

50376
1994
325

N° d'ordre: 1437



THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN CHIMIE

Spécialité: Spectrochimie

par

Abdelrhani BENNANI

**"Préparations, caractérisations et aspects catalytiques des oxydes
mixtes de cuivre et de cérium"**

Soutenue le 13 décembre 1994 devant la commission d'examen

Membres du Jury:	J.P.BONNELLE	Président
	J.C.VEDRINE	Rapporteur
	J.B'NAGY	Rapporteur
	B.GRZYBOWSKA	Examineur
	C.CHACHATY	Examineur
	M.FOURNIER	Examineur
	G.WROBEL	Examineur
	A.ABOUKAIS	Examineur

à Isabelle et Aymeric

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène, URA CNRS 402, de l'Université des Sciences et Technologies de Lille.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur le Professeur J.P. Bonnelle, pour m'avoir permis d'effectuer ce travail de recherches au sein de son laboratoire, et pour avoir accepté de présider ce jury de thèse.

Mes remerciements s'adressent tout particulièrement à Monsieur A. Aboukais, Professeur à l'Université du littoral, pour la compétence et la rigueur avec lesquelles il a dirigé ce travail. Je lui suis très reconnaissant pour son apport scientifique qui m'a été nécessaire pour réaliser cette thèse, pour sa disponibilité et son soutien moral.

Je suis très honoré de la présence dans ce jury de Messieurs J. B. Nagy, Professeur à l'Université de Namur (Belgique), et J. C. Vedrine, directeur de recherches à l'IRC (Lyon). Je les remercie vivement pour avoir accepté de porter un jugement sur ce travail.

Madame G. Grzybowska, Professeur à l'Institut de Catalyse à Cracovie (Pologne), Monsieur C. Chachaty, ancien Docteur-Ingénieur au Commissariat à l'Energie Atomique (Gif-sur-Yvette) et Monsieur M. Fournier, Professeur à l'USTL, ont bien voulu examiner ce travail, je les en remercie très chaleureusement.

Je voudrais remercier Madame G. Wrobel, Maître de Conférences à l'USTL, d'avoir accepté d'examiner ce travail et pour sa disponibilité et ses conseils concernant le test catalytique.

Mes remerciements vont également à Monsieur L. Gengembre, Ingénieur CNRS, pour la réalisation des analyses XPS et les discussions portant sur ce sujet.

Ce travail n'aurait pu être terminé sans la participation matérielle de Mesdames N. Bremard, L. Saintléger et A. Pollet. Je les en remercie sincèrement.

Enfin, un grand merci à tous mes camarades du laboratoire pour leur sympathie et leur soutien moral toujours présents.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
<hr/>	
CHAPITRE I: Principes RPE - Théorie des dimères	8
<hr/>	
I.A- Principes RPE de base:	9
I.B- Théorie du champ cristallin:	14
I.C- Structure hyperfine:	17
I.D- Observation de dimères en RPE	18
<hr/>	
CHAPITRE II: Préparation des catalyseurs CuCeO	23
<hr/>	
II.A- Préparation des catalyseurs par coprécipitation:	24
II.B- Diffraction des rayons X:	27
II.B.1- Etude à l'état séché:	27
II.B.2- Etude à l'état calciné:	27
II.B.3- Etude à l'état réduit:	29
II.C- Thermogravimétrie:	31
II.C.1- Etat calciné:	31
II.C.2- Etat réduit:	33
II.D- Aires spécifiques:	34
II.E- Caractérisation par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (SPX):	36
<hr/>	
CHAPITRE III: Caractérisation des catalyseurs CuCeO par RPE	45
<hr/>	
III.A- Caractérisation des solides CuCeO à l'état oxyde:	46
III.A.1- Evolution du spectre RPE d'un échantillon CuCeO (Cu/Ce=1) en fonction de la température de calcination:	46
III.A.1.1- Echantillon chauffé jusqu'à 400°C:	48
a) signal A':	48

b) signal A:	49
III.A.1.2- Echantillon chauffé de 400°C à 800°C:	50
a) signal O:	50
b) signal K:	50
b-1) Dépouillement du spectre:	50
b-2) Influence de la calcination sous atmosphère d'hélium, nature du dimère:	53
b-3) Calcul de la distance interionique dans une paire de cuivre:	54
b-5) Calcul de la constante d'interaction d'échange anisotrope "D":	55
b-6) Calcul de la constante d'interaction d'échange isotrope "J":	56
b-7) Relation entre les dimères et les monomères de Cu ²⁺ :	58
III.A.1.3- Variations de l'intensité des signaux RPE avec la température de calcination.	59
III.A.1.4- Conclusion:	61
III.A.2- Evolution du spectre RPE pour les échantillons CuCeO en fonction du rapport atomique Cu/Ce:	62
III.A.2.1- Echantillons chauffés à 400°C:	62
III.A.2.2- Echantillons chauffés à 700°C:	62
III.A.2.3- Evolutions des intensités RPE en fonction du rapport Cu/Ce:	63
III.A.2.4- Influence de la méthode de préparation sur la morphologie des oxydes CuCeO:	68
III.A.2.5- Spectres obtenus en bande Q:	70
III.A.2.6- Conclusion:	75
III.B- Caractérisation des solides à l'état réduit:	76

III.B.1- Evolution du spectre RPE d'un échantillon CuCeO	
(Cu/Ce=0,5) en fonction de la température de réduction:	76
<i>III.B.1.1- Echantillon chauffé à 400°C:</i>	<i>76</i>
<i>III.B.1.2- Echantillon chauffé à 700°C:</i>	<i>77</i>
III.B.2- Evolution du spectre RPE des échantillons CuCeO à l'état	
réduit en fonction du rapport atomique Cu/Ce:	80
<i>III.B.2.1- Cas des échantillons préparés par la méthode 4:</i>	<i>80</i>
<i>III.B.2.2- Cas de l'échantillon CuCeO de rapport Cu/Ce=0,01</i>	
<i>préparé par la méthode 1 et calciné à 900°C:</i>	<i>81</i>
<i>a) Réduction sous H₂ ou C₂H₄:</i>	<i>81</i>
<i>b) Adsorption de CO:</i>	<i>87</i>
III.B.3- Conclusion:	88

CHAPITRE IV: Tests Catalytiques: Hydrogénation de l'isoprène
sur les catalyseurs CuCeO **94**

IV.A- Conditions expérimentales:	95
IV.B- Expression des résultats:	98
IV.B.1- Conversion partielle:	98
IV.B.2- Conversion totale:	98
IV.C- RESULTATS EXPERIMENTAUX:	100
IV.C.1- Etude d'un premier échantillon CuCeO (Cu/Ce=1) calciné à	
400°C en fonction de la température de réaction:	100
<i>IV.C.1.1- Activité du catalyseur:</i>	<i>100</i>
<i>IV.C.1.2- Sélectivités en produits d'hydrogénation de l'isoprène:</i>	<i>101</i>
<i>IV.C.1.3- Variation de la distribution en produits de l'hydrogénation</i>	
<i>en fonction de la conversion totale:</i>	<i>103</i>
IV.C.2- Cas d'un échantillon CuCeO de rapport Cu/Ce=0,2 calciné à	
400°C:	104

IV.C.3- Evolution de l'activité à 70°C des catalyseurs CuCeO (Cu/Ce=0,2 et Cu/Ce=1) calcinés à 400°C en fonction de la température de réduction:	106
IV.C.4- Evolution des sélectivités en produits hydrogénés à 70°C des catalyseurs CuCeO (Cu/Ce=0,2 et Cu/Ce=1) en fonction de la température de réduction:	107
IV.C.5- Influence de la température de calcination:	110
<i>*Cas de l'échantillon calciné à 600°C:</i>	111
IV.C.6- Evolution des activités et des sélectivités en fonction du rapport atomique Cu/Ce:	113
IV.C.6.1- Echantillons calcinés à 400°C:	113
IV.C.6.2- Echantillons calcinés à 700°C:	116
a) Cas de l'échantillon CuCeO de rapport Cu/Ce=1:	116
b) Autres rapports Cu/Ce:	117
IV.D- Modèle du site actif:	119
IV.D.1- Mise au point bibliographique:	119
IV.D.2- Discussion:	124
IV.5-Conclusion:	126
<hr/>	
CHAPITRE V: Conclusions générales	130
<hr/>	
V.I- Parallélisme entre les résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisation:	131
V.I.1- Etat calciné:	131
V.I.2- Etat réduit:	132
V.II- Parallélisme entre la structure du solide et son activité catalytique:	133
V.III- Conclusion:	135
ANNEXE	137

INTRODUCTION GENERALE

Les catalyseurs à base de cuivre sont très connus et très utilisés en industrie dans l'hydrogénation sélective des composés organiques insaturés, telles les huiles végétales, et dans la synthèse du méthanol (1-7). Cependant, l'identification des sites actifs étant l'un des problèmes importants en catalyse hétérogène, il existe un grand débat sur le rôle du degré d'oxydation du cuivre dans ces solides, et sur l'influence des cations qui l'accompagnent sur le degré de sa réductibilité (8-12).

Dans notre laboratoire (13-23), les oxydes à base de cuivre associé au chrome, à l'aluminium, au zinc ou au thorium, ont également été étudiés. Les propriétés catalytiques de ces systèmes ont été attribuées à la présence d'ions Cu^+ en sites octaédriques, à l'existence de lacunes anioniques, à la mobilité des groupements hydroxyles qui stabilisent la structure et à la capacité des solides à stocker l'hydrogène dans leur bulk, ces propriétés étant liées à la nature du support utilisé.

La cérine, qui est largement utilisée comme support en catalyse (24-26), est connue pour être un composé non stoechiométrique (CeO_{2-x}), lorsqu'elle est réduite à haute température (26-35), et pour posséder la structure fluorite (31,36). Comme tous les oxydes de terres rares, la cérine est caractérisée par une grande mobilité de l'oxygène et par une grande basicité (37). Parmi les oxydes de terres rares, la cérine est particulièrement intéressante pour l'existence des deux états d'oxydation du cérium (Ce^{3+} et Ce^{4+}) (38,39). Un cycle redox peut alors être associé à cette double valence du cérium. A l'état réduit, la cérine acquiert des propriétés semi-conductrices (40,41), qui conduisent à la présence de vacances d'oxygènes facilement ionisables. En effet ces vacances seraient capables de capter ou de relâcher facilement l'oxygène. De plus il a été montré (42) que la cérine réduite entre 100 et 500°C, incorpore de l'hydrogène. Une partie de cet hydrogène incorporé produit des espèces bronzes (26).

Ce travail concerne une étude physico-chimique et catalytique des oxydes mixtes de cuivre et de cérium, qui rassembleraient à la fois les propriétés des catalyseurs à base de cuivre citées ci-dessus et celles de la cérine en tant que support.

Dans le premier chapitre, un rappel théorique sur la RPE est apporté et plus particulièrement sur la RPE du cuivre et celle des dimères.

Dans le deuxième chapitre sont exposées les différentes méthodes de préparation des solides et les résultats des premières caractérisations de surface par les mesures des aires spécifiques et la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X.

Dans le troisième chapitre, une étude des oxydes CuCeO par RPE est développée. Elle a conduit à l'observation de signaux originaux de dimères de cuivre, qui a nécessité une étude théorique approfondie. On a également étudié l'influence de nombreux paramètres comme la température de calcination, la teneur en cuivre et, à l'état réduit, la température de traitement, sur les différents signaux, et donc sur la structure des solides.

Dans le quatrième chapitre, une mesure des propriétés catalytiques de ces oxydes a été entreprise par l'hydrogénation de l'isoprène, avec également l'étude de l'influence des paramètres cités ci-dessus. En s'inspirant des modèles proposés pour les solides comme CuCrO, CuAlO, CuZnO..., une explication possible de l'activité et des sélectivités obtenues pour nos solides a été donnée.

Dans la dernière partie, un parallélisme entre la structure des solides et leur propriétés catalytiques a été tenté, pour enfin proposer un modèle du site actif dans ces solides.

BIBIOGRAPHIE

- (1) S.KORITALA, H.J.DUTTON, J. Am. Oil Chem. Soc. **43**, 556 (1966).
- (2) T.L.MOUNTS, H.J.DULTON, J. Am. Oil Chem. Soc. **44**, 67 (1967).
- (3) S.KORITALA, J. Am. Oil Chem. Soc. **47**, 463 (1970).
- (4) S.KORITALA, E.SELKE, H.J.DUTTON, J. Am. Oil Chem. Soc. **50**, 310 (1973).
- (5) S.MEHTA, G.W.SIMMONS, K.KLIER, R.G.HERMAN, J. Catal. **57**, 339 (1979).
- (6) K.KLIER, dans "*Advances In Catalysis*", D.D.ELEY, P.W.SELWOOD, P.B.WEISZ (Eds), **31**, 243, Academic Press, New York, (1982).
- (7) R.A.KOEPPE, A.BAIKER, Appl. Catal. A: General **84**, 77 (1992).
- (8) N.TAKEZAWA, H.KOBAYASHI, Y.KAMEGAI, M.SHIMOKAWABE, Appl. Catal. **3**, 381 (1982).
- (9) J.C.J.BART, R.P.A.SNEEDEN, Catal. Tod. **2**, 1 (1987).
- (10) G.GHIOTTI, F.BOCCUZZI, Catal. Rev. Sci. Eng. **29**, 151 (1987).
- (11) G.C.CHINCHEN, P.J.DENNY, J.R.JENNINGS, M.S.SPENCER, K.C.WAUGH, Appl. Catal. **36**, 1 (1988).
- (12) F.PEPE, R.POLINI, J. Catal. **136**, 86 (1992).
- (13) C.F.AISSI, M.DAAGE, M.GUELTON, J.P.BONNELLE, J.B.NAGY, E.G.DEROUANE, J. Catal. **76**, 231 (1982).
- (14) G.WROBEL, A.D'HUYSSER, J.P.BONNELLE, Nouv. Chim. **8**, 291 (1984).

- (15) C.F.AISSI, G.WROBEL, A.D'HUYSSER, M.GUELTON, J.P.BONNELLE, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 (81), 1367 (1985).
- (16) M.DAAGE, J.P.BONNELLE, Appl. Catal. 16, 355 (1985).
- (17) R.BECHARA, G.WROBEL, M.DAAGE, J.P.BONNELLE, Appl. Catal. 16, 16 (1985)
- (18) L.JALOWIECKI, M.DAAGE, J.P.BONNELLE, A.H.TCHEN, Appl. Catal. 16, 1 (1985).
- (19) G.WROBEL, L.JALOWIECKI, J.P.BONNELLE, New. J. Chem. 11, 715 (1987)
- (20) L.JALOWIECKI, G.WROBEL, M.DAAGE, J.P.BONNELLE, J. Catal. 107, 375 (1987).
- (21) R.BECHARA, A.ABOUKAIS, M.GUELTON, A.D'HUYSSER, J.GRIMBLOT, J.P.BONNELLE, Spectr. Lett. 23 (10), 1237 (1990).
- (22) A.SENE, L.JALOWIECKI-DUHAMEL, G.WROBEL, J.P.BONNELLE, J. Catal. 144, 544 (1993).
- (23) L.JALOWIECKI-DUHAMEL, A.SENE, G.WROBEL, J.GRIMBLOT, Int. J. Hydrog. Ener. 18 (11), 925 (1993).
- (24) (16) K.S.SIM, L.HILAIRE, F.LE NORMAND, R.TOUROUDE, V.PAUL-BONCOUR, A.PERCHERON-GUEGAN, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 87, 1453 (1991).
- (25) P.MERIAUDEAU, J.F.DUTEL, M.DUFAUX, C.NACCACHE, dans "*Metal Support And Metal Additive Effects in Catalysis*", B.IMELIK et al. (Eds), Elsevier, Amsterdam, 11, 95 (1982).
- (26) J.L.G.FIERRO, J.SORIA, J.SANZ, M.J.ROJO, J. Solid State Chem. 66, 154 (1987).

- (27) G.BRAUER, K.A.GINGERICH, U.HOLTZCHMIDT, J. of Inorg. Nucl. Chem. **16**, 77 (1960).
- (28) D.J.M.BEVAN, J.KORDIS, J. Inorg. Nucl. Chem. **26**, 1509 (1964).
- (29) P.KOFSTAD, dans "*Nonstoichiometry, Diffusion And Electrical Conductivity In Binary Metal Oxides*", Wiley-Interscience, New York, (1972).
- (30) M.GUENIN, Ann. Chim. Paris **8**, 147 (1973).
- (31) H.L.TULLER, A.S.NOWICK, J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Techn. **122**, 255 (1975).
- (32) K.OTSUKA, M.HATANO, A.MORIKAWA, J. Catal. **79**, 493 (1983).
- (33) R.CÖRNER, N.RICKEN, J.NÖLTING, I.RIESS, J. Solid State Chem. **78**, 136 (1989).
- (34) A.LAACHIR, V.PERRICHON, A.BADRI, J.LAMOTTE, E.CATHERINE, J.C.LAVALLEY, J.EL FALLAH, L.HILAIRE, F.LE NORMAND, E.QUÉMÉRÉ, G.N.SAUVION, O.TOURET, J. Chem. Soc., Faraday Trans. **87** (10), 1601 (1991).
- (35) P.G.HARRISON, D.A.CREASER, B.A.WOLFINDALE, K.C.WAUGH, M.A.MORRIS, W.C.MACKRODT, dans "*Catalysis Surface Characterisation*", T.J.DINES et al. (Eds), Royal Society of Chemistry, Cambridge, 76 (1992).
- (36) G.J.VAN HANDEL, R.N.BLUMENTHAL, J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Techn. **121**, 1198 (1974).
- (37) M.P.ROSYNEK, Catal. Rev. Sci. Eng. **16**, 11 (1977).
- (38) L.HACKSPILL, J.BESSON, A.HEROLD, Chimie Minérale II, Presse Univ. de France, 1334 (1968).
- (39) C.SUDHAKAR, M.A.VANNICE, J. Catal. **95**, 227 (1985).

- (40) J.M.HERRMANN, E.RAMAROSON, J.F.TEMPERE, M.F.GUILLEUX, Appl. Catal. **53**, 117(1989).
- (41) E.K.CHANG, R.N.BLIMENTHAL, J. Solid State Chem. **72**, 330 (1988).
- (42) J.L.G.FIERRO, J.SORIA, J.SANZ, J.M.ROJO, J. Solid State Chem. **4**, 370 (1972).

CHAPITRE I

Principes RPE - Théorie des dimères

I.A- Principes RPE de base:

L'électron, du fait qu'il tourne autour de lui même, possède un moment cinétique de spin \vec{S} , et comme il est chargé électriquement, il possède également un moment magnétique $\vec{\mu}_e = \gamma \cdot \vec{S}$, avec γ étant le rapport gyromagnétique.

Lorsqu'on applique un champ magnétique \vec{H} , les spins électroniques sont orientés soit dans le même sens, soit dans le sens opposé à ce champ. L'énergie du système peut prendre alors deux valeurs:

$$E = -\vec{\mu}_e \cdot \vec{H} = -g_e \beta \vec{S} \cdot \vec{H} = \pm \frac{1}{2} g_e \beta H$$

g_e est le facteur g de l'électron (=2,0023), β est le magnéton de Bohr.

La différence d'énergie entre les deux niveaux est alors: $\Delta E = g_e \beta H$, et le rapport des populations ayant un spin $+\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$ est donné par la relation de Boltzmann:

$$\frac{N_+}{N_-} = \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right)$$

k est la constante de Boltzmann.

Pour observer une transition entre les deux niveaux électroniques, il faut appliquer un champ oscillant perpendiculaire à H, de fréquence ν_0 telle que la condition de résonance $h\nu_0 = g_e \beta H_0$ soit satisfaite (figure I.1).

Le spectromètre, dont le schéma est donné sur la figure I.2, se compose:

-d'un électroaimant, permettant d'obtenir un champ magnétique homogène et variable de 0 à 20000 gauss, et d'arriver donc à la condition de résonance.

-d'une source de radiations électromagnétiques (de fréquence 9,5 GHz en bande X et 35 GHz en bande Q). L'énergie microonde est fournie par un oscillateur Klystron.

-d'un circuit oscillant dans lequel est introduit l'échantillon à étudier (cavité microonde).

-d'un pont de mesure hyperfréquence, contenant dans l'un de ses bras la cavité microonde.

-une diode de détection qui permet de mesurer le déséquilibre du pont de mesure lors du passage de l'échantillon à la résonance.

-un système de traitement du signal provenant du détecteur, suivi d'un enregistreur.

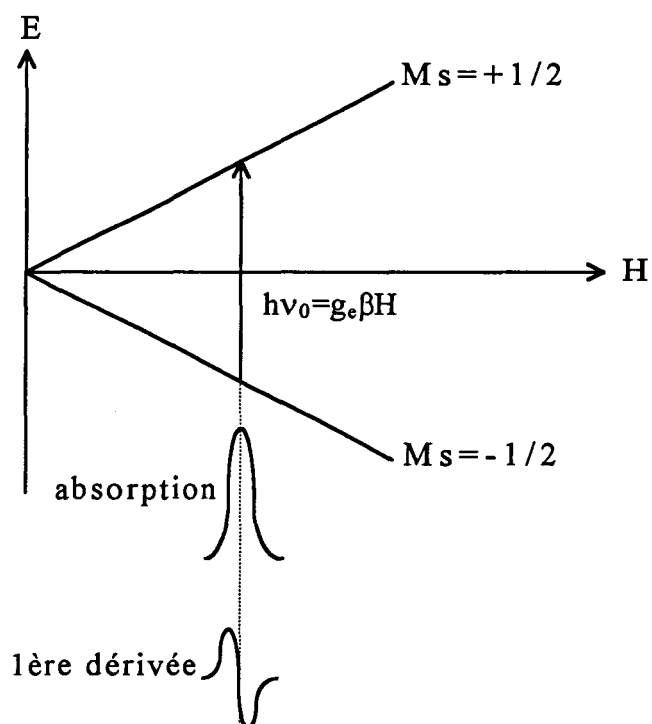


Figure I.1- Niveaux d'énergie d'un électron libre en fonction du champ magnétique appliqué.

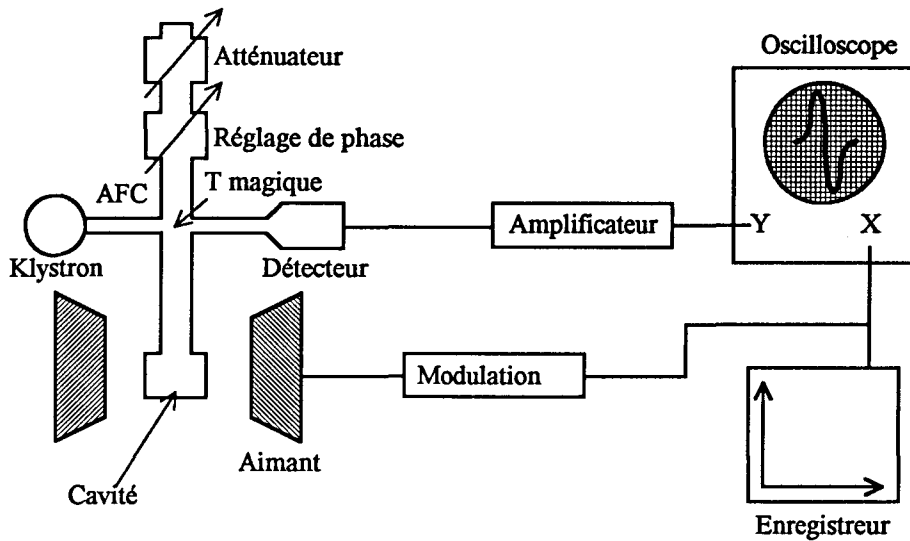


Figure I.2- Schéma d'un spectromètre RPE.

En pratique, l'électron n'est pas libre mais se trouve dans une orbitale de l'espèce paramagnétique considérée. Il faut donc tenir compte d'une interaction entre le moment cinétique de spin \vec{S} et le moment cinétique orbital \vec{L} , auquel est associé un moment magnétique $\vec{\mu}_L = g_L \cdot \beta \cdot \vec{L}$. Ce couplage dit de Russel-Saunders, conduit au moment cinétique total suivant: $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, associé au moment magnétique $\vec{\mu}_J = g_J \cdot \beta \cdot \vec{J}$, où g_J est le facteur de Landé:

$$g_J = \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} + 1$$

De plus, l'orbitale de l'espèce paramagnétique est soumise à l'influence des champs électrostatiques créés par ses atomes voisins, dont la résultante s'appelle le champ cristallin et dont la théorie est développée au paragraphe I.B dans le cas de l'ion Cu^{2+} . Ce champ va briser plus ou moins le couplage spin-orbite, selon son intensité:

-si le champ cristallin est fort, \vec{L} est complètement bloqué, on obtient $g = g_s$. C'est le cas de certains radicaux organiques, ou dans le cas d'un électron décrivant une orbitale délocalisée à toute la molécule.

-si le champ cristallin est faible, le couplage spin-orbite a lieu et on peut considérer le facteur g , exprimé ci-dessus. C'est le cas des terres rares.

-si le champ cristallin est intermédiaire, \vec{L} est partiellement bloqué. L'énergie de couplage est de type λLS , où λ est la constante de couplage spin-orbite, qui est caractéristique de l'élément et de son degré d'oxydation. Le facteur g , est alors remplacé par le facteur g . C'est le cas des métaux de transition.

L'énergie de l'électron peut être décrite par l'hamiltonien de spin suivant:

$$\mathcal{H} = \underbrace{\lambda \vec{L} \cdot \vec{S}}_{\text{couplage spin-orbite}} + \underbrace{\beta \vec{H} \cdot \vec{L}}_{\text{énergie Zeeman orbitale}} + \underbrace{g_e \beta \vec{H} \cdot \vec{S}}_{\text{énergie Zeeman électronique}} = \vec{H} \tilde{g} \vec{S}$$

où \tilde{g} est un tenseur (facteur g), dont les valeurs caractéristiques (g_{xx} , g_{yy} et g_{zz}) dépendent de l'orientation des axes de symétrie de l'espèce paramagnétique par rapport au champ magnétique appliqué, et qui est décrit par un ellipsoïde (figure I.3):

$$g = \left[g_{xx}^2 \cdot \cos^2 \Psi \cdot \sin^2 \theta + g_{yy}^2 \cdot \sin^2 \Psi \cdot \sin^2 \theta + g_{zz}^2 \cdot \cos^2 \theta \right]^{\frac{1}{2}}$$

où Ψ et θ sont les angles formés entre les axes de symétrie de l'espèce paramagnétique et le champ magnétique appliqué.

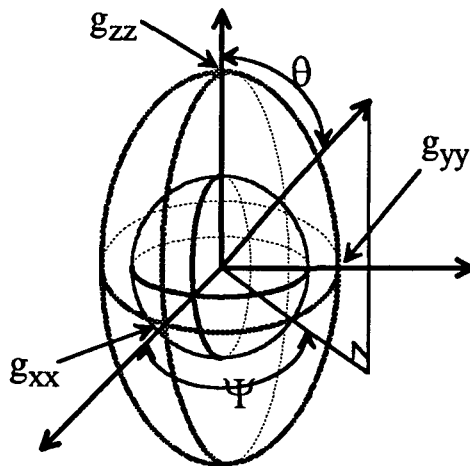


Figure I.3- Ellipsoïde représentant le tenseur g .

Pour un monocristal, on observera donc une résonance à trois champs différents (H_x , H_y et H_z) suivant que \mathbf{H} est orienté parallèlement à Ox , Oy ou Oz .

Dans le cas d'une poudre constituée d'un très grand nombre de microcristaux orientés au hasard, on a une superposition de toutes les raies individuelles obtenues pour chacun des monocristaux. Pour une symétrie axiale on a: $g_{xx}=g_{yy}=g_{\perp}$ et $g_{zz}=g_{\parallel}$, valeurs pour lesquelles la courbe d'absorption présentera des maximums d'intensités (figure I.4), mais on observera également toutes les positions intermédiaires. Le facteur g va s'écrire alors:

$$g = [g_{\perp}^2 \cdot \sin^2\theta + g_{\parallel}^2 \cdot \cos^2\theta]^{\frac{1}{2}}$$

Pour une symétrie orthorhombique, les trois composantes de g sont distinctes:

$$g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$$

Dans le cas d'une symétrie élevée, g est isotrope ($g_{xx}=g_{yy}=g_{zz}$). c'est le cas des symétries octaédrique, tétraédrique et sphérique parfaites. La raie observée est isotrope et symétrique.

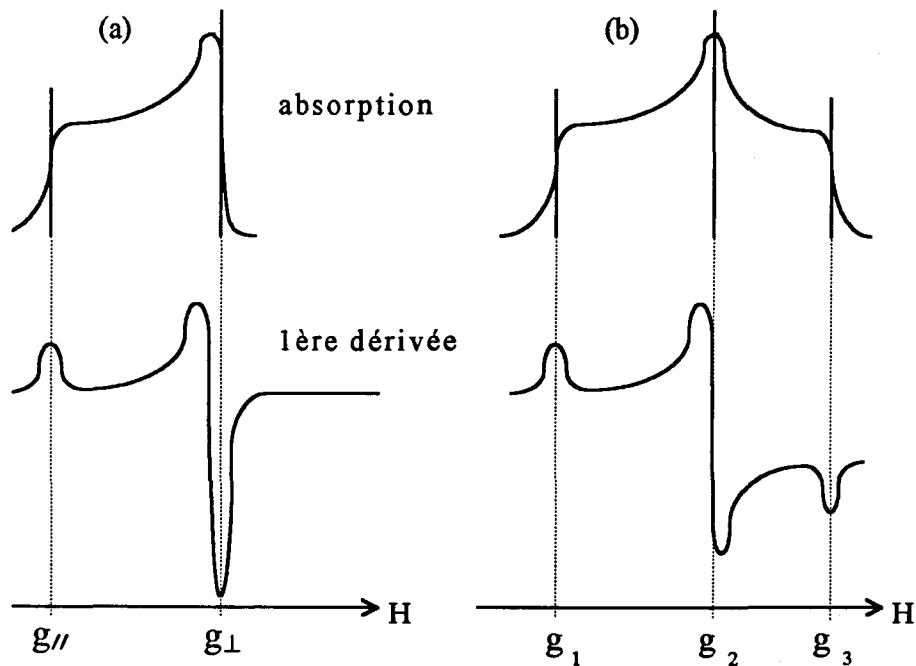


Figure I.4- Spectre d'absorption et sa première dérivée pour (a) une symétrie axiale et (b) une symétrie orthorhombique.

