selectivity for CH_4 becomes high. The changes of the performances with the composition of the catalysts allow a correlation between the activities and the Bismuth contents. Bi° and V^{3+} ($x \neq 0$) are characterized in the solids after test. The study of the influence of reductive pretreatments on both performances and surface compositions shows that the evolution of the activity versus the reduction temperature may be related either to the surface Bismuth content ($x = 0,5$) or to the formation of OH groups able to block up the active sites ($x = 0,9$ and $x = 0,99$).

RESUME

Le présent travail concerne les oxydes mixtes du système $\text{Bi}_x\text{Gd}_{1-x}\text{VO}_4$. Leurs préparations et leurs caractérisations, par différentes techniques spectroscopiques, font l'objet de la première partie de l'étude. Dans un deuxième temps, leurs performances, comme catalyseurs dans l'hydrogénation du dioxyde de carbone, sont évaluées. Deux domaines de solutions solides de structures quadratique et monoclinique pour respectivement : $0 < x < 0,64$ et $0,93 < x < 1$, sont mis en évidence. En outre, la spectroscopie Raman révèle deux sous-domaines dans la phase quadratique. Les degrés d'oxydation et les environnements des cations sont caractérisés par spectroscopies XPS et de Réflectance diffuse. L'influence de la substitution de Gd^{3+} par Bi^{3+} se traduit par un renforcement de la densité électronique autour du cation V^{5+} et une variation des longueurs de liaisons Gd-O et Bi-O.

Lors de la réaction catalytique, les principaux produits de la réaction sont : CO et CH_4 . A basse pression ($2 \cdot 10^5$ Pa), la réaction est nettement orientée vers la formation de CO, alors qu'à moyenne pression ($21 \cdot 10^5$ Pa) la sélectivité pour CH_4 devient importante. L'évolution des performances avec les compositions des catalyseurs permet de corréler l'activité à la teneur initiale en Bismuth des oxydes. Les solides caractérisés après test présentent du Bismuth métallique et du Vanadium + 3 ($x \neq 0$). L'étude de l'influence d'un prétraitement réducteur sur les performances du catalyseur et sur sa composition superficielle montre que l'évolution de l'activité, en fonction de la température de réduction, peut être liée à la teneur superficielle en Bismuth ($x = 0,5$), ou à la formation de groupements OH susceptibles de bloquer les sites actifs lors de la réaction ($x = 0,9$ et $x = 0,99$).

MOTS CLES

Oxydes mixtes

 $\text{Bi}_x\text{Gd}_{1-x}\text{VO}_4$

structure type Zircon - structure type Fergusonite

Hydrogénation catalytique de CO_2

Sélectivité pour CO

Sélectivité pour CH_4

Composition superficielle

Relation activité - Bi superficiel