I.B- Théorie du champ cristallin:

L'ion paramagnétique est considéré comme purement soumis à des forces électrostatiques, et ses électrons non appariés vont être simplement décrits par les orbitales atomiques de l'ion paramagnétique. Il est alors nécessaire de considérer l'environnement de l'ion paramagnétique qui est caractérisé par l'existence d'éléments de symétrie. L'influence de cet environnement est réduite à l'évaluation de la forme du potentiel électrostatique produit par les atomes voisins, considérés comme des charges ponctuelles.

L'ion Cu^{2+} a une configuration électronique d^9 . Pour une symétrie sphérique, les cinq orbitales d ont la même énergie (dégénérescence d'ordre cinq). Lorsque l'ion est soumis à une symétrie axiale, les niveaux orbitaux sont répartis en deux sous-niveaux: e_g (x^2-y^2 et $3z^2$) doublement dégénéré et t_{2g} (xy , yz et xz) triplement dégénéré. La théorie du champ cristallin permet justement de connaître la nouvelle répartition de ces niveaux orbitaux et d'en déduire comme nous allons le voir par la suite les corrections à apporter au facteur g de l'électron libre pour obtenir les composantes du facteur g pour l'ion étudié dans un environnement donné. La question est de savoir lequel de ces deux niveaux possède la plus haute énergie. Dans le cas d'une symétrie octaédrique, ce sont les niveaux e_g qui possèdent les plus fortes interactions (figure I.5). La levée de dégénérescence des niveaux d dans une symétrie tétraédrique conduit à la situation inverse (figure I.6). De plus, selon la théorie de Jahn-Teller, dans toute orbitale dégénérée à l'état fondamental il y aura une distorsion (tétraгонаle ou trigonale) qui va conduire à nouveau à une levée de dégénérescence des niveaux e_g et t_{2g} chacun en deux sous-niveaux, sauf dans le cas des molécules linéaires et dans les systèmes possédant un doublet de Kramer. La méthode des perturbations va permettre le calcul des énergies des différents états excités qui consiste à considérer le champ cristallin comme une perturbation (le système non perturbé étant un ion libre non engagé dans une matrice), il faut cependant inclure le couplage spin-orbite et l'effet Zeeman comme des perturbations également. Ces calculs aboutissent à la forme suivante pour les termes du tenseur g:

$$g_{ij} = g_e \delta_{ij} - 2\lambda \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | L_i | n \rangle \langle n | L_j | 0 \rangle}{E_n - E_0}$$

où g_e est le facteur g pour l'électron libre, δ_{ij} est le symbole de Kronecker (1 pour $i = j$ et 0 pour $i \neq j$), λ est la constante de couplage spin-orbite qui peut être mesurée par spectroscopie d'absorption U.V., $|0\rangle$ et $|n\rangle$ représentent respectivement l'état fondamental et l'état excité d'énergies respectives E_0 et E_n , L_i ou L_j est le moment angulaire orbital dans la direction i ou j .

Cette formule n'est valable que lorsque $E_n - E_0 \gg \lambda$ et lorsque le niveau fondamental n'est pas dégénéré.

Pour un électron non apparié dans une orbitale d non dégénérée, la valeur de g (au premier ordre) suivant l'axe x , y ou z est donnée par l'expression:

$$g = g_e - \frac{n\lambda}{\Delta}$$

Δ est la séparation d'énergie entre l'orbitale contenant l'électron célibataire et l'orbitale avec laquelle a lieu le mélange par le couplage spin-orbite. $\Delta > 0$ si le mélange s'effectue entre une orbitale à moitié occupée et une orbitale vide et $\Delta < 0$ si ce mélange se fait entre une orbitale pleine et une autre à moitié occupée. Dans le cas des ions d^n , $\Delta < 0$. n est un nombre entier qui dépend de la nature des orbitales qui sont mélangées.

Finalement on arrive dans le cas d'un ion Cu^{2+} en symétrie octaédrique aux expressions de g qui sont répertoriées dans le tableau ci-dessous en fonction de la symétrie environnante de l'ion:

Symétrie	distorsion	g_{\perp}	$g_{//}$
Octaédrique	par élongation	$g_e + \frac{2\lambda}{\Delta_2}$, $\Delta_2 = E_{xz,yz} - E_{x^2-y^2}$	$g_e + \frac{8\lambda}{\Delta_1}$, $\Delta_1 = E_{xy} - E_{x^2-y^2}$
Octaédrique	par compression	$g_e + \frac{6\lambda}{\Delta}$, $\Delta = E_{xz,yz} - E_{z^2}$	g_e
Tétraédrique	par compression	$g_e + \frac{2\lambda}{\Delta_2}$, $\Delta_2 = E_{xy} - E_{xz,yz}$	$g_e + \frac{8\lambda}{\Delta_1}$, $\Delta_1 = E_{xy} - E_{x^2-y^2}$

En conclusion, pour un ion Cu^{2+} en symétrie octaédrique comprimée, on aura: $g_{\perp} > g_{//} \cong g_e$, et dans le cas d'un octaèdre étiré $g_{//} > g_{\perp} > g_e$. Pour la symétrie tétraédrique, on arrive également à $g_{//} > g_{\perp} > g_e$. Dans le cas de la géométrie tétraédrique, les constantes de couplage hyperfin sont beaucoup plus faibles.

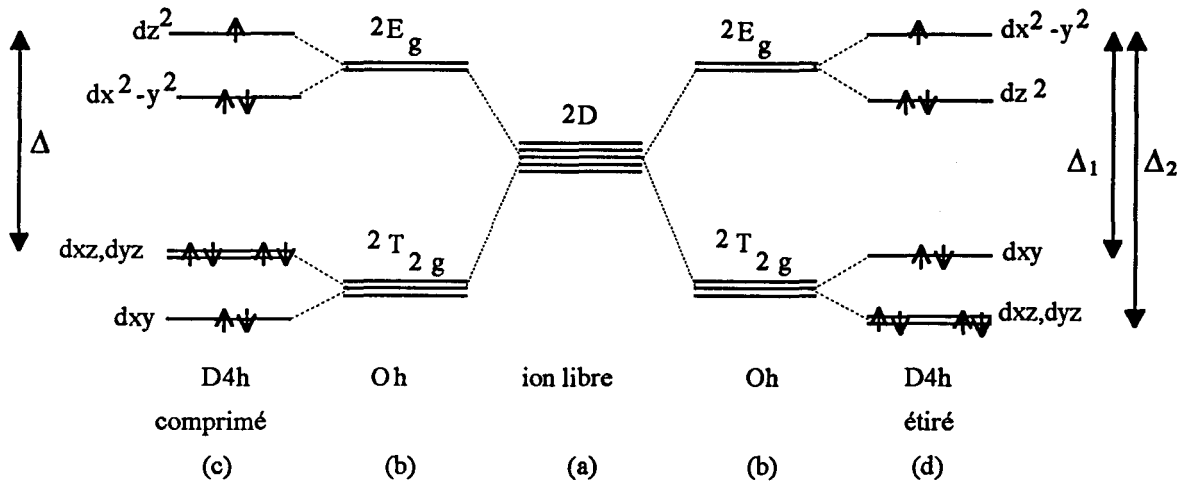


Figure I.5- Niveaux d'énergie électronique pour (a) un ion Cu^{2+} libre, (b) soumis à un champ cristallin octaédrique, (c) distordu tétraгонаlement avec compression et (d) avec étirement .

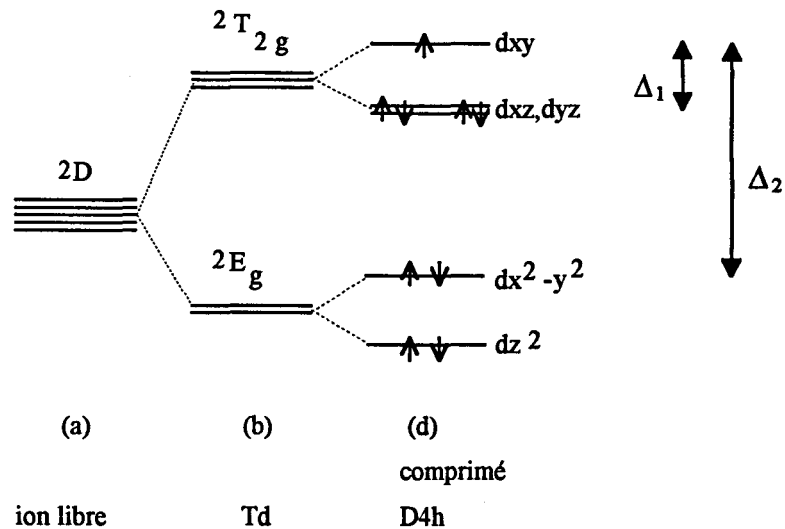


Figure I.6- Niveaux d'énergie électronique pour (a) un ion Cu^{2+} libre, (b) dans une géométrie tétraédrique comprimée.

I.C- Structure hyperfine:

Lorsque le spin nucléaire I du noyau est différent de zéro, il y a une interaction avec le l'électron célibataire, qui conduit à une structure hyperfine. Il se produit une levée de dégénérescence des niveaux Zeeman en $(2I+1)$ sous-niveaux. Dans le cas de l'ion Cu^{2+} où $I = \frac{3}{2}$, chaque niveau Zeeman est subdivisé en quatre sous-niveaux et sachant que les transitions permises en RPE sont $\Delta M_s = \pm 1$ et $\Delta M_I = 0$, on pourra observer quatre transitions équidistantes et de même intensité comme le montre la figure ci-dessous:

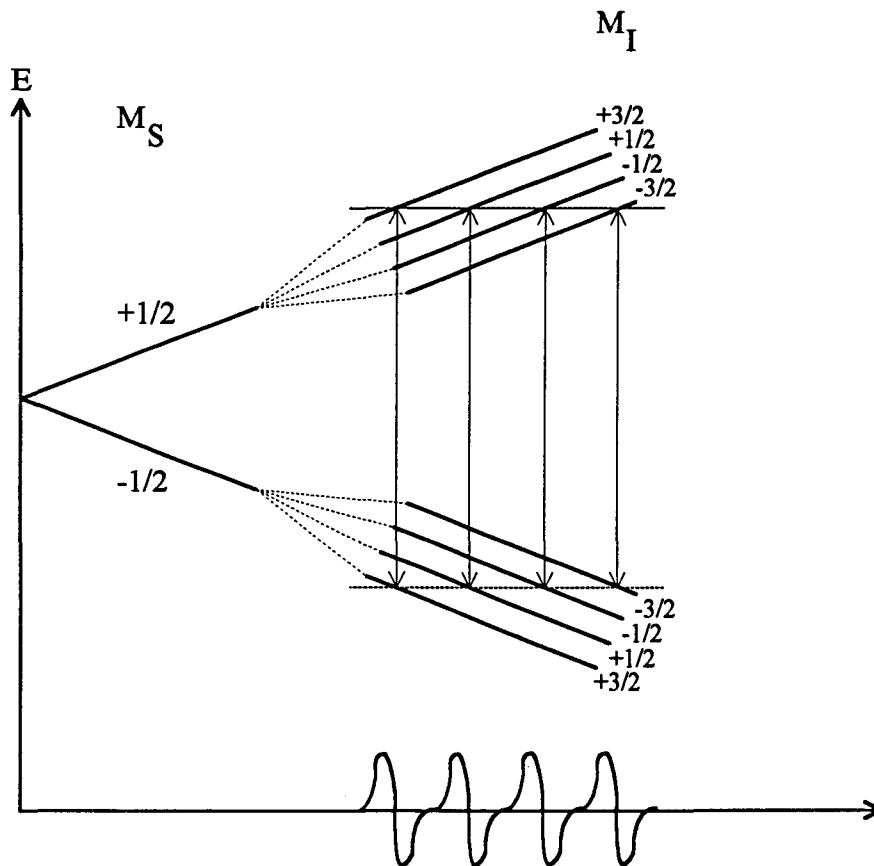


Figure I.7- Transitions RPE permises correspondant à une interaction hyperfine d'un électron avec un noyau de spin $I=3/2$ (cas d'une symétrie sphérique).

I.D- Observation de dimères en RPE

Lorsque deux ions paramagnétiques sont suffisamment proches, il se produit un couplage entre les deux électrons célibataires de chacun ayant deux spins $S=\frac{1}{2}$ qui conduit à deux états: un état triplet ($S=1$) et un état singulet ($S=0$). Enfin, sur la figure I.8 est donné un schéma des niveaux d'énergie de deux électrons couplés et les transitions possibles. Les transitions entre l'état singulet et l'état triplet sont interdites. La transition $\Delta M_S=2$ dans l'état triplet est également interdite, elle est cependant observée et c'est grâce à cette dernière que l'existence de dimères est confirmée.

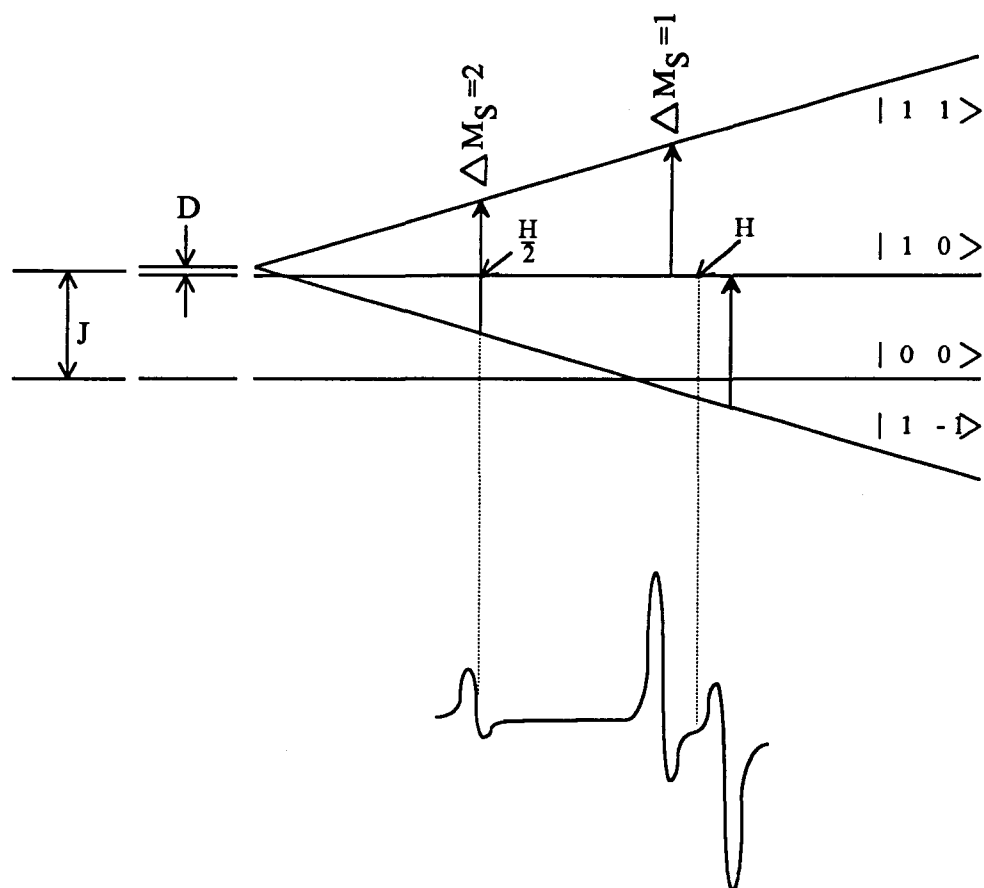


Figure I.8- Niveaux d'énergie pour deux électrons en interaction.

Le système peut alors être décrit par l'hamiltonien de spin total suivant:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + \underbrace{\vec{S} D \vec{S}}_{\text{interaction d'échange anisotrope}} + \underbrace{J \vec{S}_1 \vec{S}_2}_{\text{interaction d'échange isotrope}}$$

\vec{S} est le spin total, \vec{S}_1 et \vec{S}_2 sont les spins respectivement des ions 1 et 2. J est la constante d'interaction d'échange isotrope, elle représente également la séparation d'énergie entre l'état singulet et l'état triplet. J est négatif pour les interactions antiferromagnétiques, ce qui est le cas des ions Cu^{2+} , et positif dans le cas contraire. D est la constante d'interaction d'échange anisotrope, elle représente aussi la différence d'énergie entre l'état $M_s=+1$ et l'état $M_s=0$ de l'état triplet à champ magnétique nul. D comprend une partie pseudo-dipolaire et une autre purement dipolaire: $D = D_{\text{ex}} + D_{\text{dip}}$.

\mathcal{H}_1 et \mathcal{H}_2 sont les hamiltoniens de spin des ions 1 et 2, qui tiennent compte des interactions hyperfines:

$$\mathcal{H}_{i=1,2} = \sum_{j=x,y,z} (\beta g_j \vec{S}_{ij} \mathbf{H}_j + A_j \vec{S}_{ij} I_{ij})$$

où \mathbf{H}_j est le champ magnétique appliqué selon la direction j. A_i et I_{ij} sont respectivement la constante de couplage hyperfin et le spin nucléaire de l'ion i dans la direction j.

Dans le cas où la symétrie de chacun des ions formant le dimère est axiale, l'hamiltonien total s'écrit:

$$\mathcal{H} = g_{\parallel} \beta \mathbf{H}_z \vec{S}_z + g_{\perp} \beta (\mathbf{H}_x \vec{S}_x + \mathbf{H}_y \vec{S}_y) + A_{\parallel} \vec{S}_z (I_{1z} + I_{2z}) + A_{\perp} \left[\vec{S}_x (I_{1x} + I_{2x}) + \vec{S}_y (I_{1y} + I_{2y}) \right] + D \left[\vec{S}_z^2 - \frac{1}{3} \vec{S} (\vec{S} + 1) \right] + E (\vec{S}_x^2 - \vec{S}_y^2) + J \vec{S}_1 \vec{S}_2$$

Sur la figure I.9, est donné un exemple de spectre calculé d'un système contenant deux électrons couplés et présentant une symétrie orthorhombique de l'interaction dipolaire et illustrant l'effet de cette anisotropie sur le spectre obtenu.

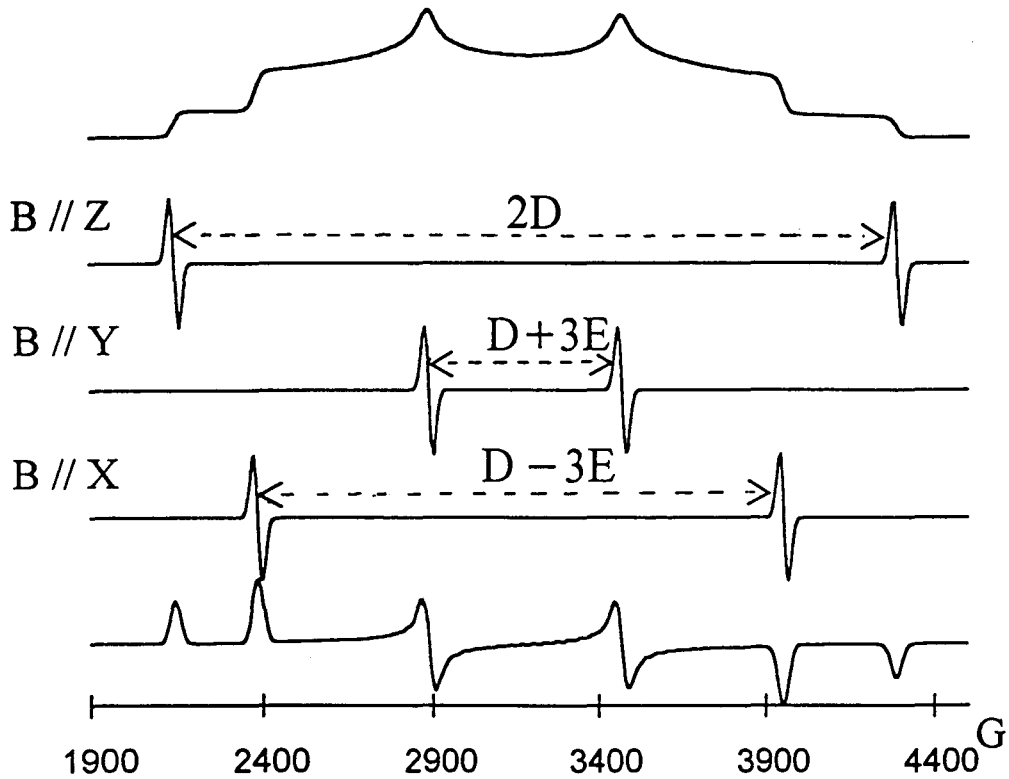


Figure I.9- Spectre de l'état triplet du naphthalène polyorienté (transition $\Delta M_S=1$ calculé avec $D=1074$ G et $E=-164$ G).

Dans le cas d'une où la symétrie du dimère est axiale, $E=0$.

D_{ex} et D_{dip} sont alors définis par:

$$D_{ex} = -\frac{1}{8} J \left[\frac{1}{4} (g_{//} - 2)^2 - (g_{\perp} - 2)^2 \right] \text{ et } D_{dip} = -\left(g_{//}^2 + \frac{1}{2} g_{\perp}^2 \right) \frac{\beta^2}{r^3}$$

Dans le cas où $J < 0$, $D_{ex} > 0$. D_{dip} est toujours négatif. On peut déterminer expérimentalement D , d'après les relations:

$$d_{//} = \frac{2D}{g_{//}\beta} \text{ et } d_{\perp} = \frac{D}{g_{\perp}\beta}$$

où $d_{//}$ et d_{\perp} sont respectivement les séparations des composantes perpendiculaires et parallèles entre les deux transitions $\Delta M_S=1$.

La distance interionique dans une paire d'ions peut être calculée à partir du rapport des intensités de la transition interdite $\Delta M_S=2$ et de la transition permise $\Delta M_S=1$ et de la relation:

$$\frac{I(\Delta M_S=2)}{I(\Delta M_S=1)} = \frac{A}{r^6}$$

où r est la distance interionique en Å , A est une constante qui dépend des valeurs de g des deux ions et de la fréquence ν (en GHz) du spectromètre:

$$A=(19,5+10,9\Delta g)\left(\frac{\nu}{\nu_0}\right)^2 \text{ avec } \Delta g=|g_{\max} - g_{\min}|$$

où g_{\max} et g_{\min} sont respectivement $g_{//}$ et g_{\perp} dans le cas d'une symétrie axiale.

BIBLIOGRAPHIE:

Principes RPE:

- (1) M.CHE, J.VEDRINE, C.NACCACHE, dans "Le facteur g de l'électron", J. de Chimie Physique **66**, 579 (1969).
- (2) A.ABRAGAM, B.BLEANEY, dans "Electron Paramagnetic Resonance Of Transitions Ions", Clarendon, Oxford, (1970).
- (3) J.C.VEDRINE, dans "General Theory and Experimental Aspects of Electron Spin Resonance", J.W.STUCKI, W.L.BANWART (Eds), 331 (1980).
- (4) M.CHE, Y.BEN TAARIT, Adv. in Colloid and Inter. Sci. **23**, 179 (1985).
- (5) J.R.PILBROW, dans "*Transition Ions Electron Paramagnetic Resonance*", Oxford Science Publication, (1990).

RPE de dimères:

- (6) P.ERDOS, J. Phys. Solids **27**, 1705 (1966).
- (7) T.D.SMITH, J.R.PILBROW, Coord. Chem. Rev. **13**, 173 (1974).
- (8) S.S.EATON, K.M.MORE, B.M.SAWANT, G.R.EATON, J. Am. Chem. Soc. **105**, 6560 (1983).
- (9) S.S.EATON, G.R.EATON, C.K.CHANG, J. Am. Chem. Soc. **107**, 3177 (1985)
- (10) R.E.COFFMAN, A.PEZESHK, J. of Magnetic Resonance **70 (1)**, 21 (1986).
- (11) C.P.KEIJZERS, dans "Spin-Spin Interaction in Weakly Interacting Dimers", Electron Spin Resonance, The Chemical Society, Vol. **10B**, 1 (1987).

CHAPITRE II
Préparation des catalyseurs CuCeO

II.A- Préparation des catalyseurs par coprécipitation:

Les solides ont été préparés par coprécipitation des hydroxydes en versant goutte à goutte dans une solution de soude concentrée et chauffée à 65°C, les nitrates de cuivre et de cérium, de concentrations et proportions choisies pour obtenir le rapport atomique Cu/Ce désiré. Le précipité obtenu est lavé trois fois à l'eau distillée chaude, puis filtré sur Buchner. Il est ensuite séché dans une étuve à 80°C pendant 16 h. Les différents rapports Cu/Ce préparés sont: $5 \cdot 10^{-3}$; 10^{-2} ; 0,1; 0,2; 0,5; 1; 2; 3 et 5. Les produits utilisés sont des produits R.P. Prolabo.

Auparavant, des échantillons de rapport Cu/Ce=0,2 ont été préparés par différentes méthodes dont les conditions sont décrites dans le tableau II.1.

méthode	agent précipitant	pH	température	mode de précipitation
1	NaOH 1N	8	25°C	NaOH versée dans le mélange
2	NaOH 1N	9	25°C	NaOH versée dans le mélange
3	NaOH 1N	10	25°C	NaOH versée dans le mélange
4	NaOH 1N	12-13	60-65°C	Mélange versé dans NaOH en excès
5	Triéthylamine (TEA) pure	10-11	25°C	T.E.A. versée dans le mélange

Tableau II.1- Différentes méthodes testées pour la préparation des oxydes mixtes CuCeO.

Cette étude a permis le choix de la méthode 4 pour la préparation de tous nos échantillons: en effet c'est celle qui semble être la meilleure pour les raisons suivantes:

- les courbes de précipitation de chacun des hydroxydes (figures II.1 et II.2) montrent que pour avoir une précipitation complète de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ aussi bien à température ambiante qu'à 65°C, il faut atteindre un pH de 10, alors que pour $\text{Ce}(\text{OH})_3$, il faut se placer à un pH de 12 à température ambiante et à un pH de 11 à 65°C. D'où l'idée de faire les préparations à 65°C, les courbes de précipitation de chacun des hydroxydes sont rapprochées et ainsi à pH 11 on est plus sûr de précipiter complètement les deux hydroxydes.

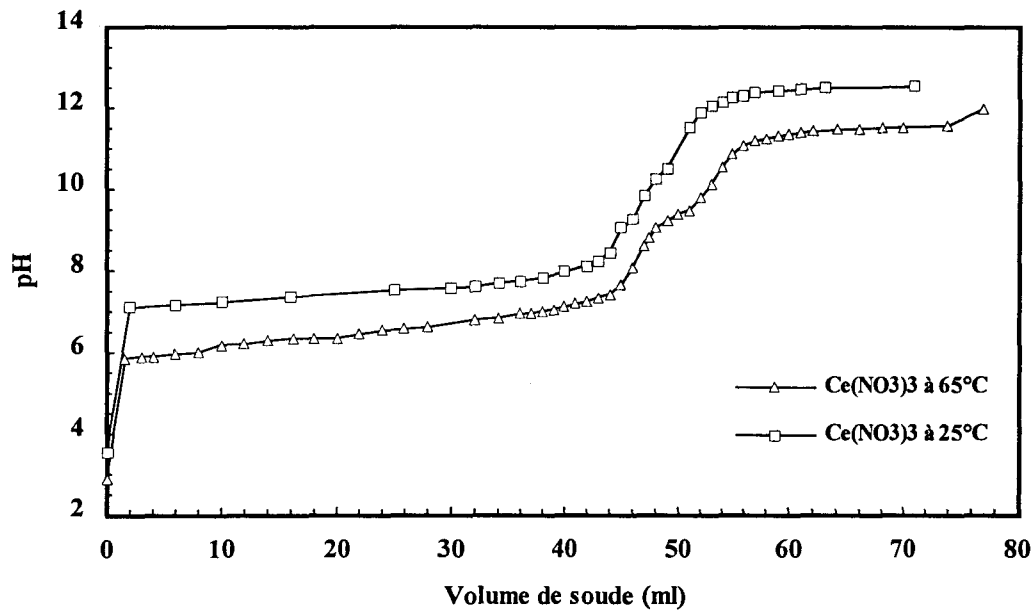


Figure II.1- Courbes de titrage des nitrates de cérium (III) à 25°C et 65°C.

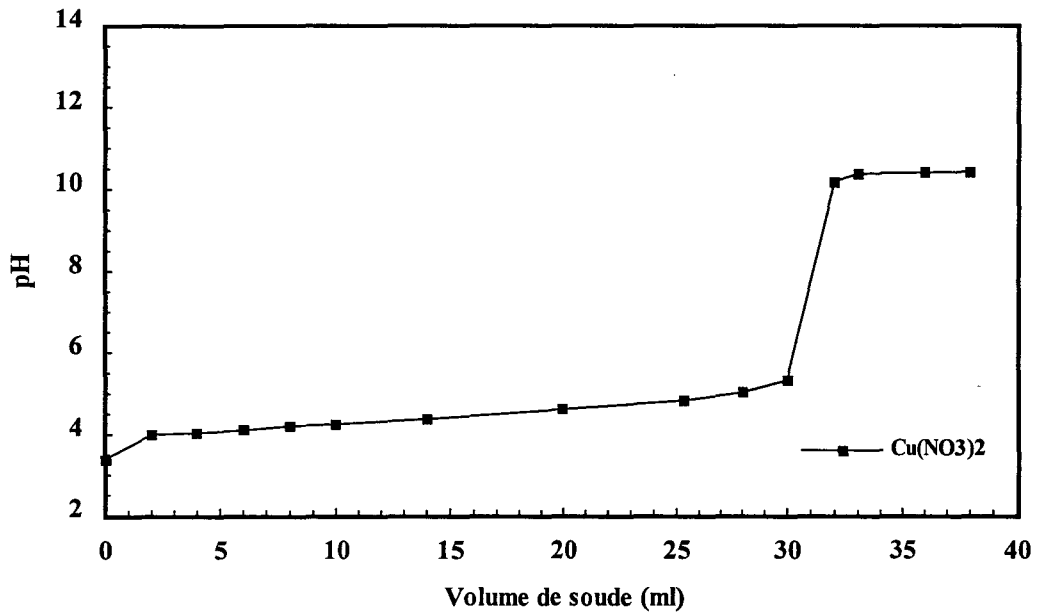


Figure II.2- Courbe de titrage des nitrates de cuivre (II) à 25°C.

- de plus, si le mélange de nitrates est versé dans de la soude en excès, les deux hydroxydes précipitent en même temps, les solides ainsi obtenus auront une structure plus homogène.

Tous les solides préparés ont été ensuite analysés par le CNRS, pour déterminer les compositions en cuivre, cérium et sodium réellement. Ces résultats sont répertoriés dans le tableau II.2.

Rapport Cu/Ce escompté	Rapport Cu/Ce obtenu	Teneur en sodium (Na/Ce)
5.10^{-3}	$3,7.10^{-3}$	0,02
0,01	$0,96.10^{-2}$	0,02
0,1	0,11	0,03
0,2	0,21	0,03
0,5	0,51	<0,001
1	1,13	0,05
2	2,50	0,00
3	3,02	0,66
5	5,00	0,79

Tableau II.2- Composition des solides préparés.

L'utilisation de soude en excès a cependant un inconvénient qui va se révéler à la suite de notre travail: malgré plusieurs lavages à l'eau chaude de nos échantillons, il reste relativement beaucoup de sodium dans nos solides.

Parallèlement à notre étude présentée dans ce travail sur les oxydes mixtes de cuivre et de cérium, ces solides ont été étudiés par Carole Lamonier-Dulongpont dans le cadre de sa thèse (1), par les techniques de diffraction de rayons X (DRX) et de thermogravimétrie, dont nous donnons dans les paragraphes II.B et II.C un résumé des principales conclusions.

II.B- Diffraction des rayons X (1):

II.B.1- Etude à l'état séché:

Les spectres DRX d'échantillons de référence ne contenant que du cérium (CeR) ou que du cuivre (CuR) ont montré que dès le séchage, le solide CeR est sous forme de CeO_2 de type cubique et que CuR est sous forme de CuO.

L'étude des oxydes mixtes CuCeO à l'état séché a révélé deux catégories de catalyseurs:

-ceux de faibles teneurs en cuivre ($\text{Cu/Ce} \leq 0,5$), pour lesquels une seule phase correspondant à l'oxyde de cérium a été observée. Dans ce cas, une insertion du cuivre dans la maille de la cérine (le cuivre ayant un rayon ionique plus faible peut remplacer le cérium) a été supposée.

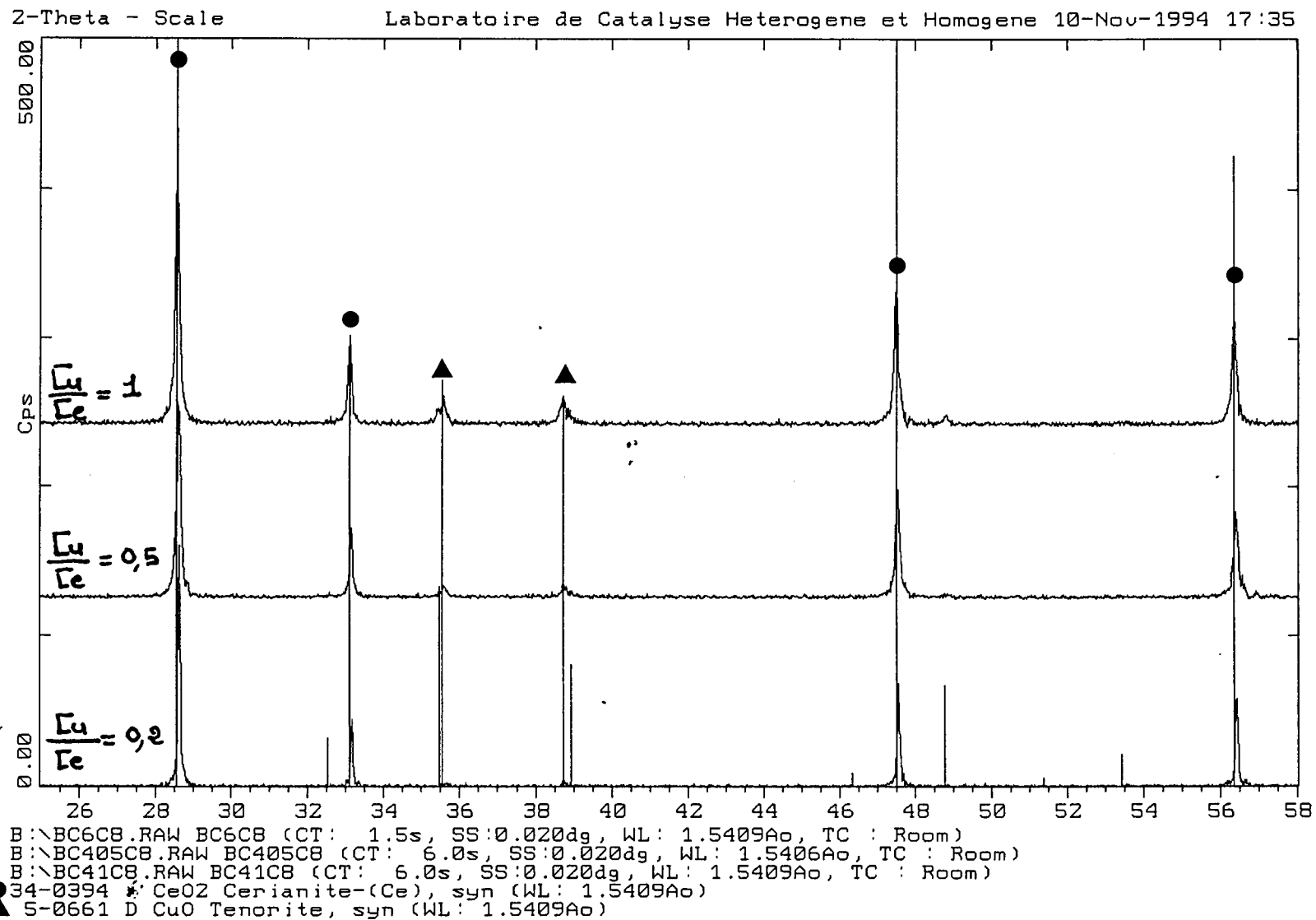
-ceux dont les rapports Cu/Ce sont plus importants. Dans ce cas deux phases ont été détectées: une phase CeO_2 et une autre CuO, dont l'apparition faible commence pour le rapport 0,5.

II.B.2- Etude à l'état calciné:

Deux échantillons de rapports Cu/Ce=0,5 et 1 ont été étudiés en fonction de la température de calcination (figure II.3).

Dans le cas du rapport 0,5 c'est essentiellement une phase de type CeO_2 qui a été observée et dont les raies s'affinent pour des températures supérieures à 550°C , ce qui montre une cristallisation régulière du solide. De faibles raies correspondant au CuO ont cependant également été observées, mais ces raies n'évoluent pas avec la température.

Figure II.3- Spectres DRX des échantillons CuCeO (Cu/Ce=0,2; 0,5 et 1) calcinés à 800°C.



Pour le rapport 1, en plus de la phase CeO_2 dont la cristallisation s'améliore au dessus de 450°C , deux phases relatives au cuivre ont été observées: l'une correspond au CuO dont la cristallisation augmente jusqu'à 800°C , et l'autre qui disparaît à 350°C , a été attribuée à l'hydroxy-nitrate de cuivre.

D'autres rapports atomiques ont été étudiés aux températures de calcination: 400, 700 et 800°C (figure II.3). Cette étude a conduit aux conclusions suivantes:

-pour les rapports inférieurs à 0,5, une seule phase CeO_2 est observée, avec un début d'apparition de la phase CuO pour le rapport 0,5.

-pour les rapports supérieurs à 0,5, deux phases CeO_2 et CuO sont détectées.

-du fait de l'augmentation du bruit de fond, de l'élargissement et du déplacement des raies, il a été conclu que le cuivre s'insère dans la phase CeO_2 de façon croissante avec la teneur en cuivre, et ce jusqu'au rapport 1.

II.B.3- Etude à l'état réduit:

La diffraction de rayons X de l'échantillon CuR à l'état réduit, montre que la phase CuO disparaît entre 150 et 250°C . Cette disparition est expliquée par la réduction de CuO en Cu^0 .

Pour le solide CeR , uniquement une phase CeO_2 est observée quelle que soit la température de réduction et un affinement des raies de CeO_2 a été observé. Cependant, un déplacement des raies de la cérine a été obtenu et a été décomposé en plusieurs zones en fonction de la température de réduction. Autour de 460°C , ce phénomène a été attribué à une expansion de maille alors qu'à 590°C , il a été expliqué par un changement de phase dont la structure de type fluorine serait intermédiaire entre celle de CeO_2 et celle de $\text{CeH}_{2,53}$ et qui proviendrait de la réduction de la cérine.

Dans le cas des oxydes CuCeO de rapport $\text{Cu/Ce}=0,2$ comme pour CeO_2 , il n'y a pas de formation de Ce_2O_3 , et lorsque la température de réduction est aux alentours de 450 à 600°C, deux phases de type cérine sont observées. Pour les rapports supérieurs à 0,5 la réduction de CuO s'effectue entre 150 et 200°C et un changement de phase est obtenu à 600°C qui est surtout net pour le rapport 0,5. Les deux vagues de déplacements des raies de cérine de 100 à 400°C, puis de 550 à 600°C sont semblables pour les rapports 0,5; 1 et 2 et sont très importantes (figure II.4). De plus, pour les rapports 1 et 2, la première vague est décomposée en deux parties, l'une centrée à 150°C et l'autre à 300°C. Dans la cas du rapport 0,2 (figure II.5); la première vague est beaucoup plus faible et se décompose également en deux parties centrées respectivement à 150 et 400°C.

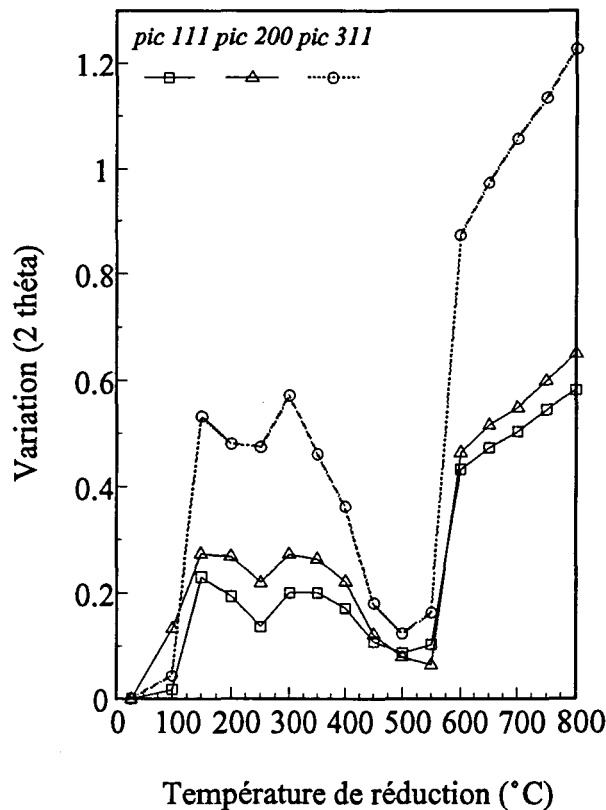


Figure II.4- Déplacement des raies de CeO_2 pour un échantillon CuCeO ($\text{Cu/Ce}=1$) calciné à 400°C en fonction de la température de réduction.

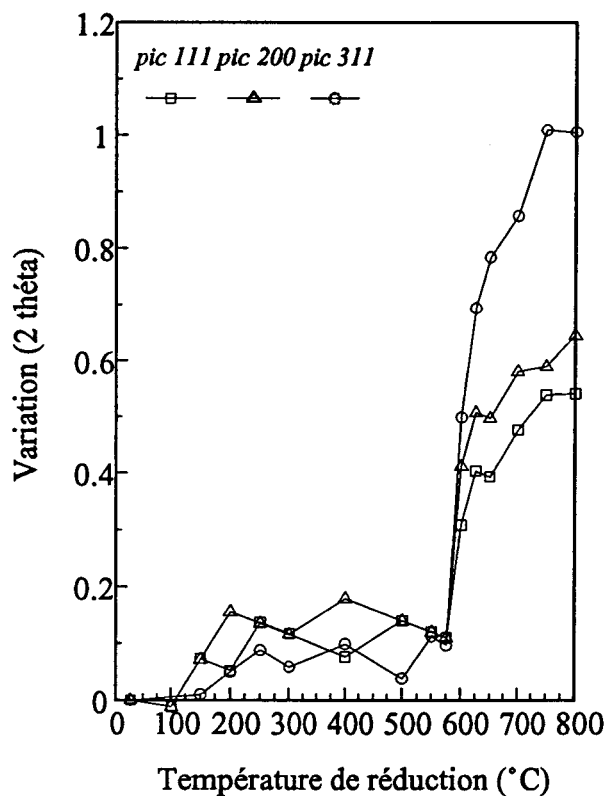


Figure II.5- Déplacement des raies de CeO_2 , pour un échantillon CuCeO ($\text{Cu}/\text{Ce}=0,2$) calciné à 400°C en fonction de la température de réduction.

II.C- Thermogravimétrie (1):

II.C.1- Etat calciné:

Dans un premier temps, les pertes de masses des échantillons de référence (CeR) et (CuR) ont été suivies en fonction de la température de calcination (figure II.6). Ces pertes de masses relativement faibles du fait de la transformation des hydroxydes en oxydes dès le séchage démontrée par DRX, ont été attribuées essentiellement aux pertes d'eau d'hydratation ou de cristallisation. Un pseudo-palier a été observé de 500 à 680°C et un palier de 680 à 800°C dans le cas de l'échantillon CeR , par contre dans le cas de CuR , aucun palier n'a été observé.

Quatre échantillons de rapports atomiques Cu/Ce: 0,2; 0,5; 1 et 2 ont également été étudiés (figure II.7). Un pseudo-palier a été enregistré au dessus de 450°C. Dans le cas des faibles rapports Cu/Ce (0,2 et 0,5), les thermogrammes ont été assimilés à celui de CeR, indiquant qu'il existe uniquement une phase CeO₂. Par contre dans la cas du rapport 2, l'allure de la courbe de perte de masse en fonction de la température a été rapprochée à celle du thermogramme de CuR et donc CuO. L'allure du thermogramme pour Cu/Ce=1 est un peu différente des autres, certainement du fait de la coexistence des deux phases CeO₂ et CuO.

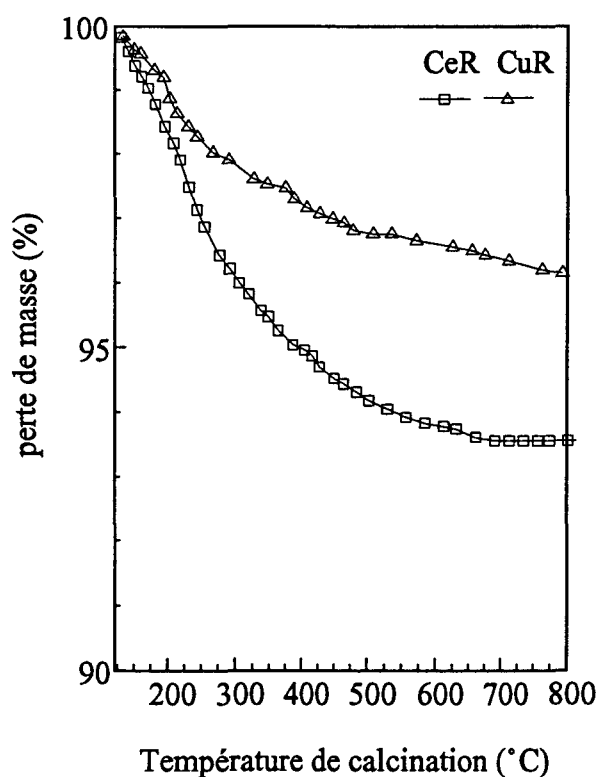


Figure II.6- Thermogrammes des échantillons de référence CuR et CeR.

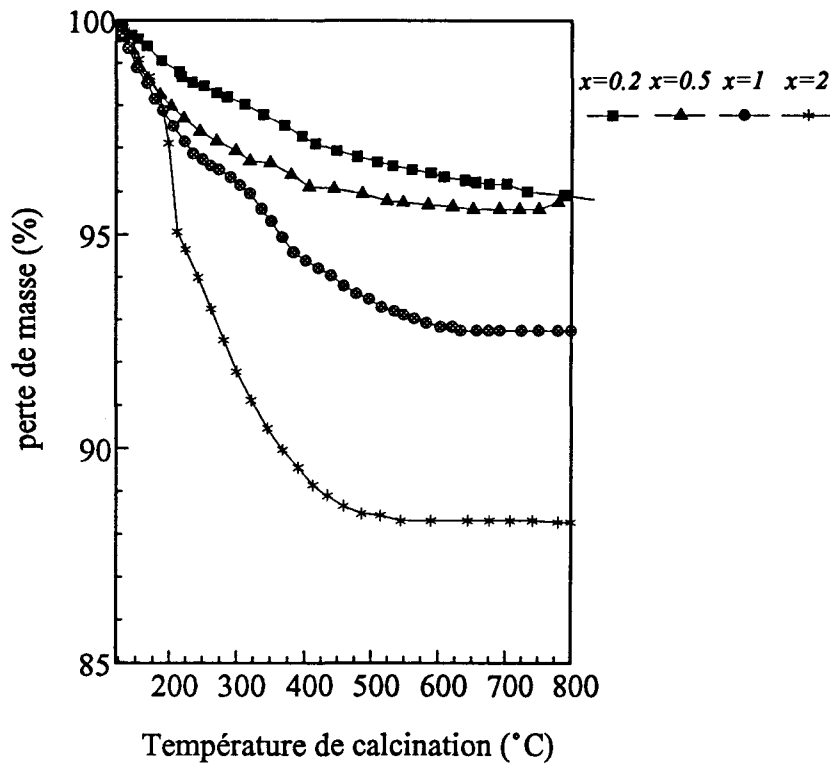


Figure II.7- Thermogrammes des échantillons CuCeO.

II.C.2- Etat réduit:

L'évolution de la masse en fonction de la température de réduction pour l'échantillon de référence CuR calciné à 400°C a montré que:

-à 160°C, une faible perte de masse est observée et a été attribuée à la déshydratation du solide.

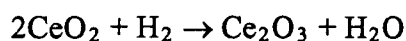
-de 160 à 220°C, une perte importante de masse est enregistrée. Cette dernière correspondrait à la réduction du CuO.

-à 220°C, le palier est atteint.

Pour le solide CeR, la courbe de perte de masse en fonction de la température de réduction se décompose en cinq zones. Autour de 180°C, la perte de masse a été expliquée par

un départ d'eau physisorbée. Un accident autour de 460°C est enregistré et a été corrélé à l'expansion de la maille observée en DRX et qui pourrait être dû à une perte d'ions O²⁻ (création de lacunes) accompagnée, soit de la réduction des ions Ce⁴⁺ en ions Ce³⁺, soit de l'incorporation d'hydrogène et à la formation d'une espèce oxhydrure CeO_xH_y. Enfin à 590°C, une rupture de pente est enregistrée, température à laquelle en DRX un changement de phase a été observé. Cependant la perte de masse ne permettrait pas de conclure à une extraction totale de l'oxygène. Jusqu'à une température de 900 °C, la perte de masse est continue.

De plus, la perte de masse totale ne peut s'expliquer par la réduction de Ce⁴⁺ en Ce³⁺ selon la réaction:



Pour les échantillons CuCeO de rapports atomiques Cu/Ce: 0,2 et 0,5; une première perte de masse est obtenue autour de 120°C et par comparaison au thermogramme de CuR et par corrélation à l'étude DRX, a été attribuée à la réduction des espèces cuivre(II). Les autres domaines de perte de masse ont la même allure que dans le cas de CeR. Pour les rapports Cu/Ce: 1 et 2, pour lesquels les thermogrammes obtenus ont la même allure, la zone de réduction de l'espèce cuivre se situerait de 120 à 200°C, par contre la rupture de pente à 600°C est moins nette du fait de l'augmentation de la teneur en cuivre.

Enfin, il a été conclu d'après les études en DRX et thermogravimétrie que les déplacements des pics de cérine ont un lien avec la réduction des espèces cuivre et avec leur degré d'incorporation dans la cérine. La solution solide aurait donc une influence sur le stockage de l'hydrogène, ce qui a pour effet l'expansion de la maille de cérine, cette expansion étant avancée lors de l'ajout du cuivre.

II.D- Aires spécifiques:

Les aires spécifiques ont été déterminées à l'aide d'un appareil QUANTASORB Junior (Ankersmit), par la méthode BET qui consiste à mesurer la quantité d'un gaz inerte physisorbé par une monocouche de la surface du solide.

Dans le tableau II.3 sont répertoriés les valeurs des aires spécifiques obtenues pour les échantillons CuCeO calcinés à 400°C en fonction de la teneur en cuivre. On s'aperçoit alors que l'ajout du cuivre en faible quantité (jusqu'à 0,1) a pour effet d'augmenter l'aire spécifique. Cette dernière se stabilise autour de 100 m²/g (sauf pour le rapport 0,2) avant de commencer à diminuer à partir du rapport 2 et chuter pour le rapport 3.

Rapport atomique Cu/Ce	CeR	5.10 ⁻³	10 ⁻²	0,1	0,2	0,5	1	2	3	CuR
Aire spécifique (m ² /g)	97	130	124	114	80	100	105	87	28	8

Tableau II.3- Aires spécifiques des échantillons CuCeO calcinés à 400°C en fonction du rapport atomique Cu/Ce.

Dans le tableau II.4. sont données les aires spécifiques de quatre échantillons calcinés à différentes températures. On constate alors que l'aire spécifique diminue fortement lorsque la température augmente.

Deux paramètres ont donc pour effet de faire diminuer l'aire spécifique: les fortes teneurs en cuivre sûrement par la formation de CuO et la température de calcination, également à cause de la formation de CuO, mais aussi par la meilleure cristallisation obtenue en augmentant la température de traitement. Notons que la présence importante de sodium a certainement pour effet aussi de faire baisser l'aire spécifique, surtout que cet élément a tendance à migrer vers la surface lorsqu'on augmente la température.

Température de calcination (°C)		25	400	600	700	800
Aire spécifique (m ² /g)	Cu/Ce					
	10 ⁻²	147	124	78	57	14
	0,1	147	114	86	27	14
	0,2	80	80	45	12	1
	1	144	105	37	(45)	3

Tableau II.4- Influence de la température de calcination sur l'aire spécifique des échantillons CuCeO.

L'aire spécifique d'un échantillon CuCeO de rapport Cu/Ce=0,5 calciné à 400°C et réduit à 300°C a également été mesurée (1). Cette dernière est de l'ordre de 118 m²/g. On s'aperçoit alors que la réduction n'affecte pas énormément l'aire spécifique, étant donné que celle obtenue pour l'échantillon uniquement calciné est de 100 m²/g.

II.E- Caractérisation par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (SPX):

Les spectres SPX des échantillons CuCeO ont été enregistrés sur un spectromètre Leybold Heraeus. La source de RX utilisée est la raie K_α de l'aluminium (1486,6 eV). Le calcul de l'énergie se fait par rapport à celle d'un élément de référence: C_{1s} à 285 eV. L'échantillon est broyé et pressé sur une lame d'or. L'échantillon est recalciné "in situ" avant la prise de spectre à la même température à laquelle le solide a été préalablement calciné. L'enregistrement du spectre se fait à température ambiante après évacuation sous vide à 10⁻⁸ Torr.

La composition atomique relative de la surface a été calculée à partir de la relation:

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{n_A}{n_B} \times \frac{\sigma_A}{\sigma_B} \times \frac{E_c^A}{E_c^B}$$

I est l'intensité d'une raie d'un élément donné, le rapport $\frac{n_A}{n_B}$ donne le rapport atomique des deux espèces, σ est la section de capture dont la valeur est donnée dans les tables de Scofield (2) et E_c est l'énergie cinétique correspondant à chaque transition.

Le spectre SPX dû au cérium est formé de deux parties, la première relative au Ce_{3d}, elle-même décomposée en deux sous-niveaux: 3d_{3/2} et 3d_{5/2}; l'autre est relative au Ce_{4d} plus complexe et pour laquelle il existe encore beaucoup de controverses (3-22).

Les spectres SPX de l'oxygène (O_{1s}) peuvent également apporter des informations supplémentaires. Ainsi, en fonction de l'énergie de liaison on peut dire s'il s'agit de groupements OH⁻ (531,5 eV), d'oxygène du réseau O²⁻ (530 eV) ou de molécules d'eau (534

eV). Par exemple, pour la cérine calcinée, le photopic de l'oxygène se situe à 529,7 eV et est attribué à l'espèce oxyde caractéristique de CeO_2 (4,6,21,23).

En ce qui concerne l'élément cuivre, les raies observables sont $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$ (pour une profondeur d'analyse de 10 à 20 Å), Cu_{3p} (jusqu'à 50 Å) et Cu_{LMM} (raie Auger). Dans le cas des espèces Cu^+ ou Cu^0 , la différenciation est difficile au niveau des raies SPX (932.6-933.1 eV). Par contre la raie Auger apparaît pour l'espèce Cu^+ à une énergie plus faible (916.2-916.6 eV) que pour le Cu^0 (918.6-918.8 eV). L'espèce Cu^{2+} quant à elle se différencie par la présence d'un pic supplémentaire (pic satellite) à plus basse énergie que le pic principal (933-933.8 dans CuO et 935.2 eV dans $\text{Cu}(\text{OH})_2$) (24-31). Le rapport de l'intensité du pic satellite par celle du pic principal renseigne sur le type de symétrie de l'ion, ainsi ce rapport est de l'ordre de 0,55 pour un ion Cu^{2+} en site octaédrique, et de l'ordre de 0,85 pour une symétrie tétraédrique (32-34).

Sur les figures II.8 à II.11 sont présentés respectivement les spectres SPX des raies O_{1s} , Ce_{3d} , $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$ et la raie Auger Cu_{LMM} obtenus pour un échantillon CuCeO ($\text{Cu}/\text{Ce}=1$) calciné à 400°C, sur lesquels on a reporté les positions des différentes raies. Les spectres de cet échantillon calciné à 600, 700 et 800°C ont également été enregistrés, ainsi que ceux des échantillons de rapports atomiques: 0,01, 0,2, 0,5 et 3, et présentent les mêmes caractéristiques (positions et allures des raies) que celles des spectres présentés. Dans le tableau II.5 sont données les compositions atomiques relatives des surfaces de chacun des échantillons, en fonction de leur teneur réelle (d'après analyse C.N.R.S.) et de la zone spectrale considérée.

La position du photopic O_{1s} (529.8 eV) et l'absence d'épaule pour cette raie, montrent qu'il s'agit d'oxygène du réseau de la cérine sous forme O^{2-} . Le spectre du signal Ce_{3d} quant à lui est similaire à celui de la cérine, il est donc attribué à des ions Ce^{4+} du réseau de la cérine. Concernant le cuivre, les caractéristiques des raies observées ($\text{El}(\text{pp})=934.4$ eV et $\text{Ec}(\text{Auger})=917$ eV) sont légèrement différentes de celles de CuO , mais très différentes de celles de $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

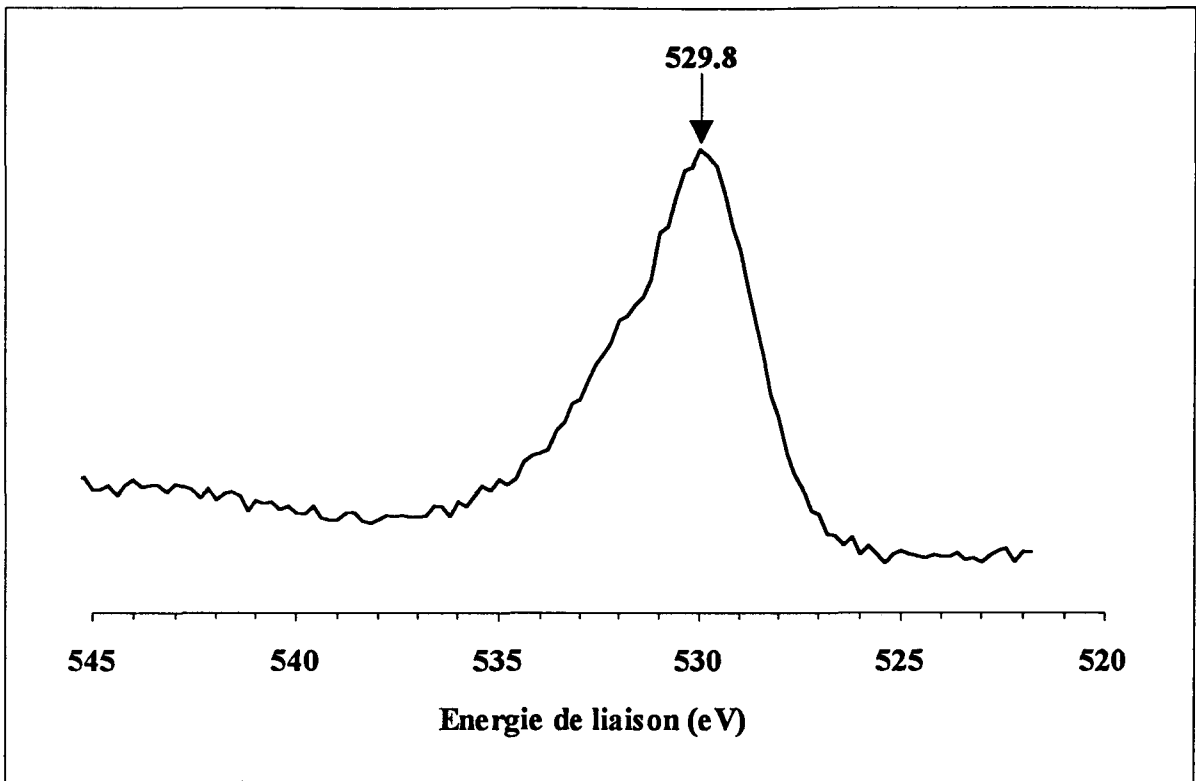


Figure II.8- Spectre SPX de l'oxygène (O_{1s}) obtenu pour un échantillon $CuCeO$ ($Cu/Ce=1$) calciné à $400^{\circ}C$.

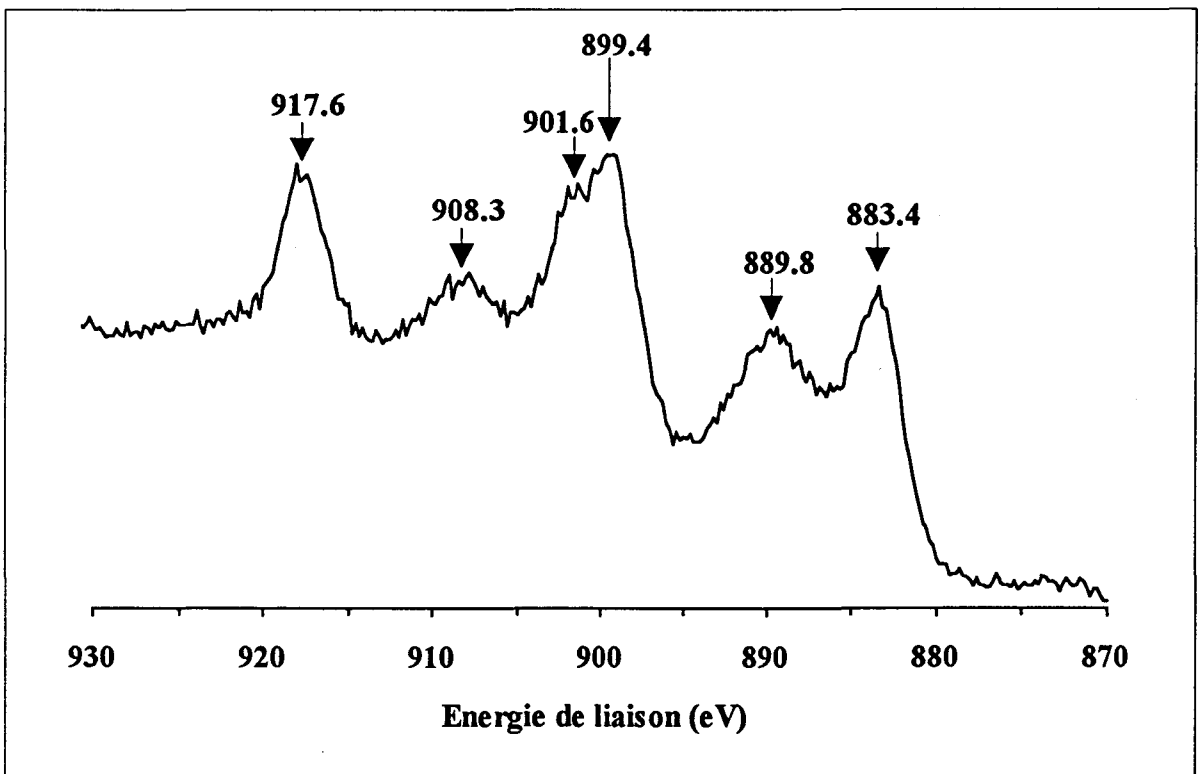


Figure II.9- Spectre SPX du cérium (Ce_{3d}) obtenu pour un échantillon $CuCeO$ ($Cu/Ce=1$) calciné à $400^{\circ}C$.

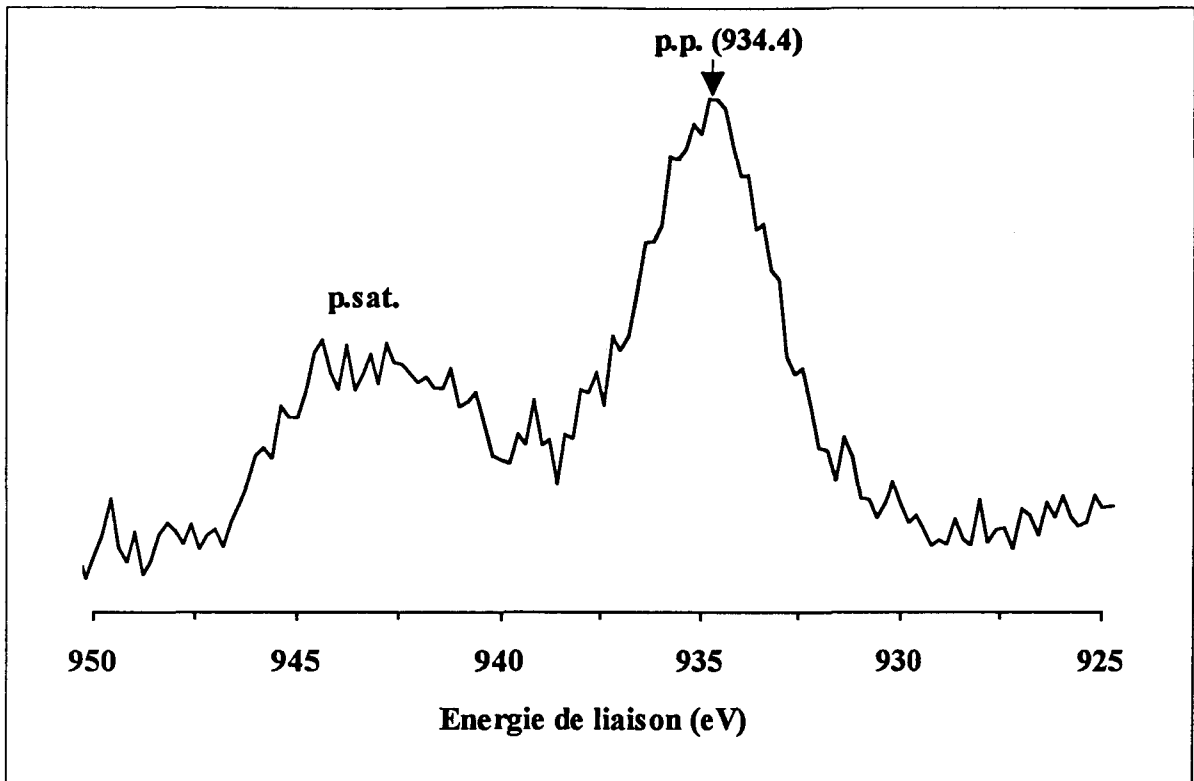


Figure II.10- Spectre SPX du cuivre ($\text{Cu}_{2p_{3/2}}$) obtenu pour un échantillon CuCeO ($\text{Cu/Ce}=1$) calciné à 400°C .

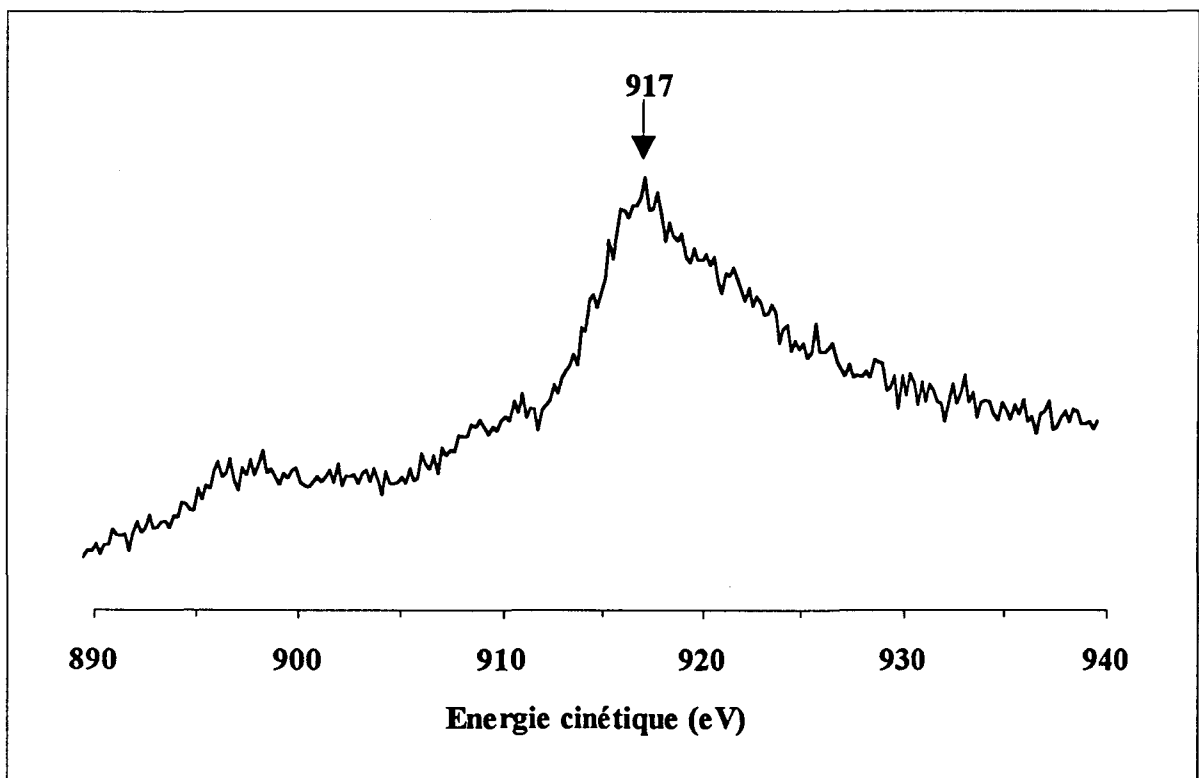


Figure II.11- Raie Auger du cuivre (Cu_{LMM}) obtenu pour un échantillon CuCeO ($\text{Cu/Ce}=1$) calciné à 400°C .

Cu/Ce réel	Température de calcination	$\frac{nCu_{2p3/2}}{nCe_{3d}}$	$\frac{nCu_{3p}}{nCe_{4d}}$	$\frac{nCe_{3d}}{nCe_{4d}}$	$\frac{nCu_{2p3/2}}{nCu_{3p}}$	$\frac{nO_{1s}}{nCe_{3d}}$	$\frac{nNa_{1s}}{nCe_{3d}}$	$\frac{I(sat)}{I(pp)}$
(CeO ₂)	300°C	–	–	0,98	–	1,68	–	–
0,01	700°C	0,05	0,01	0,97	–	1,47	0,11	–
0,21	700°C	0,21	0,07	0,88	2,68	1,97	0,47	0,55
0,51	700°C	0,47	0,24	0,96	1,78	–	–	0,47
1,13	400°C	0,51	0,30	0,92	1,55	2,19	0,07	0,69
	600°C	0,42	0,22	0,90	1,74	2,02	0,22	0,60
	700°C	0,64	0,36	0,89	1,57	2,25	0,17	0,51
	800°C	0,72	0,42	0,86	1,46	2,86	0,79	0,64
3,02	700°C	1,91	1,13	0,80	1,35	3,55	0,13	0,58

Tableau II.5 Compositions atomiques relatives des surfaces des catalyseurs CuCeO.

Si on examine le tableau II.5, plusieurs remarques importantes apparaissent:

-le rapport $\frac{nCu_{2p3/2}}{nCe_{3d}}$, qui donne la composition de l'extrême surface en cuivre par rapport au cérium, augmente légèrement lorsque la température de calcination passe de 400 à 800°C pour l'échantillon CuCeO de rapport Cu/Ce=1. Ceci indique qu'il y a une migration du cuivre de la masse à la surface du solide au cours de la calcination. Cette composition est environ la même que la teneur réelle pour les faibles rapports Cu/Ce (0,01 et 0,2), mais à partir du rapport 0,5 elle s'affaiblit par rapport à celle de la masse et cet affaiblissement augmente d'avantage avec le rapport. Ainsi pour les rapports supérieurs à 0,5 les compositions en cuivre à la surface sont toujours beaucoup plus faibles que les teneurs réelles des solides.

-les mêmes évolutions sont observées pour le rapport $\frac{nCu_{3p}}{nCe_{4d}}$, qui donne la composition pour une couche d'analyse plus profonde. On remarque cependant que cette composition est plus faible dans tous les cas que la composition précédente. Ce qui montre que pour les premières couches analysées, la teneur en cuivre diminue avec la profondeur.

-le rapport $\frac{n_{\text{Ce}_{3d}}}{n_{\text{Ce}_{4d}}}$ pouvant renseigner sur la différence de densité des ions Ce^{4+} entre les deux couches d'analyse, diminue légèrement avec la température de calcination et également avec la teneur en cuivre. Ce rapport relativement proche de 1, montre qu'il y a une légère diminution de la densité en Ce^{4+} lorsqu'on remonte de la masse à la surface, accentuée par une plus grande température de calcination ou une plus grande teneur en cuivre. De même le rapport $\frac{n_{\text{Cu}_{2p_{3/2}}}}{n_{\text{Cu}_{3p}}}$, donne la différence de densité en cuivre entre les deux couches d'analyse. Ce rapport est en général supérieur à 1,5 et indique alors que la quantité de cuivre en extrême surface est plus importante que celle de la couche inférieure. Ceci confirme, que le fait que la composition en cuivre par rapport au cérium en surface est plus importante que celle de la couche inférieure, est un phénomène dû à l'espèce cuivre et non au cérium.

-le nombre d'atomes d'oxygène par atome de cérium augmente avec la température de calcination et avec la teneur en cuivre. Ceci montre alors que le nombre de lacunes d'oxygène sur le cérium diminue avec la température de calcination, donc une meilleure cristallisation du solide entraîne un faible nombre de lacunes. Ce nombre de lacunes diminue également avec la teneur en cuivre.

-le rapport des intensités du pic satellite et du pic principal du cuivre diminue avec la température de calcination (échantillon CuCeO avec $\text{Cu/Ce}=1$) jusqu'à 700°C , et passe ainsi de 0,69 à 0,51. La valeur de 0,69 indiquerait qu'on est en présence d'ions Cu^{2+} dans une symétrie intermédiaire entre les symétries octaédrique et tétraédrique. Les ions Cu^{2+} seraient dans des sites octaédriques entourés de lacunes d'oxygène. A 700°C , ce sont uniquement des ions Cu^{2+} en sites octaédriques sans lacunes qui sont présents. Pour les autres échantillons calcinés à 700°C , ce rapport est toujours autour de 0,55 quel que soit le rapport Cu/Ce , le cuivre serait donc essentiellement en site octaédrique à cette température de calcination. Ainsi, lorsque la température de calcination passe de 400 à 700°C , la bonne cristallisation du solide tendrait à faire diminuer le nombre de lacunes et donc faire évoluer la structure vers une symétrie octaédrique. A 800°C , il y aurait une démixtion de l'oxygène, ce qui ferait réapparaître à nouveau une structure octaédrique avec plus de lacunes.

BIBLIOGRAPHIE:

- (1) C.LAMONIER-DULONGPONT, Thèse Lille (1994).
- (2) J.H.SCOFIELD, J. Electron Spectr. Relat. Phenom. **8**, 129 (1976).
- (3) P.BURROUGHS, A.HAMNETT, A.F.ORCHARD, G.THORNTON, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **17**, 1686 (1976)
- (4) A.PLATAU, L.I.JOHANSSON, A.L.HAGSTRÖM, S.E.KARLSSON, S.B.M.HAGSTRÖM, Surf. Sci. **63**, 153 (1977).
- (5) T.L.BARR, dans "*Quantitative Surface Analysis Of Materials*", N.S.McINTYRE (Eds), American Society for Testing and Materials, 83 (1978).
- (6) G.PRALINE, B.E.KOEL, R.L.HANCE, H.I.LEE, J.M.WHITE, J. Electron Spectr. **21**, 17 (1980)
- (7) A.FUJIMORI, Phys. Rev. **B28**, 2281 (1983).
- (8) A.FUJIMORI, Phys. Rev. **B27**, 3992 (1983).
- (9) A.FUJIMORI, J. Magn. Mater. **47-48**, 243 (1985).
- (10) J.W.ALLEN, J. Magn. Mater. **47-48**, 168 (1985);
- (11) T.TIN, Y.ZHOU, G.J.MAINS, J.M.WHITE, J. Phys. Chem. **91**, 5931 (1987).
- (12) A.KOTANI, T.JO, J.C.PARLEBAS, Adv. Phys. **37 (1)**, 37 (1988).
- (13) J.Z.SHYU, K.OTTO, W.L.H.WATKINS, G.W.GRAHAM, R.K.BELITZ, H.S.GHANDI, J. Catal. **114**, 23 (1988).
- (14) J.Z.SHYU, K.OTTO, J. Catal. **115**, 16 (1989).
- (15) E.PAPPARAZZO, Surf. Sci. Lett. **234**, L253 (1990).

- (16) K.S.SIM, L.HILAIRE, F.LE NORMAND, R.TOUROUDE, V.PAUL-BONCOUR, A.PERCHERON-GUEGAN, J. Chem. Soc., Faraday Trans. **87**, 1453 (1991).
- (17) A.LAACHIR, V.PERRICHON, A.BADRI, J.LAMOTTE, E.CATHERINE, J.C.LAVALEY, J.EL FALLAH, L.HILAIRE, F.LE NORMAND, E.QUÉMÉRÉ, G.N.SAUVION, O.TOURET, J. Chem. Soc., Faraday Trans. **87** (10), 1601 (1991).
- (18) P.G.HARRISON, D.A.CREASER, B.A.WOLFINDALE, M.A.MORRIS, dans "*Catalysis Surface Characterisation*", T.J.DINES et al. (Eds), Royal Society of Chem., Cambridge, 261 (1992).
- (19) E.RAMAROSON, J.F.TEMPÈRE, M.F.GUILLEUX, F.VERGAND, H.ROULET, G.DUFOUR, J. Chem. Soc., Faraday Trans. **88**, 1211 (1992).
- (20) G.M.INGO, R.DAL MASCHIO, L.SCOPPIO, Surf. Interface Anal. **18**, 661 (1992).
- (21) E.ABI-AAD, R.BECHARA, J.GRIMBLLOT, A.ABOUKAÏS, Chem. Mater. **5**, 793 (1993).
- (22) H.Y.ZHU, T.HIRATA, J. Mater. Sci. Lett. **12**, 749 (1993).
- (23) B.E.KOEL, G.PRALINE, H.I.LEE, J.M.WHITE, J. Electron Spectr. **21**, 31 (1980).
- (24) J.HABER, J.STOCH, L.UNGIER, J. of Electr. Spectr. and Relat. Phenom. **9**, 459 (1976).
- (25) S.W.GAARENSTROOM, N.WINOGRAD, J. Chem. Phys. **67**, 3500 (1977).
- (26) J.HABER, T.MACHEJ, L.UNGIER, J.ZIOLKOWSKI, J. Solid State Chem. **25**, 207 (1978).
- (27) C.J.POWELL, N.E.ERICKSON, T.JACH, J. Vac. Sci. Techno. **20**, 625 (1982).

- (28) M.P.SEAH, M.T.ANTHONY, dans "*Practical Surface Analysis By Auger And X-Ray Photoelectron Spectroscopy*", D.BRIGGS, M.P.SEAH, J.WILEY and sons Ltd (Eds), (1983).

- (29) C.D.WAGNER, dans "*Practical Surface Analysis By Auger And X-Ray Photoelectron Spectroscopy*", D.BRIGGS, M.P.SEAH, J.WILEY and sons Ltd (Eds), Chichester, (1983).

- (30) J.M.MACHEFERT, A.D'HUYSSER, M.LENGLET, J.LOPITAU, D.DELAHAYE, *Mat. Res. Bull.* **23**, 1379 (1988).

- (31) A.RIVES, Thèse Lille, (1993).

- (32) A.D'HUYSSER, Thèse d'État Lille, (1982).

- (33) R.BECHARA, A.ABOUKAIS, M.GUELTON, A.D'HUYSSER, J.GRIMBLOT, J.P.BONNELLE, *Spectr. Lett.* **23** (10), 1237 (1990).

- (34) R.BECHARA, A.ABOUKAIS, J.P.BONNELLE, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **89** (8), 1257 (1993).

CHAPITRE III

Caractérisation des catalyseurs CuCeO

par RPE

III.A- Caractérisation des solides CuCeO à l'état oxyde:

Les catalyseurs CuCeO à l'état oxyde sont obtenus par calcination des hydroxydes dans un micro-réacteur fermé permettant de travailler "in situ", sous flux d'air sec (2 l/h) et à la température souhaitée pendant une heure, avec une montée en température de l'ordre de 200°C/h.

En bande X (9,3 GHz), les spectres RPE ont été enregistrés sur un spectromètre VARIAN (E-109) muni d'une double cavité rectangulaire permettant ainsi d'enregistrer simultanément le signal de l'échantillon étudié et celui de l'échantillon de référence (Strong pitch). Les spectres ont été enregistrés à 77 K ou à température ambiante. Les valeurs de g sont calculées par comparaison à celle de la référence: $g_{\text{échant.}} = \frac{g_{\text{réf.}} H_{\text{réf.}}}{H_{\text{échant.}}}$, la position du signal du strong pitch étant calculée elle-même à partir de la relation: $H_{\text{réf.}} = \frac{h\nu}{g_{\text{réf.}} \beta}$. ($g_{\text{réf.}} = 2,0028$).

En bande Q (35 GHz), les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre VARIAN (V-4502) également à 77 K et à température ambiante. Les valeurs de g sont calculées directement à partir des positions des raies en gauss et de la fréquence appliquée.

III.A.1- Evolution du spectre RPE d'un échantillon CuCeO (Cu/Ce=1) en fonction de la température de calcination:

L'oxyde mixte CuCeO a été calciné de 100 à 800°C progressivement par palier de 100°C.

Les signaux RPE obtenus aux différentes températures de calcination sont présentés sur la figure III.1. Ils sont caractéristiques de spectres d'ions d^9 ($g_{\parallel} > g_{\perp} > g_e$) et sont attribués sans ambiguïté à des ions Cu^{2+} par comparaison à d'autres systèmes (1-24). En effet, des spectres similaires ont déjà été observés dans différentes matrices contenant des ions Cu^{2+} , soit à leurs surfaces soit dans leurs masses.

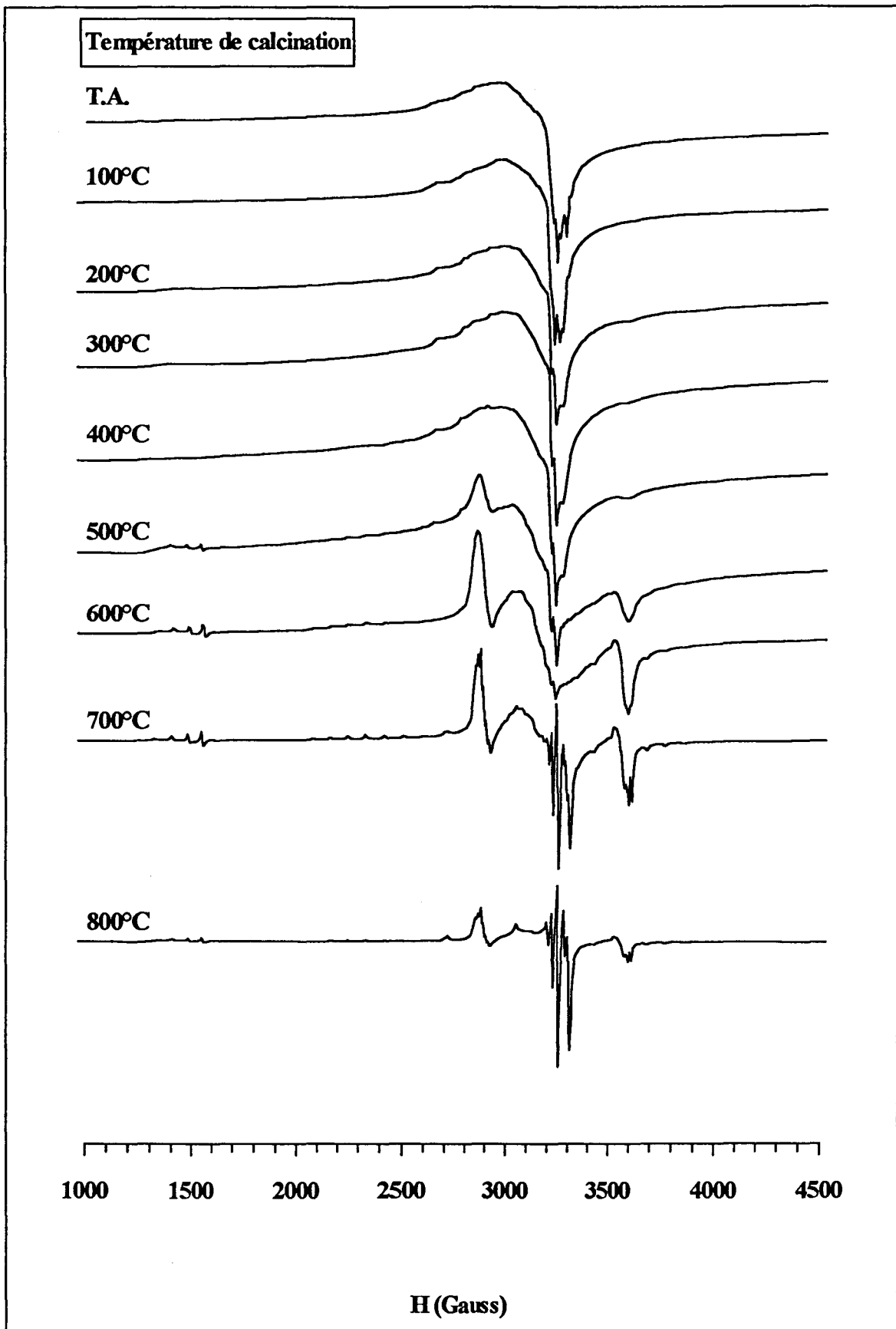


Figure III.1- Evolution du spectre d'un échantillon CuCeO (Cu/Ce=1) en fonction de la température de calcination.

Au fur et à mesure qu'on augmente la température de calcination, on observe une évolution d'un spectre large vers un ensemble de raies très fines et complexes. En fait, dès la température ambiante et jusqu'à 400°C, le spectre est la superposition d'un signal large et de quelques raies fines. Au cours de cette calcination on a pu mettre en évidence quatre types de signaux, qui seront notés A', A, O et K, et dont les paramètres RPE sont répertoriés dans le tableau III.1.

Signal	A'	A	O	K
$g_{//}$	-----	2,2368	-----	2,2171
g_{\perp}	-----	2,0374	-----	2,0425
g_{iso}	2,0784	2,1039	2,0889	2,1007
$A_{//}$	non résolu	160	non résolu	85
A_{\perp}	non résolu	22	non résolu	12
A_{iso}	non résolu	68	non résolu	36,3

Tableau III.1- Paramètres RPE des différents signaux observés pour un échantillon CuCeO (Cu/Ce=1) en fonction de la température de calcination.

La présence de ces signaux sera confirmée ultérieurement grâce à l'enregistrement du spectre en bande Q.

III.A.1.1- Echantillon chauffé jusqu'à 400°C:

a) signal A':

Ce signal apparaît dès la température ambiante et est encore présent jusqu'à une température de calcination très élevée (700°C). C'est un signal large $\Delta H=300$ G et isotrope $g_{iso}=2,0784$, qui devient moins large lorsque la température de calcination augmente. Il s'agit d'un signal qui pourrait être dû à des ions Cu^{2+} entourés de molécules d'eau ou à la formation de clusters d'ions Cu^{2+} dès la préparation du solide, il ne peut cependant être attribué uniquement à des ions entourés de molécules d'eau, car même lorsque l'échantillon est chauffé à 700°C, ce signal reste observable. Il est donc fort probable que le signal A' soit dû à des

petits clusters de Cu^{2+} formés dès la coprécipitation. L'intensité du signal A' diminue lorsque la température de calcination augmente, ce qui pourrait être dû à la fois au départ de molécules d'eau et au grossissement de ces clusters d'ions Cu^{2+} , et a pour effet d'élargir d'avantage ce signal et de le rendre indétectable.

b) signal A:

Ce signal est présent dès la température ambiante mais reste mal résolu jusqu'à une température de calcination de 600°C . A partir de cette température il devient très intense et bien résolu. Ce signal est composé de quatre raies vers les faibles valeurs de g , équidistantes et centrées autour de $g_{\perp}=2,0374$: ce sont les quatre composantes perpendiculaires dues à un couplage hyperfin pour un noyau de spin $\frac{3}{2}$ (cas de l'atome de cuivre); et quatre raies à gauche du spectre également équidistantes, centrées autour de $g_{\parallel}=2,2368$, mais moins intenses que les composantes perpendiculaires décrites ci-dessus: il s'agit des composantes parallèles. La constante de couplage $A_{\parallel}=160$ G et la valeur de $g_{\parallel}=2,2368$ avec $\Delta g=|g_{\parallel}-g_{\perp}|=0,1994$, qui sont assez grandes comparées à celles obtenues dans la littérature, montrent que les ions Cu^{2+} correspondant au signal A sont dans une symétrie octaédrique distordue tétraogonalement et qu'ils sont entourés de 6 à 8 atomes d'oxygène. En effet dans le cas des oxydes CuThO (25), où la thorine a la même structure que la cérine, il a été démontré par RPE et SPX, que les ions Cu^{2+} dont les paramètres RPE sont les mêmes que ceux du signal A, sont entourés de 6 à 8 atomes d'oxygène.

En réalité, au niveau des composantes perpendiculaires on observe cinq raies: la cinquième n'étant pas une raie anormale. En effet les spectres RPE d'échantillons d'oxydes mixtes de cuivre et de thorium (17) montrent également cette cinquième raie qui est confirmée par la simulation des spectres de ces échantillons avec des valeurs des paramètres RPE bien choisies et en tenant compte de l'interaction hyperfine et des deux isotopes ^{63}Cu et ^{65}Cu .

Les ions Cu^{2+} responsables du signal A sont probablement les mêmes que ceux responsables du signal A', car ce dernier comme on peut le voir d'après les spectres se superpose au premier pour les faibles températures de calcination. Le signal A est certainement présent aussi dès la préparation du solide.

III.A.1.2- Echantillon chauffé de 400°C à 800°C:

a) signal O:

C'est un signal très large et symétrique qui apparaît à partir de 400°C, il est caractéristique de petits agrégats de CuO. Son intensité augmente avec la température de calcination, mais il devient de plus en plus large du fait que les agrégats grossissent et que les interactions dipolaires deviennent de plus en plus fortes: les temps de relaxation sont alors trop courts. A 800°C, le signal est tellement large qu'il se confond avec la ligne de base. La formation de grandes quantités de CuO aux hautes températures de calcination a pu être confirmée par l'étude en diffraction de rayons X (chapitre II).

b) signal K:

b-1) Dépouillement du spectre:

Le signal K apparaît dès la calcination à 400°C, il devient intense et bien résolu à partir de 600°C. Cette bonne résolution est due à la parfaite cristallisation de la cérine à cette température comme cela a été démontré par diffraction de rayons X et par analyse thermogravimétrique au chapitre II.

Comme la figure III.2 le montre, ce signal se compose à champ normal (3300 G) d'un doublet situé de part et d'autre d'un signal central dont chaque partie comporte sept composantes perpendiculaires et sept parallèles avec les intensités relatives 1:2:3:4:3:2:1, ce qui est caractéristique d'un couplage entre un spin électronique total égal à 1 et deux spins nucléaires $I=\frac{3}{2}$ (ici deux ions Cu^{2+}). Le système est donc caractérisé par un spin nucléaire total égal à $I=2\times\frac{3}{2}=3$, d'où le nombre de raies de la structure hyperfine devient $3\times 2+1=7$. La séparation entre les deux composantes parallèles $d_{//}=1264$ G provenant de la structure fine est environ le double de celle entre les composantes perpendiculaires $d_{\perp}=693$ G.

De plus, le signal K se compose à champ magnétique faible, égal à la moitié du champ magnétique normal (autour de $g=4$ ou $H=1650$ G), d'un signal d'intensité relativement faible, mais qui possède une structure hyperfine avec une constante de couplage de l'ordre de 80 G.

L'ensemble des signaux formant le doublet à champ normal et le signal champ moitié constitue le signal K, qui peut être attribué à des paires de cuivre.

En effet, comme nous l'avons signalé au chapitre I, lorsque deux ions Cu^{2+} sont suffisamment proches, les deux électrons célibataires de chacun de ces ions sont couplés et ainsi le système s'éclate en deux états: un état triplet provenant d'un spin total $S=1$ ($2S+1=3$), et un état singulet dû à un spin total $S=0$ ($2S+1=1$). L'état singulet est diamagnétique alors que l'état triplet est paramagnétique. Dans l'état triplet, où trois niveaux énergétiques sont présents ($M_s=0, \pm 1$), deux transitions électroniques sont permises qui correspondent à $\Delta M_s = \pm 1$ et qui seront responsables de la présence du doublet à champ normal; et une transition interdite correspondant à $\Delta M_s = \pm 2$, et qui donne lieu au signal à champ faible. Si la constante d'interaction d'échange anisotrope D est nulle (chapitre I), les deux signaux attribués aux deux transitions permises sont confondus, sinon (ce qui est souvent le cas) un doublet sera formé dont la séparation sera égale à D .

Les valeurs de $g_{//}$ (2,2171) et g_{\perp} (2,0425) du signal K peuvent être déterminées directement à partir du spectre en mesurant le champ magnétique H respectivement au milieu des deux composantes perpendiculaires et parallèles (figure III.2). Les constantes de couplage peuvent également être mesurées à partir du spectre $A_{//}=85$ G et $A_{\perp}=12$ G .

La mesure des paramètres RPE du signal K est de plus confirmée par la simulation de ce signal (Figure III.3), qui donne alors un signal à champ normal très similaire à celui des dimères obtenu.

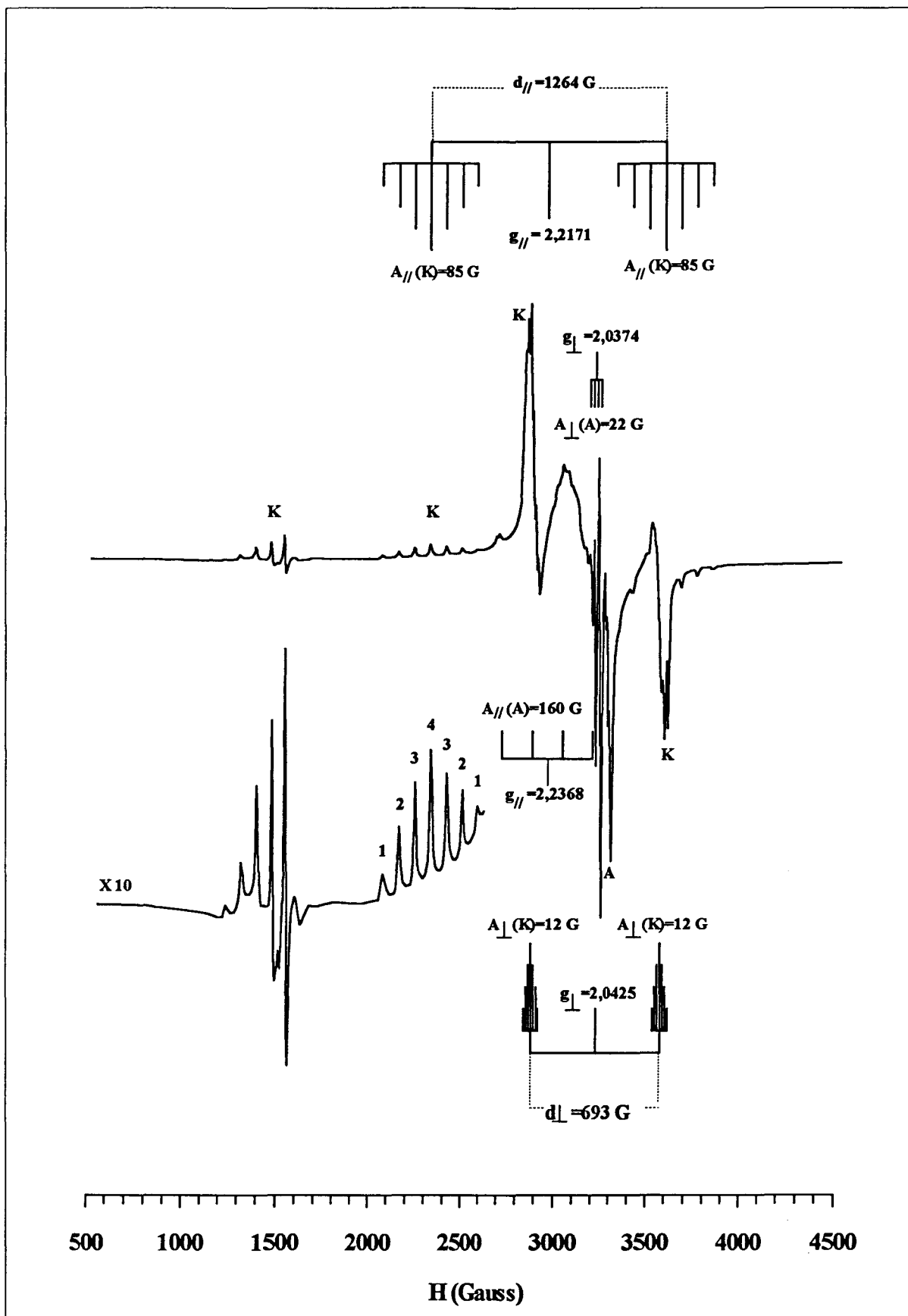


Figure III.2- Signal RPE d'un échantillon CuCeO (Cu/Ce = 1) calciné progressivement sous air sec jusqu'à 700°C.

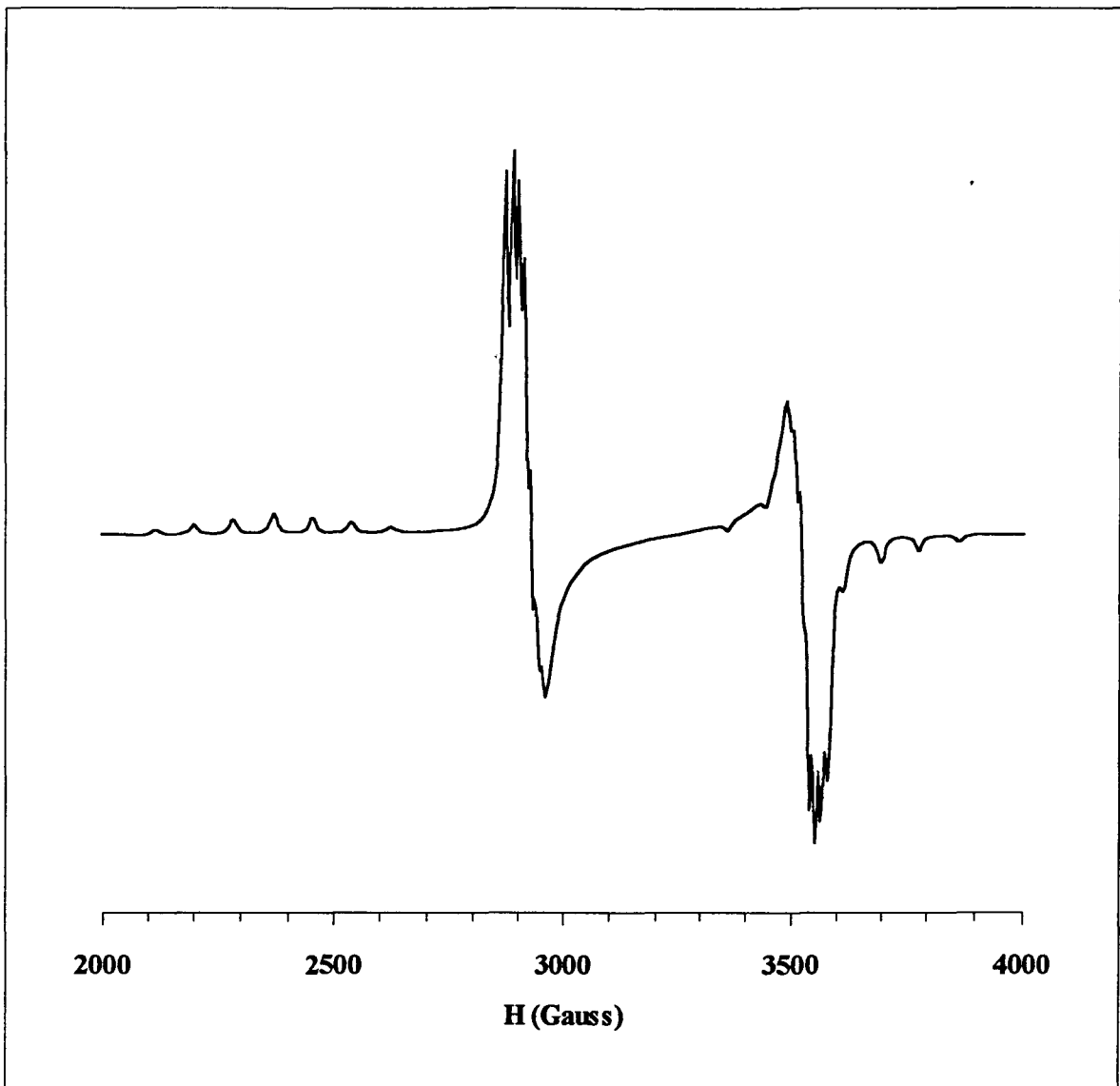


Figure III.3- Signal RPE à champ normal simulé d'un spectre de dimères pour un échantillon CuCeO.

b-2) Influence de la calcination sous atmosphère d'hélium, nature du dimère:

Le signal K, comparé à d'autres cités dans la littérature concernant des dimères de cuivre est beaucoup mieux résolu. La grande résolution du signal K et particulièrement au niveau des composantes perpendiculaires est très probablement due à un couplage dans une paire de cuivre entre les deux électrons des deux ions Cu^{2+} à travers un atome d'oxygène: il s'agit d'une interaction appelée pseudo-dipolaire (D_{ex}). En effet, lorsque la calcination des catalyseurs est réalisée sous un flux d'hélium (figure III.4) au lieu d'air sec, même à des

températures élevées, la résolution des composantes perpendiculaires du signal K disparaît complètement alors que celle des composantes parallèles diminue. De plus on a montré (26) que l'oxygène de l'air utilisé pour la calcination de la cérine est responsable de la formation du pont entre les deux ions Cu^{2+} et peut se localiser sur un site vacant d'oxygène à côté d'un ion Ce^{4+} de la cérine. Ce phénomène a également été observé lorsqu'on remplace l'ion Cu^{2+} par un autre ion de transition comme Mo^{5+} ou V^{4+} dans la cérine. Par contre, la calcination sous flux d'hélium ne favorise pas la formation de tels sites vacants dans la cérine ni de former des dimères pontés par l'oxygène.

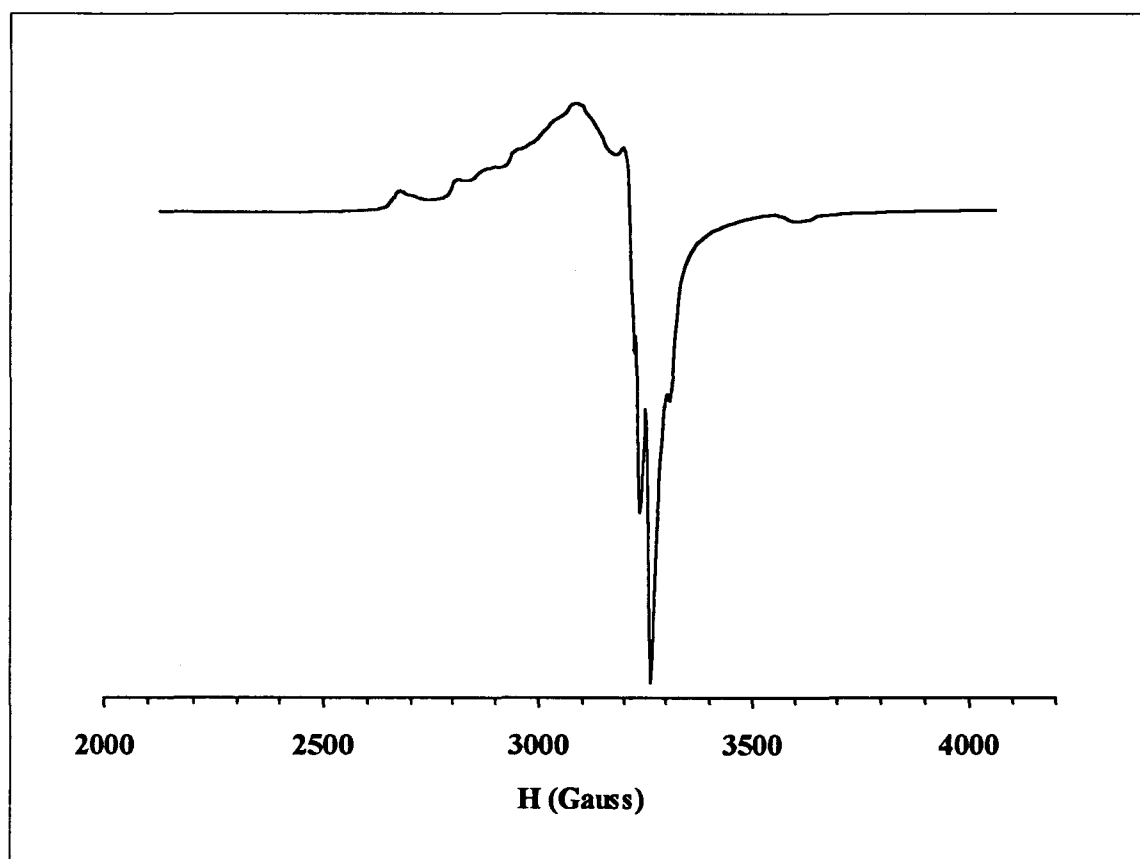


Figure III.4- Spectre RPE d'un échantillon CuCeO ($\text{Cu}/\text{Ce}=1$) calciné à 800°C sous flux d'hélium.

b-3) Calcul de la distance interionique dans une paire de cuivre:

La distance séparant les deux ions Cu^{2+} composant une paire de cuivre peut être calculée à partir du rapport des intensités relatives des signaux $\Delta M_S=2$ et $\Delta M_S=1$, ceci par double intégration de ces derniers et d'après la relation (8):

$$I_{rel.} = \frac{I(\Delta M_s=2)}{I(\Delta M_s=1)} = \frac{A}{r^6} \left(\frac{9,1}{v}\right)^2$$

la distance r entre les deux ions Cu^{2+} dans une paire de cuivre est alors de $3,4 \text{ \AA}$. Dans les systèmes CuThO calcinés sous flux d'air sec (18), où on observe également des signaux de dimères de cuivre, les composantes perpendiculaires ne sont pas aussi bien résolues que dans les CuCeO : cette différence pourrait s'expliquer par la distance entre les deux ions Cu^{2+} dans une paire qui est plus faible dans CuCeO que dans CuThO ($5,1 \text{ \AA}$).

b-5) Calcul de la constante d'interaction d'échange anisotrope "D":

La séparation entre les deux composantes parallèles et celle entre les deux composantes perpendiculaires, qui peuvent être mesurées à partir du spectre RPE, sont respectivement $d_{//}=1264 \text{ G}$ et $d_{\perp}=693 \text{ G}$ et d'après les relations (2):

$$d_{//} = \frac{2D}{g_{//}\beta} \quad \text{et} \quad d_{\perp} = \frac{D}{g_{\perp}\beta}$$

il est possible de calculer la valeur de D qui est alors de $0,066 \text{ cm}^{-1}$.

La partie dipolaire de D ($D_{dip.}$) peut être calculée à partir de la relation (28):

$$D_{dip.} = -\left(g_{//}^2 + \frac{1}{2}g_{\perp}^2\right) \frac{\beta^2}{r^3}$$

et comme $D = D_{dip.} + D_{ex}$ où D_{ex} est la constante d'interaction pseudo-dipolaire, on obtient $D_{ex} = 0,147 \text{ cm}^{-1}$.

T.D.Smith et J.R.Pilbrow (27) ont simulé l'évolution des signaux $\Delta M_s=2$ et $\Delta M_s=1$ (figure III.5), pour $|J| > 0$ et $r = 3,5 \text{ \AA}$ pour des valeurs de g et A proches de celles de notre signal K , en fonction de D (D variant de $0,05$ à $0,5 \text{ cm}^{-1}$). On s'aperçoit alors que notre spectre de dimères ressemblerait au spectre simulé pour une valeur de D comprise entre $0,05$ et $0,10 \text{ cm}^{-1}$, ce qui confirme la valeur calculée au dessus.

b-6) Calcul de la constante d'interaction d'échange isotrope "J":

Il est connu que D_{ex} peut être exprimée en fonction de J et g sous la forme de:

$$D_{ex} = -\frac{1}{8}J\left(\frac{1}{4}(g_{//}-2)^2 - (g_{\perp}-2)^2\right)$$

Connaissant D_{ex} on peut calculer J, la constante d'interaction d'échange isotrope:

$$J = -52,5 \text{ cm}^{-1}.$$

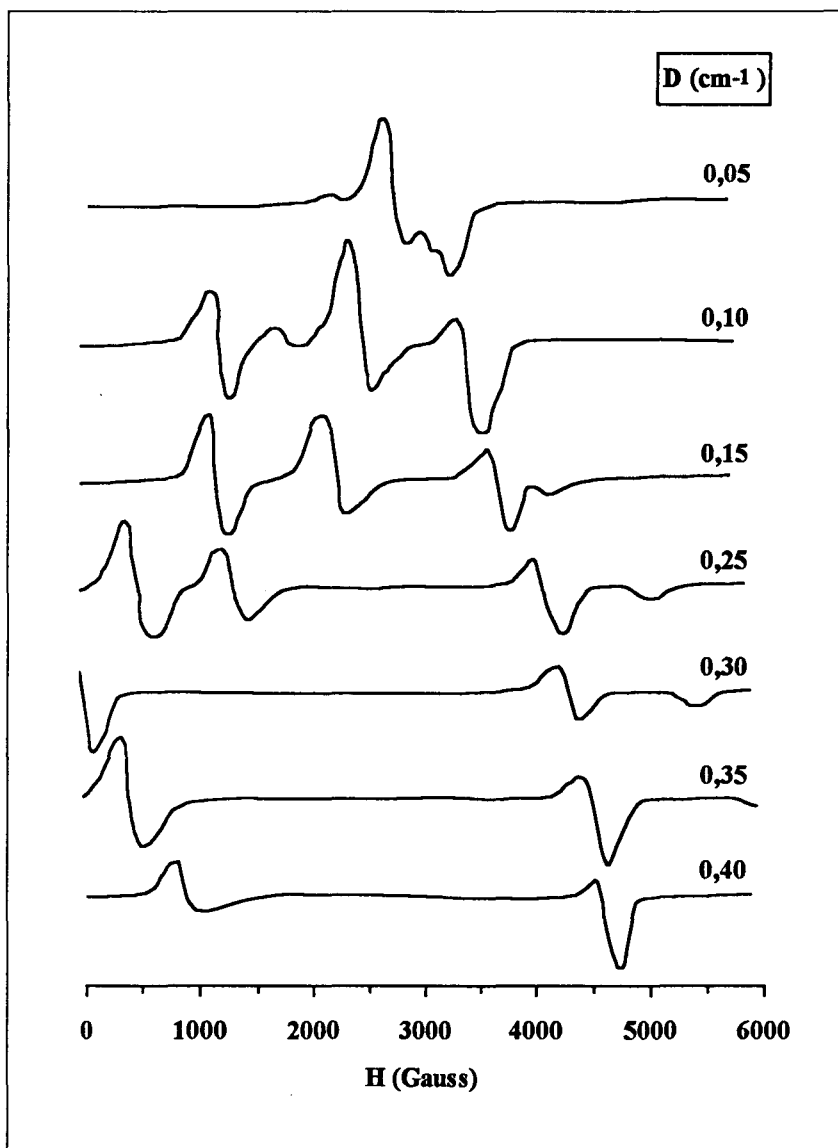


Figure III.5- Evolution de la forme du signal RPE des dimères en fonction de D (27).

Afin de confirmer cette valeur de J , nous avons suivi la variation de l'intensité du signal à champ moitié en fonction de la température d'enregistrement du spectre. La figure III.6 représente les signaux enregistrés à 77, 293 et 423 K. Nous constatons que le signal devient mieux résolu quand la température d'enregistrement croît. Lorsque la température à laquelle est enregistré le spectre de l'échantillon calciné à 700°C passe de 77 à 293 et à 423 K, on observe pour la transition interdite respectivement 5,6 puis 7 raies (théoriquement 7 raies dues au couplage des deux ions Cu^{2+} formant un dimère). La valeur de g au milieu des sept raies est 4,5; celle de la constante de couplage est 80 G.

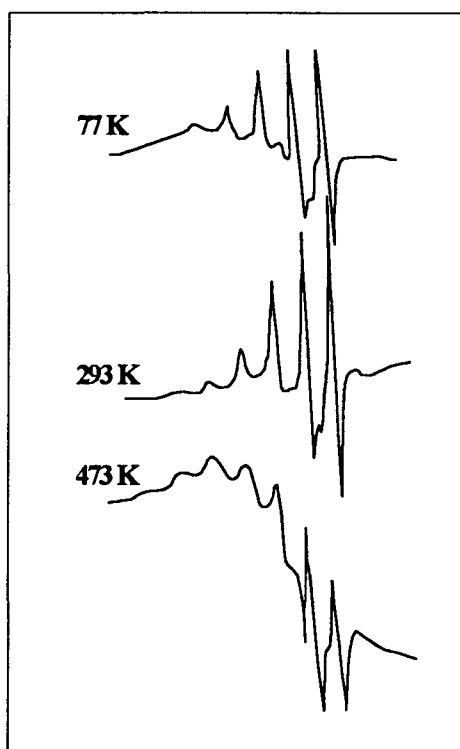


Figure III.6- Evolution du signal à champ moitié en fonction de la température d'enregistrement du spectre.

De plus, nous avons reporté dans le tableau III.2 la variation des intensités relatives en fonction de la température d'enregistrement du spectre. Nous remarquons alors que l'intensité du signal à champ moitié ne suit pas la loi de Curie. Par contre, si nous faisons intervenir à la fois la loi de distribution de Boltzmann et la loi de Curie selon l'expression: $\frac{2S+1}{T} e^{-\frac{J}{kT}}$ avec $S=1$, l'intensité relative des dimères suit cette loi. Ce qui permet alors d'en déduire la valeur de J (-52 cm^{-1}), qui est proche de celle calculée à partir de D_{ex} .

Température	Intensité RPE	Intensité théorique
77 K	1	1
293 K	0,43	0,26
423 K	0,37	0,16

Tableau III.2- Variation de l'intensité relative du signal à champ moitié en fonction de la température d'enregistrement du spectre.

b-7) Relation entre les dimères et les monomères de Cu^{2+} :

Comme la valeur de J déterminée (-52 cm^{-1}) est beaucoup plus grande que celle de A_{iso} ($36,3 \text{ G}$ ou $0,0036 \text{ cm}^{-1}$) du signal K, et que la constante de couplage A_{iso} (68 G) du signal A du monomère est environ le double de celle correspondant au signal K des dimères, les ions Cu^{2+} monomères responsables du signal A doivent être les constituants des paires de cuivre dans CeO_2 (29). Les mêmes phénomènes ont été observés dans $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (30), où la constante de couplage hyperfin A_{iso} (48 G) est la moitié de celle obtenue dans $\text{CuZn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ qui est de 100 G , responsable de la formation de dimères d'ions Cu^{2+} (31).

De plus il a été montré (29,32) que si les deux ions d'un dimère sont équivalents et que leur axe est le même que l'axe principal du monomère, et que $J \gg A_{\text{iso}}$; alors le signal du dimère et celui du monomère devraient avoir les mêmes valeurs pour le tenseur g , et les constantes de couplage du dimère seraient exactement la moitié de celles du monomère. Puisque dans le cas de nos échantillons cela est pratiquement vrai, ceci montre que les deux ions Cu^{2+} dans un dimère sont équivalents et que de plus, l'axe principal de ce dimère est le même que celui de chacun des ions. Ceci peut expliquer également la haute résolution des composantes perpendiculaires: en effet, dans le cas des oxydes mixtes CuThO (33), il a été démontré que les deux ions Cu^{2+} formant une paire ne sont pas équivalents, les valeurs de g du monomère ne sont pas les mêmes que celles du dimère et la structure hyperfine est mal résolue.

III.A.1.3- Variations de l'intensité des signaux RPE avec la température de calcination.

L'évolution des intensités relatives du signal global et du signal des dimères en fonction de la température de calcination est représentée sur la figure III.7 Ces intensités ont été calculées par double intégration des signaux RPE grâce à un programme informatique écrit en BASIC, dont le principe est exposé en annexe. L'intensité relative des dimères a été calculée par soustraction de l'intensité du spectre obtenu par "lissage" du signal des dimères de celle de l'intensité du spectre global.

L'intensité du signal global augmente avec la température de calcination jusqu'à ce que celle-ci atteigne 400°C. A partir de cette température, une diminution importante de l'intensité a été observée (figure III.7a).

L'augmentation de l'intensité du signal global jusqu'à 400°C s'explique par une organisation progressive de la structure du solide avec la température de calcination et également par un départ de molécules d'eau physisorbées, mais aussi et surtout par la formation de petits agrégats de CuO. La diminution de l'intensité globale à partir de 400°C est certainement due au fait qu'une grande partie de toutes les espèces "cuivre" se transforme en CuO, et ceci sous forme de gros agrégats qui ne sont plus détectables en RPE. Le palier observé entre 200°C et 400°C semble être dû à la stabilité thermique de ces solides dans cette zone de température (chapitre II).

L'intensité relative du signal K augmente également avec la température de calcination à partir de 400°C (température d'apparition de ce signal) et atteint son maximum à 700°C (20% environ du cuivre détectable par RPE est sous forme de dimères), avant de commencer à diminuer (figure III.7b).

L'augmentation de l'intensité du signal K avec la température de calcination peut s'expliquer par la bonne cristallisation de la cérine jusqu'à 700°C qui semble favoriser la formation de dimères, qui viennent se localiser dans des sites vacants d'oxygène.

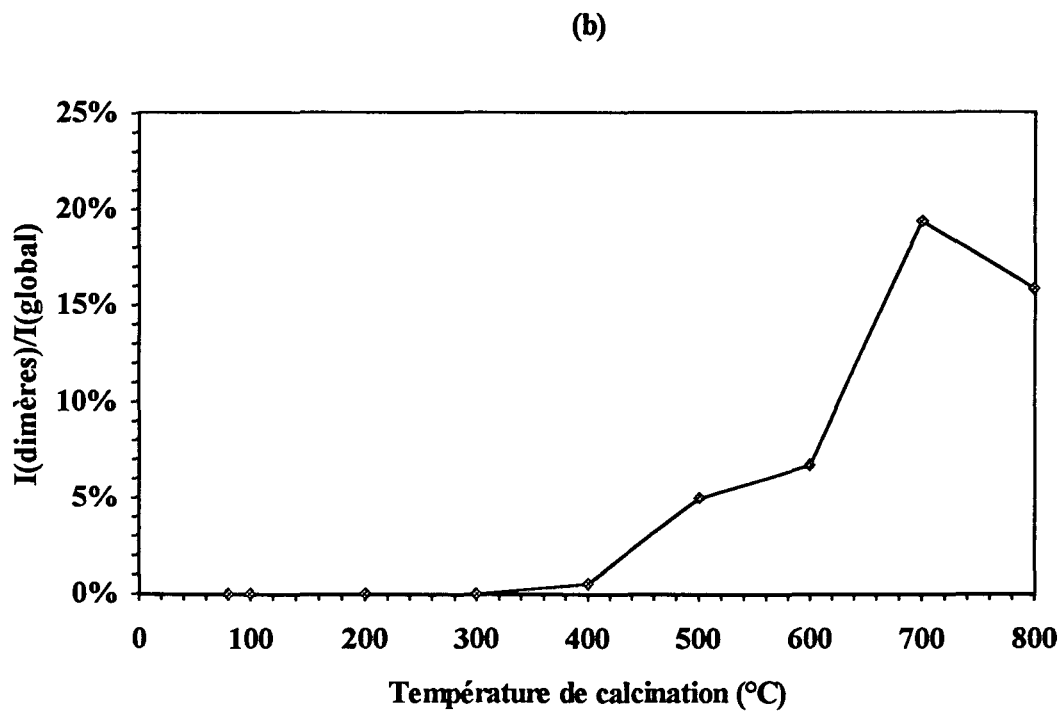
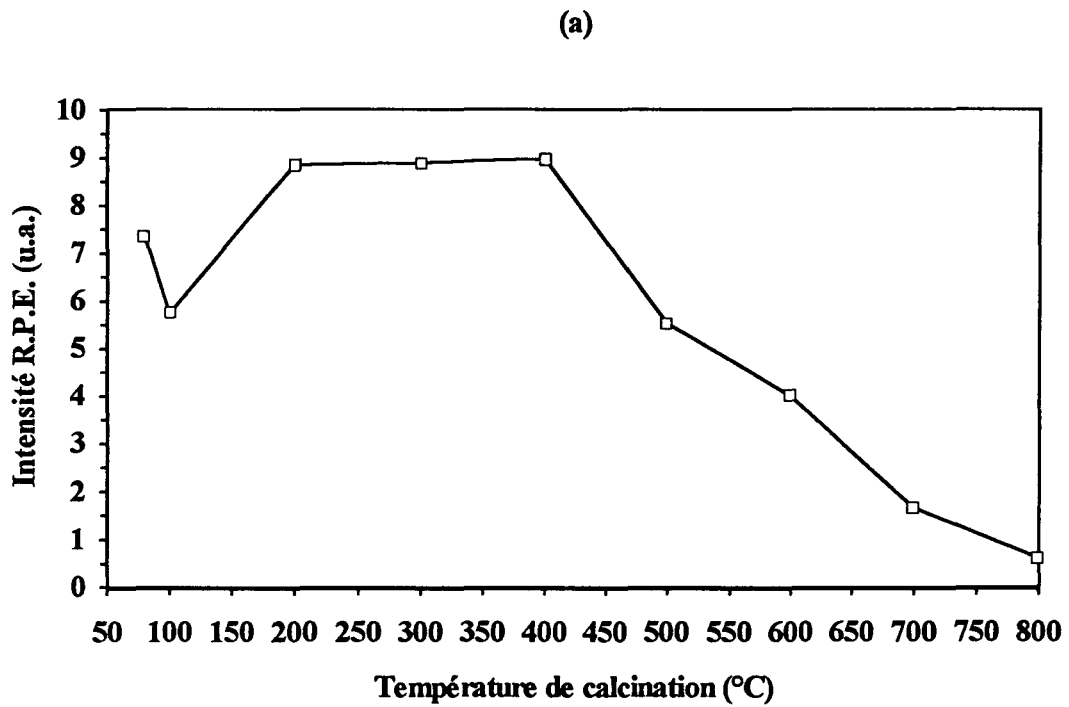


Figure III.7- Evolution de l'intensité RPE pour un échantillon CuCeO (Cu/Ce=1) (a) du signal global et (b) du signal des dimères en fonction de la température de calcination.

III.A.1.4- Conclusion:

L'étude de l'évolution du spectre RPE d'un échantillon CuCeO de rapport atomique Cu/Ce=1 en fonction de la température de calcination a pu montrer que l'environnement et la position des ions Cu^{2+} dans le réseau de la cérine évoluent de la façon suivante en fonction de la température de calcination:

-Jusqu'à 400°C, ces ions sont entourés de molécules d'eau et sont surtout sous forme de petits clusters d'ions Cu^{2+} , ce qui a pour effet d'élargir les raies RPE.

-A partir de 400°C, il se forme des dimères et des espèces monomères (signaux fins) dont l'intensité augmente avec la température de calcination, et également des petits agrégats de CuO.

-Les paramètres RPE des signaux des dimères montrent que ceux-ci sont formés à partir des mêmes espèces monomères.

La température de calcination a donc pour effet de faire migrer les ions Cu^{2+} et de les rapprocher, de façon à augmenter la taille des petits clusters de Cu^{2+} probablement présents dès la préparation à la surface des solides et de former des dimères.

III.A.2- Evolution du spectre RPE pour les échantillons CuCeO en fonction du rapport atomique Cu/Ce:

Pour étudier nos solides en fonction de la teneur en cuivre, deux températures de calcination ont été choisies: 400°C, puisqu'à cette température on observe un pseudo-palier en analyse thermique différentielle et que l'intensité du dimère est encore faible, et 700°C, car à cette température le solide est bien cristallisé et que l'intensité des dimères est maximale. De plus, pour avoir plus d'informations sur les différents signaux observés, les spectres ont été enregistrés en bande X et en bande Q.

III.A.2.1- Echantillons chauffés à 400°C:

Les solides ont été calcinés directement à 400°C pendant une heure. Les spectres obtenus sont présentés sur la figure III.8.

Pour l'ensemble des spectres, on observe globalement le même type de signal large, avec une importance plus ou moins grande du signal fin "A": on remarque que la présence de ce dernier est plus marquée lorsque le rapport Cu/Ce est faible (sauf dans le cas du rapport 0,1). Au contraire, c'est pour les rapports Cu/Ce plus importants (0,5, 1, 2 et 3) qu'il y a un début d'apparition du signal des dimères. A cette température de calcination, les ions Cu²⁺ se trouvent sous forme de petits clusters à la surface du solide (signal A'), mais également isolés dans la cérine (signal A).

III.A.2.2- Echantillons chauffés à 700°C:

La figure III.9 montre l'évolution du signal RPE en fonction du rapport atomique, lorsque ce dernier passe de 0,005 à 5, pour les échantillons calcinés à 700°C.

La forme du spectre est globalement la même et se présente comme étant la superposition de tous les signaux obtenus pour le rapport 1 et décrits précédemment, avec une plus ou moins grande importance de ces différents signaux suivant le rapport.

Pour les faibles rapports (0,005 et 0,01), c'est un signal large qui est surtout observé, et l'intensité des dimères est très faible. La présence d'un signal large pour ces rapports faibles peut s'expliquer par le fait que les ions Cu^{2+} sont répartis de façon inhomogène dans le réseau de la cérine, ce qui donne lieu à des positions mal définies des raies du signal A.

Pour les rapports compris entre 0,1 et 3, on a une superposition des signaux A et A'. Le signal A' devient plus important lorsque le rapport Cu/Ce passe de 0,1 à 2. Lorsque ce rapport passe de 2 à 3, c'est au contraire le signal A qui prédomine. L'intensité des dimères est relativement importante. Pour le rapport 5, c'est le signal A qui est surtout présent et le signal des dimères est faible.

Etant donné qu'au cours de la calcination c'est le signal A' qui est observé en premier, les ions responsables de ce signal sont donc toujours présents quel que soit le rapport atomique Cu/Ce. La présence plus ou moins importante de ce signal pour les échantillons calcinés à 700°C est donc liée seulement à la taille des clusters de Cu^{2+} : lorsque ces derniers sont trop gros, le signal A' s'élargit et n'est plus détectable et seul le signal A est observé. Au contraire si le nombre de petits clusters est important, c'est le signal A' qui masque le signal A.

III.A.2.3- Evolutions des intensités RPE en fonction du rapport Cu/Ce:

Les évolutions des intensités des différents signaux observés pour les échantillons calcinés à 400 et 700°C en fonction du rapport atomique sont présentées sur la figure III.10. On remarque que l'intensité du signal global des échantillons calcinés à 400°C et celle des échantillons calcinés à 700°C ont la même évolution en fonction du rapport atomique Cu/Ce et présentent trois maximums aux rapports atomiques suivants: 0,1, 0,5 et 2.

Pour les échantillons calcinés à 700°C, l'intensité du signal O (petits clusters de CuO) passe par deux maximums: à 0,5 et 2, tandis que l'intensité des monomères et des clusters de Cu^{2+} (signaux A et A') est importante à 0,1 et 2, celle des dimères (signal K) à 0,1, 0,5 et 2.

Le premier passage pour l'intensité globale par un maximum à 0,1 peut s'expliquer facilement par l'augmentation statistique du nombre de spins (ions Cu^{2+}) lorsque le rapport Cu/Ce augmente. Cette augmentation d'intensité correspond à une augmentation à la fois des

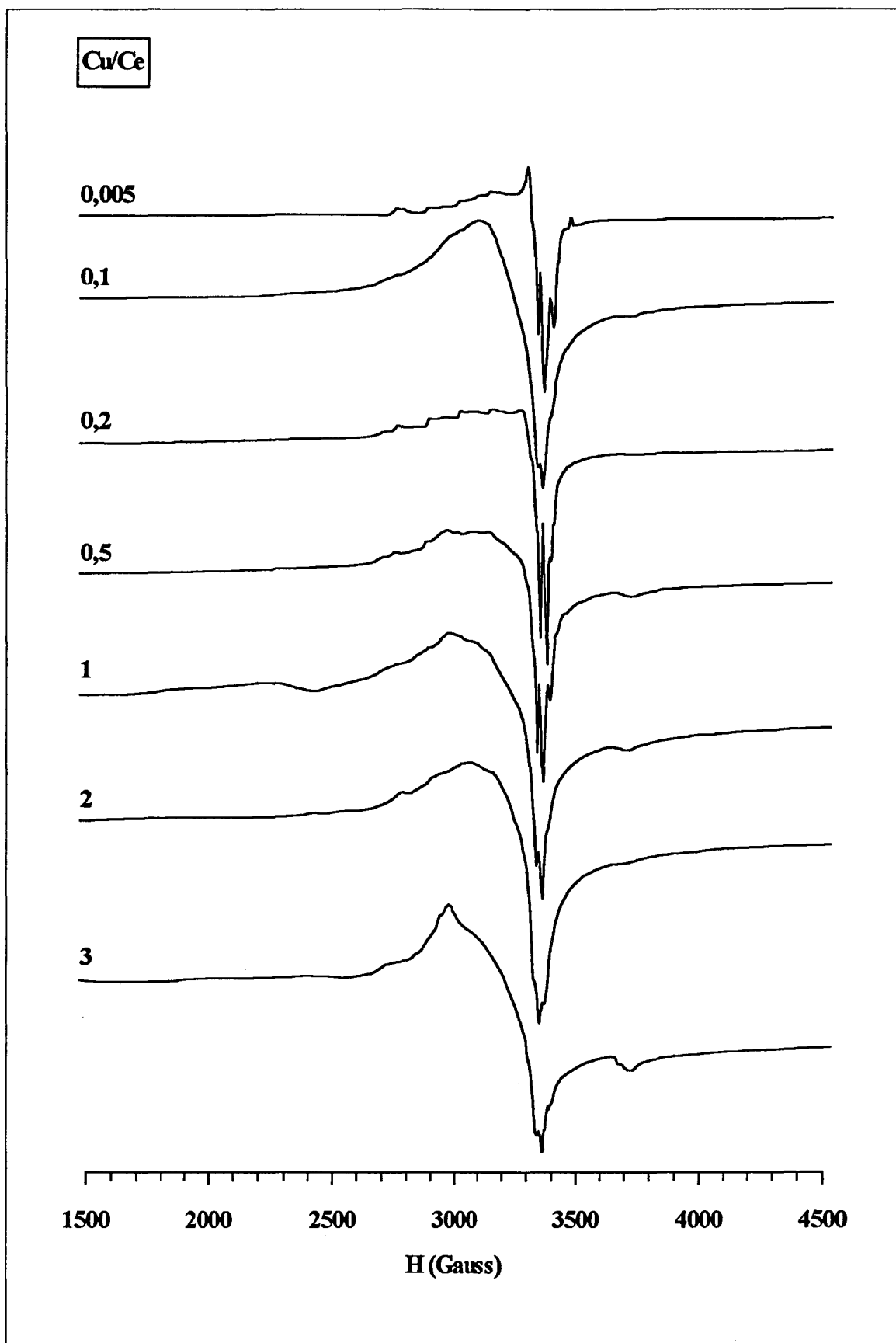


Figure III.8- Evolution du spectre RPE des échantillons CuCeO calcinés à 400°C en fonction du rapport atomique Cu/Ce.

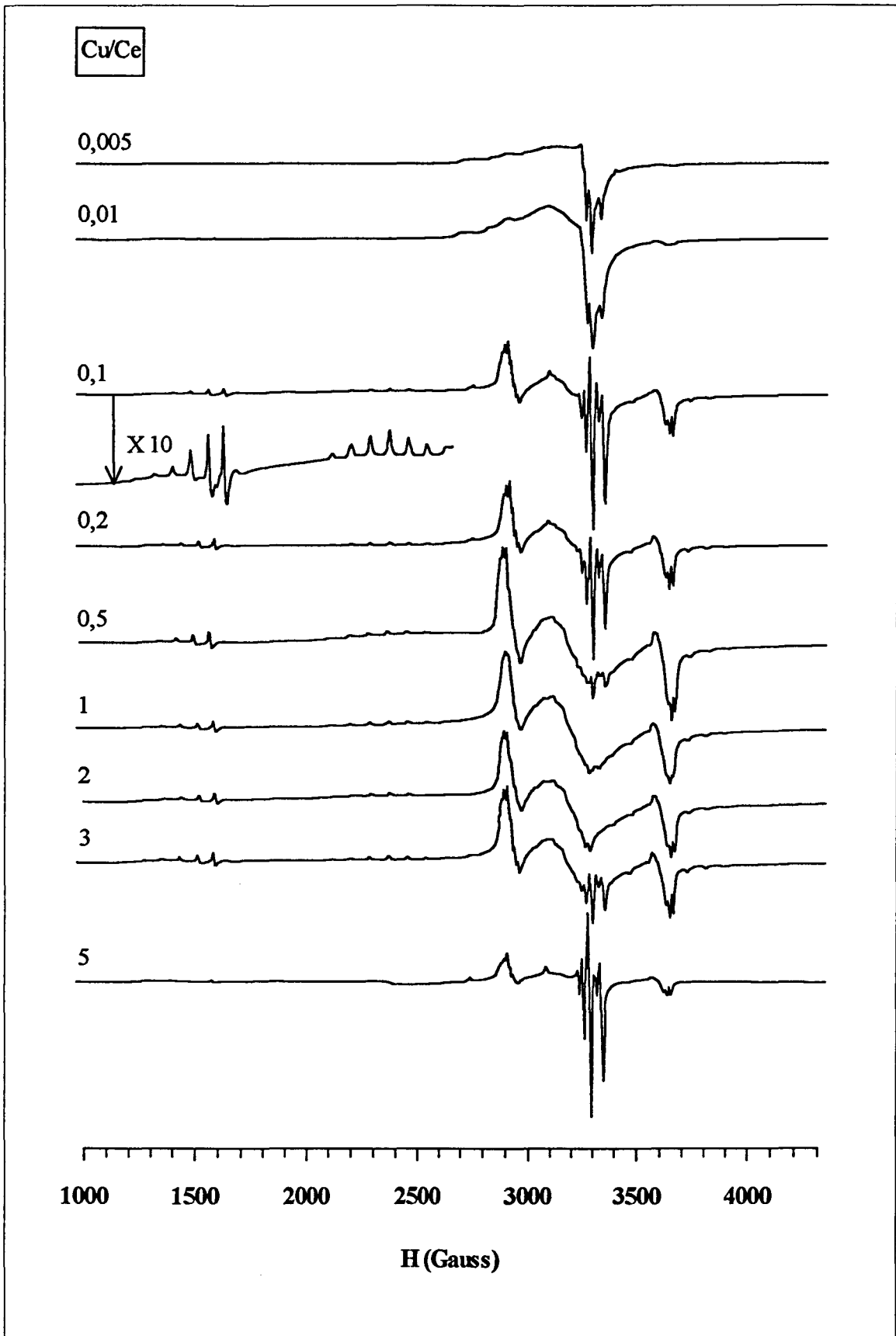


Figure III.9- Evolution des spectres RPE des échantillons CuCeO calcinés à 700°C en fonction du rapport atomique Cu/Ce.

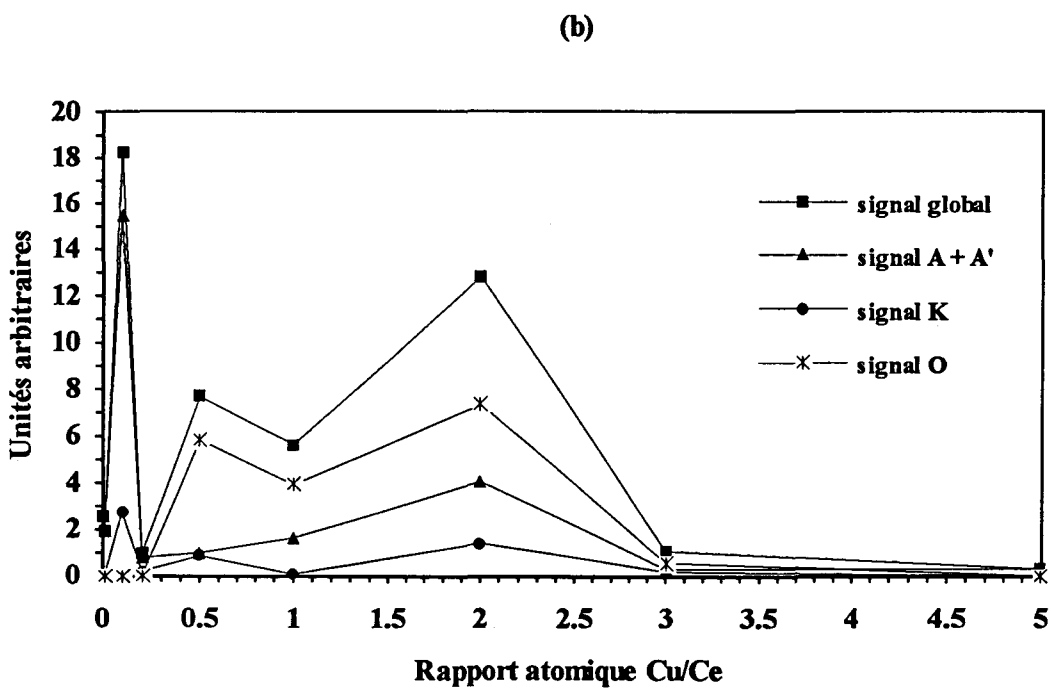
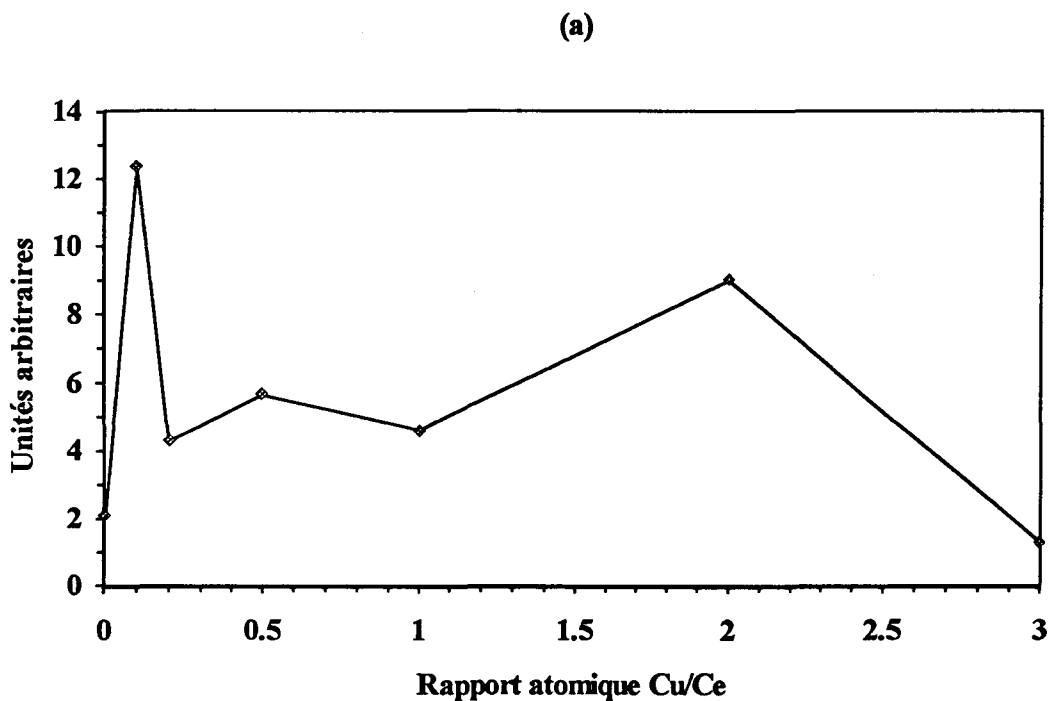


Figure III.10- Evolution des intensités des différents signaux observés pour les échantillons CuCeO calcinés à (a) 400°C et (b) 700°C, en fonction du rapport atomique Cu/Ce.

III.A.2.4- Influence de la méthode de préparation sur la morphologie des oxydes CuCeO:

Les figures III.11 et III.12 montrent le spectre obtenu de l'échantillon CuCeO (Cu/Ce=0,01) préparé par la méthode 1 (chapitreII). Ce catalyseur a été en réalité étudié en premier et a servi de prospection dans l'étude des catalyseurs CuCeO par RPE En plus de la préparation différente des autres catalyseurs, notons que cet échantillon a été calciné à 900°C pendant 3 heures.

Comparé au spectre de l'échantillon préparé par la méthode 4 et de même teneur en cuivre, on observe les différences suivantes:

-l'intensité relative des dimères est plus importante.

-les signaux des monomères sont plus fins, donc plutôt de type "A".

-deux espèces monomères différentes d'ions Cu^{2+} sont observées, elles seront notées "A₁" et "A₂". Leurs paramètres RPE sont répertoriés au tableau III.3.

Signal	A ₁	A ₂
g _{//}	2,2368	2,1233
g _⊥	2,0397	2,0148
g _{iso}	2,1054	2,05
A _{//}	157	82
A _⊥	20	32,7
A _{iso}	67	49

Tableau III.3- Paramètres RPE d'un échantillon CuCeO (Cu/Ce=0,01) préparé par la méthode 1 et calciné à 900°C

Les deux premières différences peuvent être simplement dues aux températures et au temps de calcination différents. En effet, comme nous l'avons déjà décrit précédemment,

lorsque la température de calcination augmente (un temps de calcination plus important peut également avoir la même influence), il y a une migration des ions Cu^{2+} pour former des dimères, des clusters et du CuO .

D'après le tableau III.3 nous constatons que le signal " A_1 " a les mêmes paramètres que le signal "A", il est donc attribué à des ions Cu^{2+} dans des sites octaédriques isolés dans la cérine. Alors que l'espèce " A_2 " correspondrait d'après ses paramètres à des ions Cu^{2+} dans une symétrie carrée plane (35,36). Etant donnée la finesse des raies de ce signal, nous pouvons supposer que les ions correspondants sont des espèces monomères. Le fait d'observer deux signaux différents " A_1 " et " A_2 " montre que la méthode de préparation de cet échantillon n'a pas été assez suffisante pour homogénéiser la structure du solide. Cet effet a été probablement accentué par la très faible teneur en cuivre.

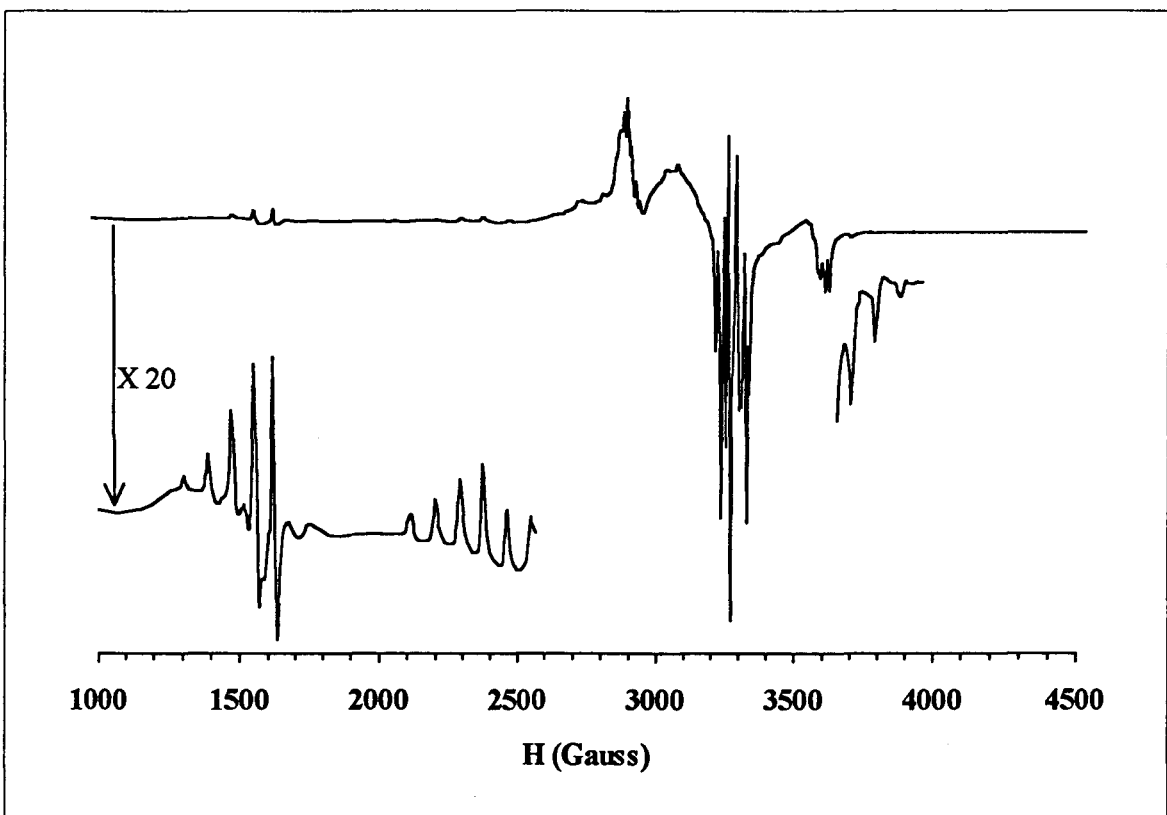


Figure III.11- Spectre RPE d'un échantillon CuCeO ($\text{Cu/Ce}=0,01$) préparé par la méthode 1 et calciné à 900°C .

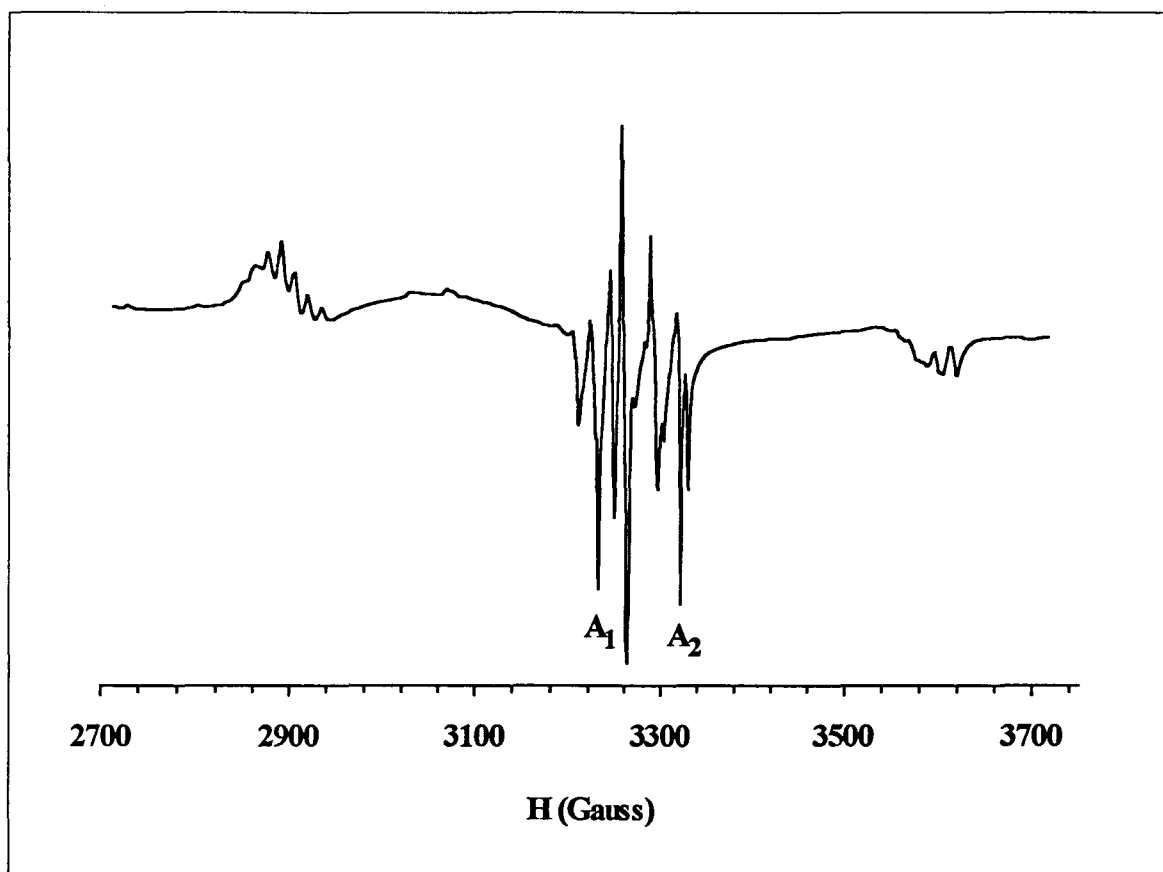


Figure III.12- Spectre RPE d'un échantillon CuCeO ($\text{Cu/Ce}=0,01$) préparé par la méthode 1 et calciné à 900°C (fenêtre plus large).

III.A.2.5- Spectres obtenus en bande Q:

L'enregistrement du spectre d'un échantillon à autre fréquence supérieure (exemple lorsqu'on passe de la bande X (9,3 GHz) à la bande Q (35 GHz)) permet de mieux distinguer les différents signaux observés. En effet lorsque deux signaux n'appartenant pas à la même espèce sont imbriqués en bande X, ils vont être séparés l'un de l'autre de façon à ce que le rapport des séparations entre les deux signaux en bande X et en bande Q soit égal au rapport des deux fréquences respectives, tandis que les constantes de couplage dans un même signal e dû à la même espèce (couplage hyperfin par exemple) sont conservées.

Pour les CuCeO , les spectres de deux échantillons ont été enregistrés en bande Q: un échantillon de rapport atomique $\text{Cu/Ce}=2$, calciné à 700°C et un autre de rapport $\text{Cu/Ce}=0,01$ préparé par la méthode 1 et calciné à 900°C .

Les positions prévisibles en gauss en bande Q des différentes raies observées en bande X ont été calculées auparavant en tenant compte du fait que pour une même espèce, les séparations entre les raies dues à des couplages sont conservées, alors que les séparations entre raies d'espèces différentes s'éclatent et ceci proportionnellement au rapport des fréquences, soit environ de 3,77 fois (35/9,3).

Les spectres obtenus pour ces deux échantillons sur lesquels on a également reporté les positions calculées des différents signaux sont présentés sur les figures III.13 à III.15.

On remarque alors qu'aux positions prévues pour le signal A (cas du rapport Cu/Ce=2) ou le signal A₁ (cas du rapport Cu/Ce=0,01), on observe un signal qui a la même allure (largeurs des raies et constante de couplage), mais avec une intensité relativement plus faible qu'en bande X par rapport à l'intensité de l'ensemble du signal. Cette baisse d'intensité est encore plus marquée pour le rapport 2 que pour le rapport 0,01. En fait au niveau des composantes perpendiculaires, on observe plusieurs autres raies de même largeur qui pourraient être dues aux deux isotopes ⁶³Cu et ⁶⁵Cu.

Pour le signal A₂ observé uniquement pour le rapport 0,01, aux positions calculées à partir des composantes perpendiculaires en bande X, on observe un signal de très faible intensité et qu'on attribue au signal A₂ en bande Q.

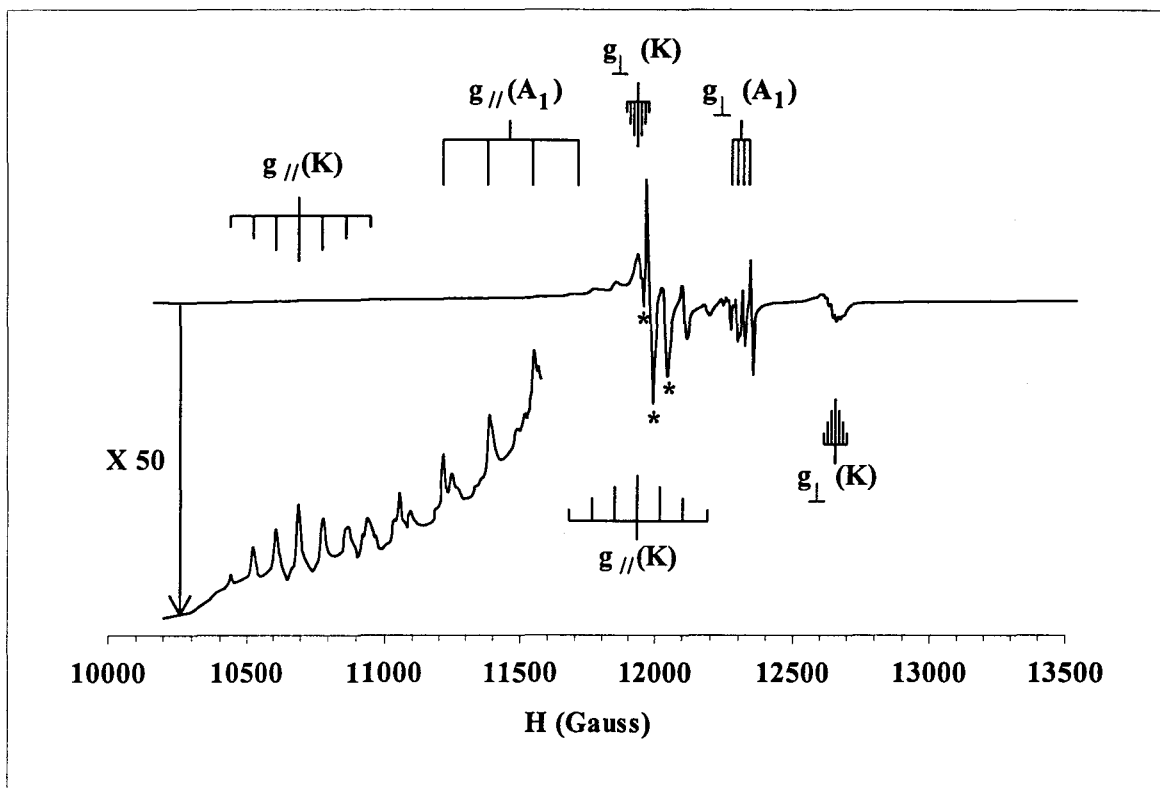


Figure III.13-Spectre RPE en bande Q d'un échantillon CuCeO (Cu/Ce=0,01) calciné à 900°C.

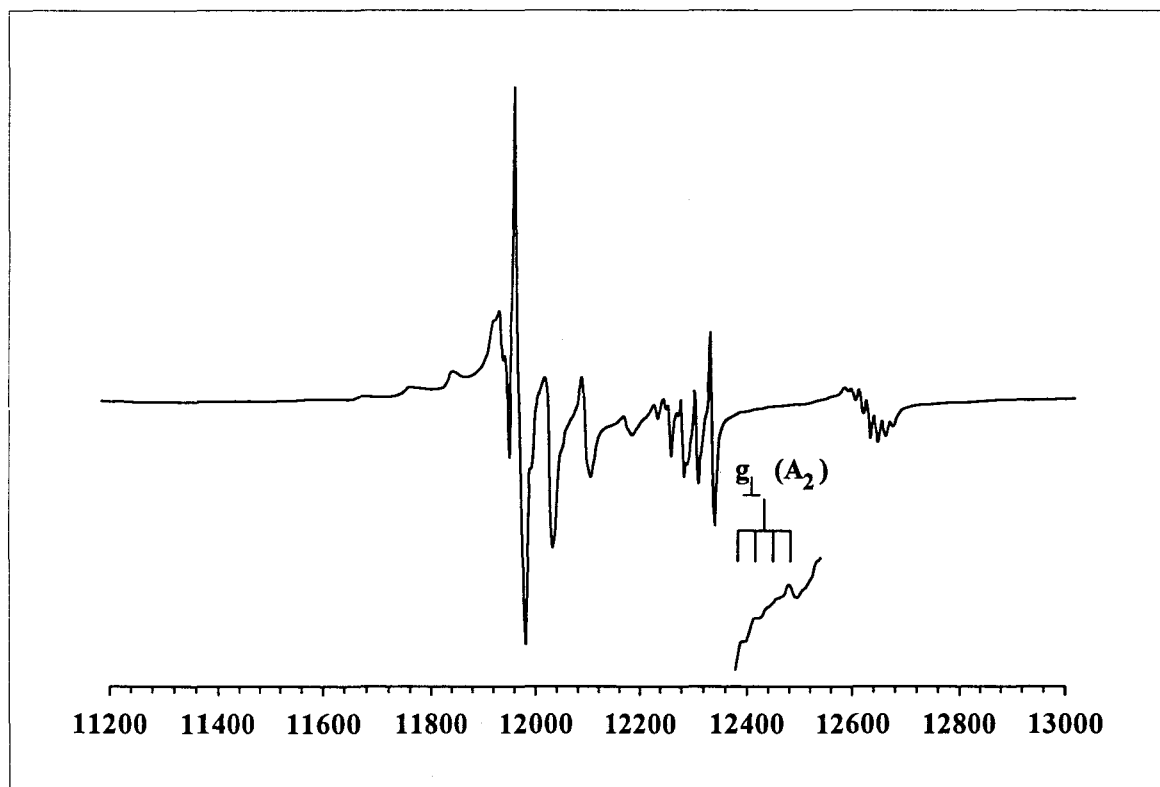


Figure III.14-Spectre RPE en bande Q d'un échantillon CuCeO (Cu/Ce=0,01) calciné à 900°C (fenêtre plus large).

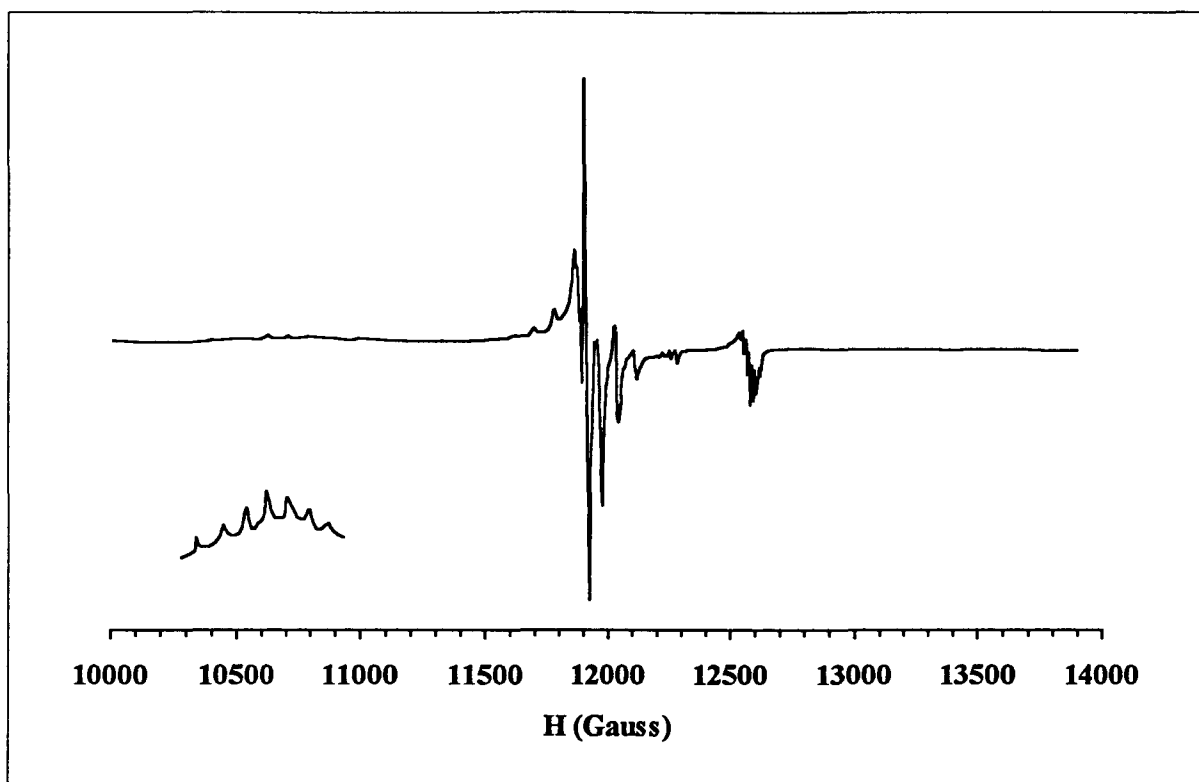


Fig III.15- Spectre RPE en bande Q d'un échantillon CuCeO (Cu/Ce=2) calciné à 800°C.

Toutes les raies correspondant au signal K à champ normal, se retrouvent à leurs positions prévues. Quant au signal à champ moitié, dont la position par rapport au reste du signal dépend de la fréquence à laquelle est enregistré le spectre, et qui devrait alors apparaître aux environs de 5400 G en bande Q, aucune trace de ce signal n'est observée dans cette zone du spectre. Or si on tient compte de la relation:

$$I_{rel.} = \frac{I(\Delta M_s=2)}{I(\Delta M_s=1)} = \frac{A}{r^6} \left(\frac{9,1}{\nu}\right)^2$$

on s'aperçoit que l'intensité du signal à champ moitié diminue lorsque la fréquence augmente, lorsqu'on passe de la bande X à la bande Q. Cette intensité devrait diminuer d'environ 15 fois ($3,77^2$). Cependant cette baisse de l'intensité n'explique pas à elle seule la disparition de ce signal, puisque l'utilisation du spectromètre à un haut gain devrait permettre l'observation de ce signal (sauf s'il y a élargissement), ce qui n'a pas été le cas.

Rappelons, que théoriquement si $D \ll h\nu$, ce qui est le cas des oxydes CuCeO ($D=0,066 \text{ cm}^{-1}$) aussi bien en bande X ($0,3 \text{ cm}^{-1}$) qu'en bande Q ($1,1 \text{ cm}^{-1}$), on devrait observer les transitions permises et interdites (27).

Parallèlement à la disparition du signal à champ moitié, on observe trois raies marquées d'un astérisque sur le spectre (figure III. 13) et d'intensités très importantes et dont les positions ne correspondent à aucun signal en bande X. On peut alors penser que ces raies pourraient être dues au signal à champ moitié, puisque ce dernier est le seul qui n'a pas été observé en bande Q. De plus les largeurs de ces raies et la séparation entre chacune d'entre elles (de l'ordre de 80 G), sont proches respectivement des largeurs des raies et de la constante de couplage du signal à champ moitié. Pour essayer d'expliquer cela, nous devons tenir compte de la relation suivante, qui permet de calculer la position du signal à champ moitié, en fonction de la fréquence du spectromètre et de D et E (11):

$$H_{\min}^{(\Delta M_s=2)} = \frac{1}{2g\beta} \left[(h\nu)^2 - 4\left(\frac{D^2}{3} + E^2\right) \right]^{\frac{1}{2}}$$

Pour une symétrie axiale $E=0$, et si on calcule H_{\min} en bande Q d'après cette équation, on s'aperçoit alors que la correction à apporter est de l'ordre de 250 G par rapport à celle calculée par la formule habituelle $h\nu = g\beta H$ (5813 G au lieu de 5558 G). Ce qui montre que malgré ce déplacement, la position prévue pour le signal à champ moitié reste toujours dans les champs faibles, où aucun signal n'a été observé.

Ce déplacement important des champs magnétiques faibles aux champs normaux reste donc inexpliqué. Rappelons cependant que dans le cas des oxydes mixtes de cuivre et de thorium, pour lesquels il a été observé en RPE des signaux de dimères et de monomères, dont un des monomères est similaire au signal A (ou A_1), aucun signal équivalent en bande Q aux trois raies intenses des CuCeO n'a été obtenu et ce, malgré les structures proches de la thorie et de la cérine.

Un autre cas intéressant est celui du monohydrate d'acétate de cuivre (37). En effet un signal à champ faible a été observé pour ce composé en bande X, qui est alors déplacé au champ normal en bande Q. Ce déplacement a été expliqué par la supraconductivité de ces

composés, car le signal à champ faible était similaire à celui obtenu pour des oxydes supraconducteurs autour de la température critique. Cependant nous ne pouvons adopter cette explication pour les CuCeO , car le signal obtenu pour le monohydrate d'acétate de cuivre se trouve situé à des champs très faibles, et non pas à champ moitié.

III.A.2.6- Conclusion:

L'étude RPE des solides CuCeO en fonction du rapport atomique Cu/Ce a montré que lorsqu'on augmente la teneur en cuivre dans ces systèmes, le cuivre n'est pas inséré dans la cérine de façon homogène, mais qu'à partir d'un rapport Cu/Ce compris entre 0,2 et 0,5, une partie du cuivre est agglomérée dans une phase CuO , et le reste est incorporé dans la cérine et forme ainsi l'équivalent d'un solide dont le rapport Cu/Ce serait plus faible que 0,5.

On a pu montrer également que la méthode de préparation peut jouer un rôle quant aux différents sites des ions Cu^{2+} , surtout lorsque la teneur en cuivre est très faible. Ainsi dans le cas du rapport $\text{Cu/Ce}=0,01$, suivant la méthode de préparation, deux espèces Cu^{2+} monomères ont été observées pour l'échantillon préparé par la méthode 1 au lieu d'une pour celui préparé par la méthode 4.

L'enregistrement du spectre en bande Q a permis l'identification de la plupart des signaux observés en bande X. Il reste cependant deux phénomènes inexpliqués:

-la disparition du signal K à champ faible.

-l'apparition d'un signal intense à champ normal.

III.B- Caractérisation des solides à l'état réduit:

Les catalyseurs à l'état réduit sont obtenus par réduction de ces derniers après calcination, sous un flux d'un mélange gazeux d'hydrogène et d'hélium purs (N55), de rapport $H_2/H_c=1/5$ et un débit total de 5 l/h, à la température souhaitée, dans le même micro-réacteur qui servira ultérieurement aux tests catalytiques et ceci pendant 16 heures.

III.B.1- Evolution du spectre RPE d'un échantillon CuCeO (Cu/Ce=0,5) en fonction de la température de réduction:

III.B.1.1- Echantillon chauffé à 400°C:

La figure III.16 montre l'évolution du signal RPE de cet échantillon en fonction de la température de réduction de 100°C à 400°C. Pour rendre compte de l'évolution qualitative de l'intensité des signaux, les gains relatifs d'enregistrement des spectres sont également reportés.

Dès la réduction à 100°C, le signal A' disparaît, les composantes perpendiculaires du signal A deviennent alors bien visibles et relativement intenses par comparaison au signal de l'échantillon non réduit, mais ses composantes parallèles ne sont pas visibles. La disparition du signal A' peut être expliquée par la réduction des ions Cu^{2+} responsables de ce signal en ions Cu^+ et/ou Cu^0 qui ne sont pas détectables en RPE. Ceci confirme que les deux signaux A et A' coexistent même pour les échantillons calcinés seulement à 400°C, mais que le signal A est masqué par le signal A'. Lors de la réduction, les ions Cu^{2+} responsables du signal A' sont plus facilement réductibles que ceux responsables du signal A.

Lorsque la température de réduction augmente, l'intensité du signal A diminue progressivement et à 400°C ce signal a pratiquement disparu.

Parallèlement à la disparition des signaux A' et A, on observe la formation d'un signal large caractéristique de petits agrégats de CuO, dont l'intensité augmente et la largeur diminue avec la température de réduction: ce qui prouve que leur taille diminue. Ceci peut s'expliquer

par la réduction progressive de ces agrégats de CuO, ce qui diminue leur taille et les rend détectables.

Le fait que les ions responsables du signal A' soient réduits à une faible température montre qu'ils sont facilement accessibles aux molécules d'hydrogène, et qu'ils sont donc probablement des espèces de surface. Par contre, les ions responsables du signal A seraient des espèces de l'intérieur du solide, puisque ces derniers ne sont complètement réduits qu'après 400°C.

Les agrégats de CuO ne sont pas complètement réduits à 400°C. Or ces espèces se réduisent habituellement à des températures plus basses, car elles sont souvent situées à la surface du catalyseur. Il est donc possible que ces agrégats de CuO soient situés au coeur du solide, et donc difficilement accessibles à la réduction expliquerait ainsi leur réduction à plus haute température.

III.B.1.2- Echantillon chauffé à 700°C:

De même que pour l'échantillon calciné à 400°C, le signal A' disparaît dès une température de réduction de 100°C, le signal A disparaît complètement seulement à 400°C, et il y a formation d'un signal large de CuO au delà de 250°C (Figure III.17). Il faut cependant remarquer la présence d'un signal large de CuO pour l'échantillon non réduit, qui disparaît avec la réduction et dès 100°C. Ce CuO serait donc formé à la surface du solide. Il existerait donc deux types de CuO: le premier situé dans la masse, qui est le plus important en quantité et qui serait présent dès la préparation et le deuxième, de surface, moins important et qui se formerait au cours de la calcination.

Quant au signal des dimères, son intensité diminue considérablement avec la température de réduction et il disparaît lorsque cette dernière atteint 150°C. Ce qui montre que ces dimères sont situés également près de la surface ou qu'ils sont plus favorables à la réduction que leurs homologues monomères.

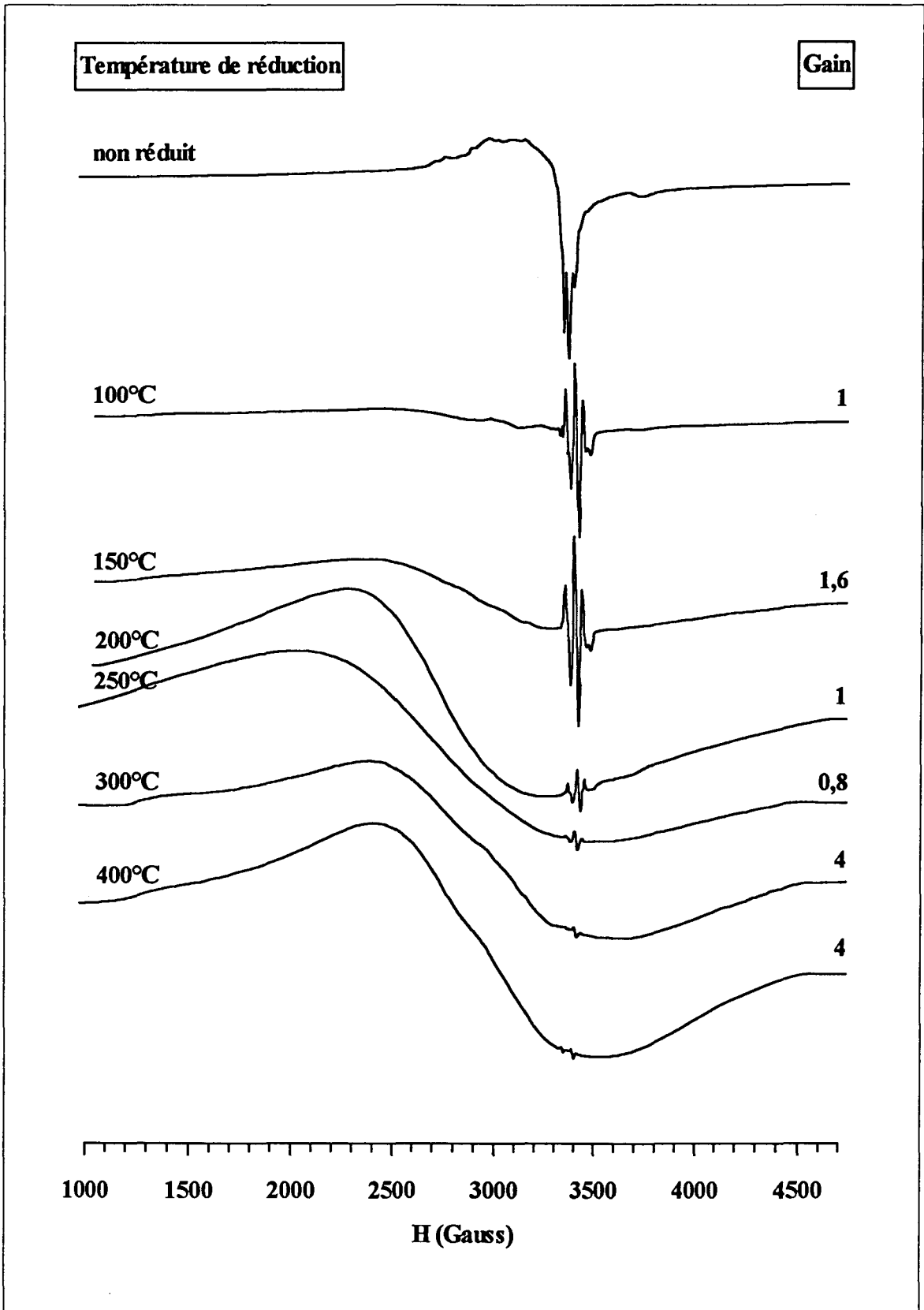


Figure III.16- Evolution du signal RPE d'un échantillon CuCeO ($\text{Cu/Ce}=0,5$) calciné à 400°C en fonction de la température de réduction.

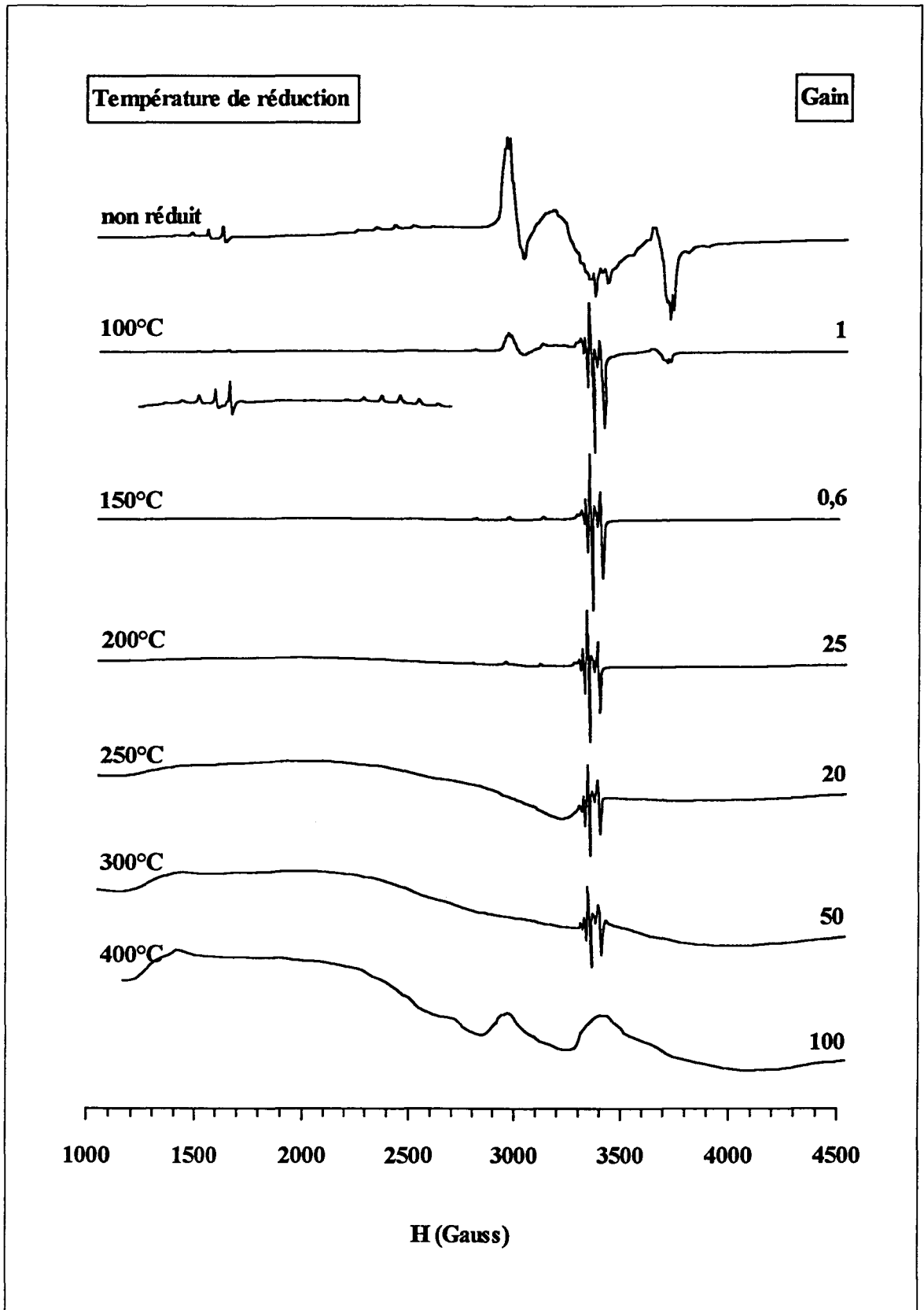


Figure III.17- Evolution du signal RPE d'un échantillon CuCeO (Cu/Ce=0,5) calciné à 700°C en fonction de la température de réduction.



III.B.2- Evolution du spectre RPE des échantillons CuCeO à l'état réduit en fonction du rapport atomique Cu/Ce:

III.B.2.1- Cas des échantillons préparés par la méthode 4:

Les spectres de trois échantillons de rapports atomiques 0,2, 1 et 2, calcinés à 700°C et réduits de 100°C à 400°C ont été enregistrés. Les spectres obtenus pour les deux premiers rapports sont présentés sur les figures III.18 et III.19. Pour le rapport 2, l'évolution du signal est similaire à celle observée pour le rapport 1.

On remarque alors une évolution des signaux en fonction de la température de réduction similaire à celle observée dans le cas de l'échantillon de rapport Cu/Ce=0,5, avec cependant quelques différences quant à la température de disparition des différents signaux.

Dans le cas du rapport 0,2, la disparition du signal des dimères se produit lorsque l'échantillon est réduit à 100°C, celle du signal A a lieu à 250°C. De plus il n'y a pas de formation du signal de CuO. La réduction des différents ions Cu²⁺ se fait donc à plus basse température: ceci pourrait s'expliquer par le fait que pour ce rapport, la quantité de CuO formée au cours de la calcination est beaucoup plus faible rendant ainsi l'accès des molécules d'H₂ plus facile. On remarque également (voir spectre de l'échantillon réduit à 100°C sur la figure III.18) un dédoublement en trois composantes de chacune des raies perpendiculaires et parallèles. Ce dédoublement pourrait être dû à une interaction entre les ions Cu²⁺ et deux atomes d'hydrogène ($I=\frac{1}{2}$), puisque la constante de couplage de la structure superhyperfine est très faible (environ 5 G), ce qui explique que la densité électronique se trouve essentiellement sur l'ion Cu²⁺.

Pour le rapport 1, lorsque la température de réduction est de 100°C, il reste un résidu du signal large A' et le signal K a une intensité encore très importante. A 150°C, les signaux A' et K ont complètement disparu et il faut aller au-delà de 200°C pour réduire le signal A. De même que pour le rapport 0,5, pour l'échantillon non réduit il existe un signal large de CuO qui disparaît lors de la réduction à 100°C, et il apparaît un autre signal large à partir de 150°C. De plus, la couleur de cet échantillon réduit est rouge "brique" et le réglage du pont hyperfréquence du spectromètre est très difficile, il faut alors utiliser une très petite quantité de

solide pour y arriver. Ces deux dernières observations indiquent que lors de la réduction, il se forme une grande quantité de cuivre métallique Cu^0 .

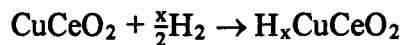
Dans le cas du rapport 2, l'étude du solide à l'état réduit par RPE a conduit exactement aux mêmes observations que dans le cas du rapport 1, aussi bien en ce qui concerne l'évolution des différents signaux que pour la couleur caractéristique de Cu^0 .

III.B.2.2- Cas de l'échantillon CuCeO de rapport $\text{Cu/Ce}=0,01$ préparé par la méthode 1 et calciné à 900°C .

a) Réduction sous H_2 ou C_2H_4 :

Outre le mode de préparation, la température et le temps de calcination différents de ceux des autres échantillons étudiés, la méthode de réduction a été également différente. En effet cet échantillon a été réduit sous une atmosphère d'hydrogène de 10 Torr (ou sous une atmosphère de C_2H_4 de 30 Torr), et ceci pendant 3 heures. Le but de ce paragraphe est de comparer le comportement des différents signaux observés pour cet échantillon lors de la réduction. (figure III.20).

On s'aperçoit que la réduction à température ambiante, n'affecte aucun signal. Par contre, de 100 à 300°C , les raies du signal A_1 sont dédoublées en trois composantes. Ce dédoublement a déjà été signalé auparavant pour un autre échantillon et a été expliqué par une interaction entre les ions Cu^{2+} et 2 atomes d'hydrogène (ou ici de C_2H_4). Ce type d'interaction a été proposé pour d'autres complexes H_2 -Métal (38-40) et a été expliqué par la formation d'un bronze selon le mécanisme suivant:



De plus, à partir de 300°C , il apparaît un nouveau signal noté C, dont l'intensité augmente avec la température de réduction. Les paramètres de ce signal ($g_{\parallel}=1,924$ et $g_{\perp}=1,957$) indiquent qu'il s'agit d'ions Ce^{3+} (39, 41-42). A 700°C , les signaux A_2 et K disparaissent. Par contre le signal A_1 est toujours présent même à cette température.

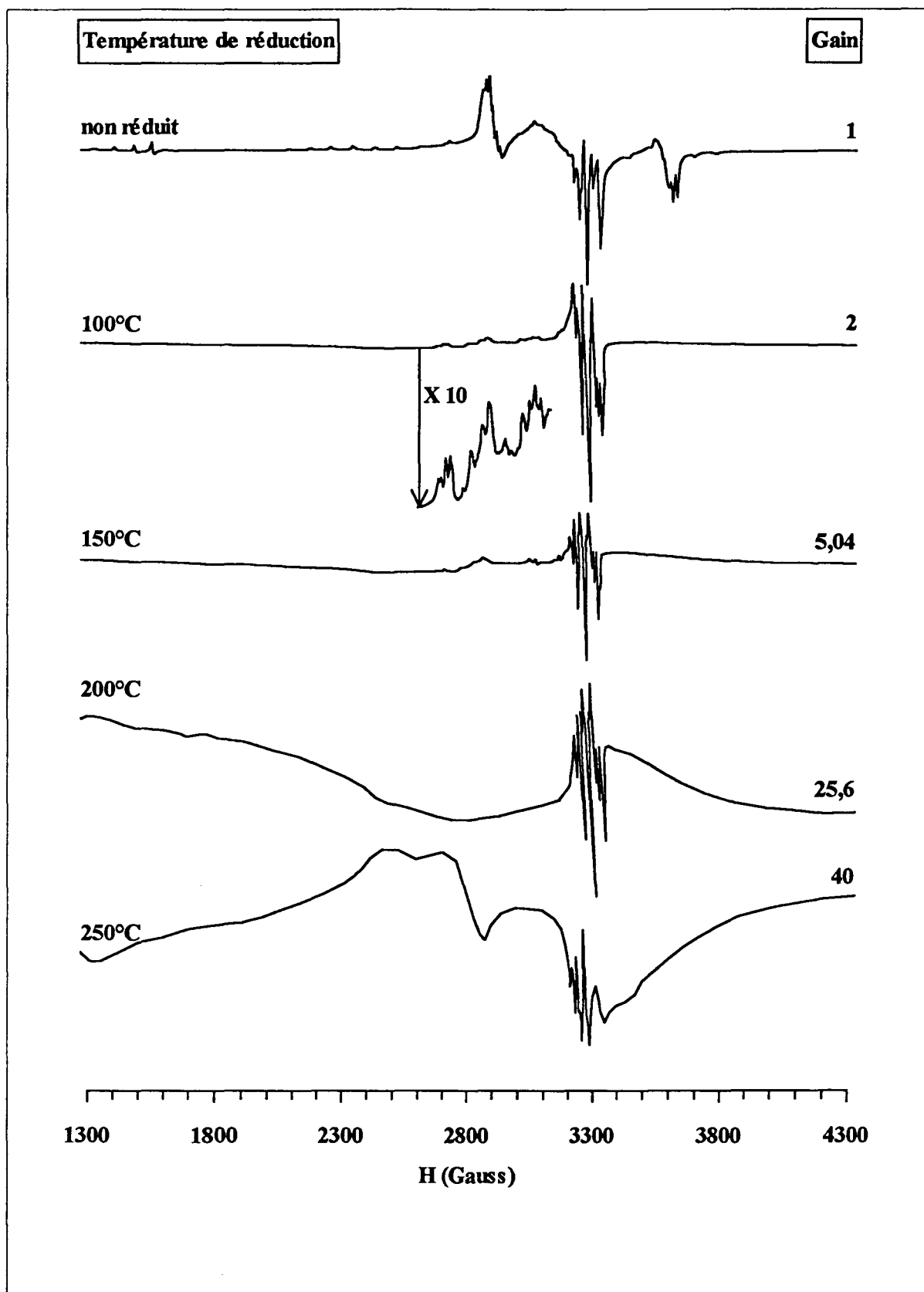


Figure III.18- Evolution du signal RPE d'un échantillon CuCeO ($\text{Cu/Ce}=0,2$) calciné à 700°C en fonction de la température de réduction.

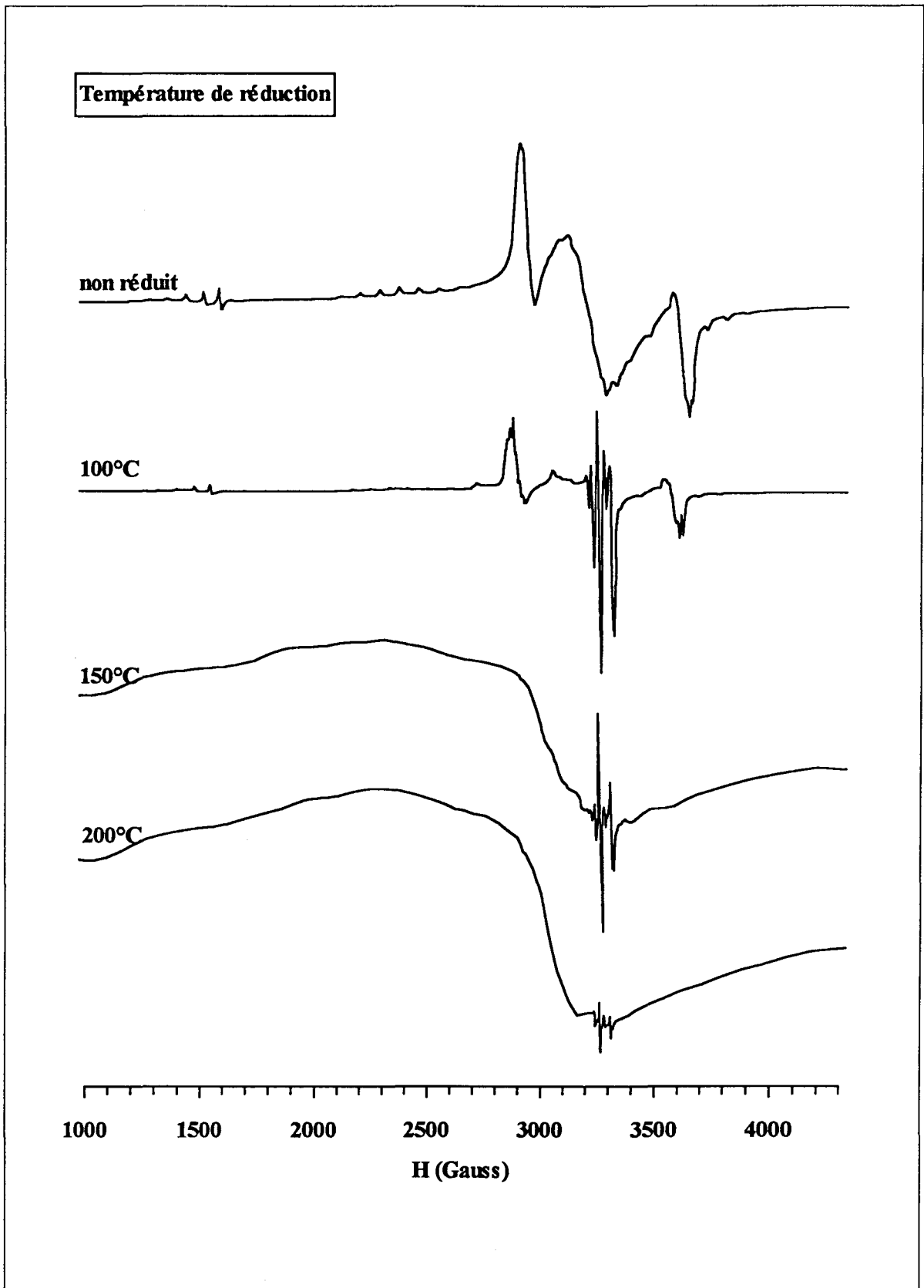


Figure III.19- Evolution du signal RPE d'un échantillon CuCeO (Cu/Ce=1) calciné à 700°C en fonction de la température de réduction.

Sur la figure III.21 est présenté le spectre RPE du solide réduit à 700°C après adsorption, puis désorption d'O₂ (10 Torr) à température ambiante.

L'adsorption d'oxygène provoque l'augmentation du signal C et la disparition du signal A₁. En outre, il apparaît un nouveau signal ($g_{\parallel}=2,157$ et $g_{\perp}=2,004$), caractéristique d'espèces O₂⁻ (42-44). La désorption d'oxygène régénère le signal A₁.

L'apparition du signal C (ions Ce³⁺) lors de la réduction est certainement accompagnée de la création de lacunes d'oxygène ou de groupement OH. Notons que ce signal n'a pas été observé pour les rapports Cu/Ce plus importants. La présence de cuivre a donc une influence inhibitrice sur la formation d'ions Ce³⁺ (42). De plus l'intensité de ce signal augmente lors de l'adsorption d'oxygène, ce qui montre que les ions responsables de ce signal sont stabilisés en présence d'O₂, grâce à la formation de O₂⁻.

La disparition du signal A₁ au cours de l'adsorption d'oxygène pourrait s'expliquer par des fortes interactions dipolaires entre les ions Cu²⁺ responsables de ce signal et les molécules d'O₂ adsorbées, puisqu'ils sont régénérés lors de la désorption. La réduction plus difficile de ces ions pourrait être due au fait que les ions Cu²⁺ responsables du signal A₁ occupent des sites substitutionnels. En effet, leur présence dans la masse, n'explique pas à elle seule cette réduction difficile, car ces ions interagissent aussi bien avec l'hydrogène (dédoublage des raies lors de la réduction), qu'avec l'oxygène (disparition du signal).

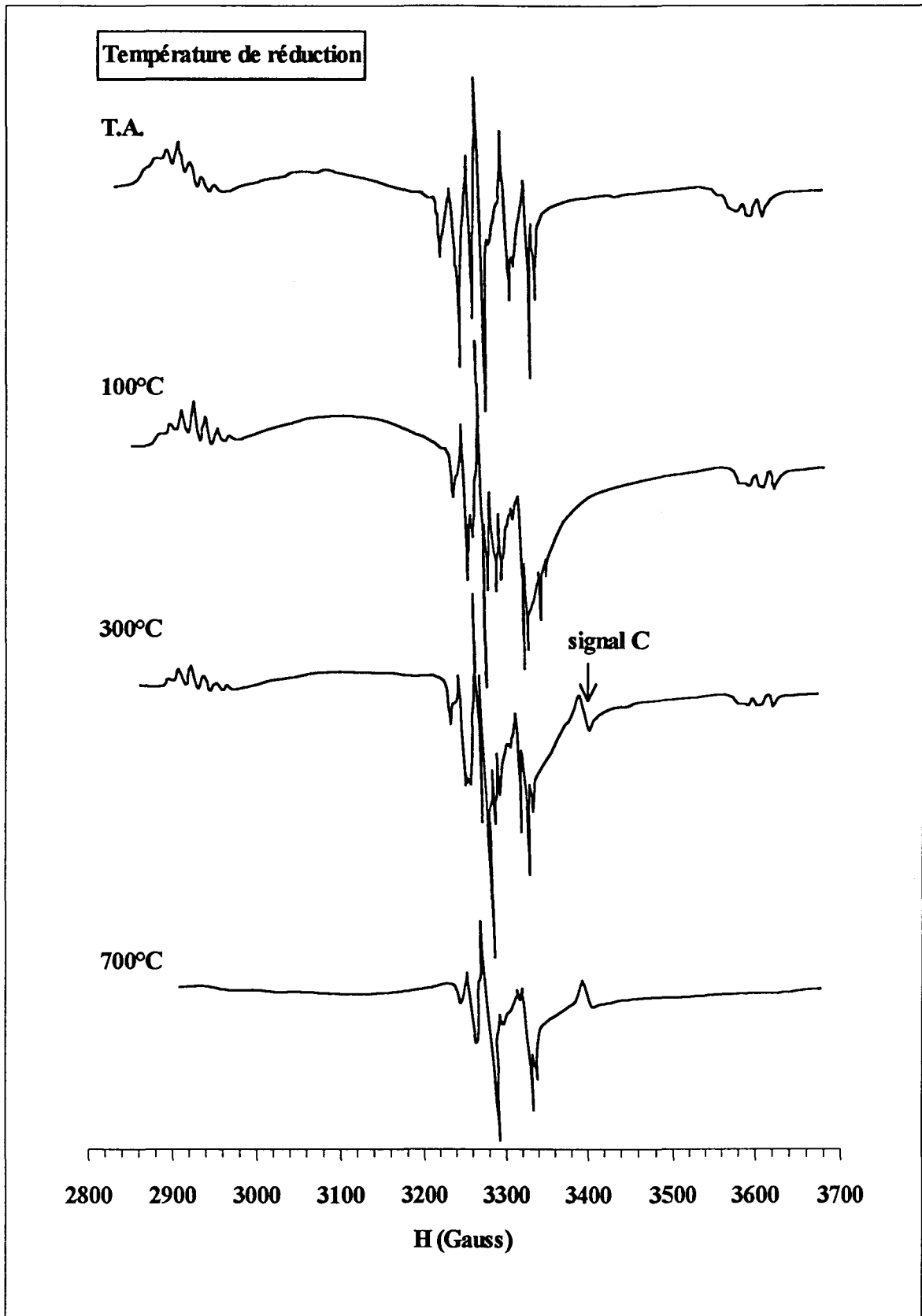


Figure III.20- Evolution du signal RPE d'un échantillon CuCeO ($\text{Cu/Ce}=0,01$) préparé par la méthode 1 et calciné à 900°C en fonction de la température de réduction.

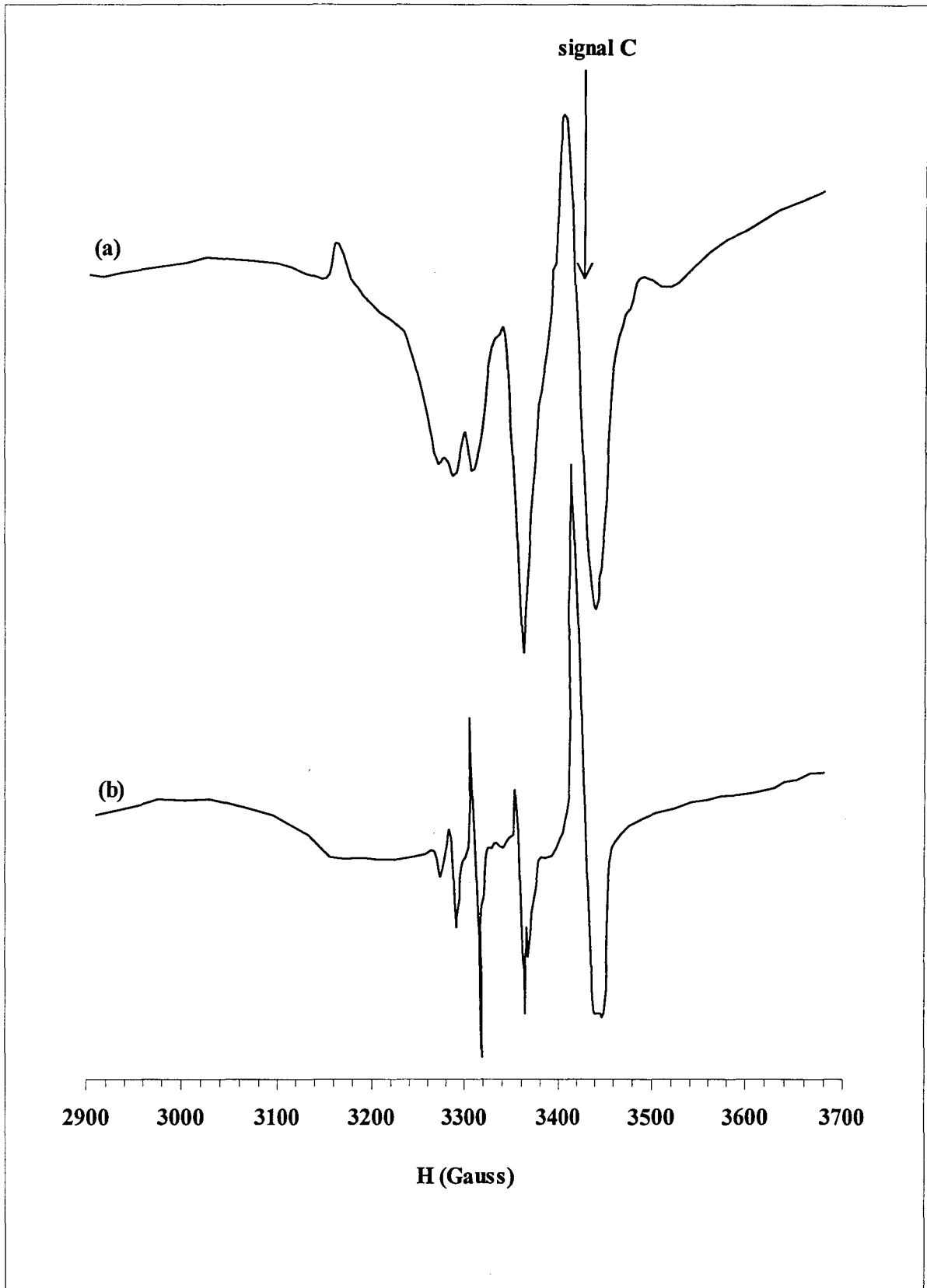


Figure III.21- Spectre RPE d'un échantillon CuCeO (Cu/Ce=0,01) préparé par la méthode 1, calciné à 900°C et réduit à 700°C, après (a) adsorption puis (b) désorption d'O₂.

b) Adsorption de CO:

L'adsorption de CO (30 Torr) a été réalisée sur l'échantillon calciné à 900°C et évacué à 400°C pendant 3 heures (Figure III.22).

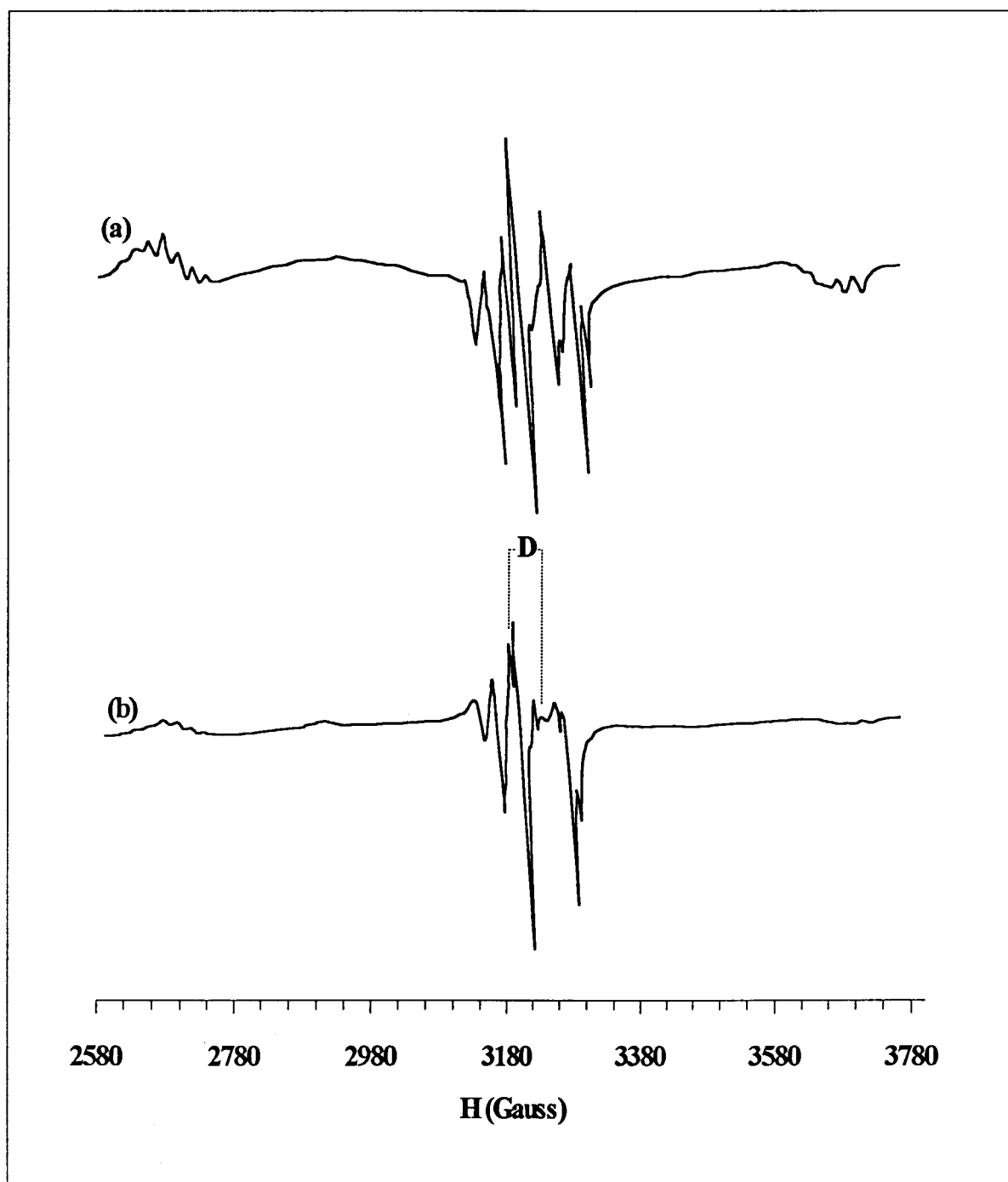
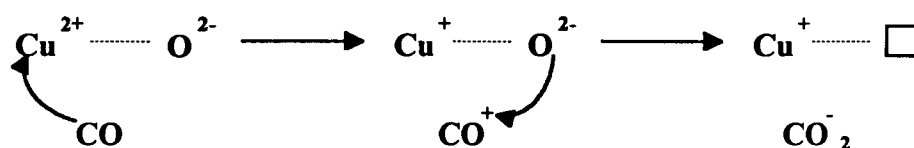


Figure III.22- Spectre RPE d'un échantillon CuCeO (Cu/Ce=0,01) préparé par la méthode 1, calciné à 900°C, après adsorption de CO à (a) température ambiante (b) 300°C.



A température ambiante, cette adsorption n'a provoqué aucun changement des différents signaux. Par contre à 300°C, les intensités des signaux A₂ et K diminuent, le signal A₁ reste inchangé. Il apparaît un signal supplémentaire noté D ($g_{xx}=2,0048$, $g_{yy}=2,0075$ et $g_{zz}=2,0368$), caractéristique de radicaux CO₂[•] (45-47). L'évolution des différents signaux est finalement semblable à celle observée lors de la réduction de l'échantillon suivie d'adsorption d'O₂. Il y a donc réduction des ions Cu²⁺ responsables des signaux A₂ et K en Cu⁺ ou Cu⁰, et de ce fait il y a formation probablement au cours de la réduction par CO, du radical CO⁺. Ce radical n'a pas été détecté dans notre cas, mais de nombreux auteurs (46-53) ont observé cet intermédiaire juste avant sa participation à la réaction. Ici, la durée de vie de ce produit est certainement trop courte et il n'est pas détecté par RPE car il peut réagir avec O²⁻ et former CO₂^{•-} suivant le mécanisme:



III.B.3- Conclusion:

Il apparaît d'après l'étude des solides à l'état réduit que:

-dès le séchage des catalyseurs, il y a coexistence des signaux A et A' et donc des deux types d'ions responsables de ces signaux,

-les ions responsables du signal A' (clusters de Cu²⁺) seraient localisés à la surface du solide, étant donné la faible température à laquelle ils sont réduits,

-les ions responsables du signal A (ions Cu²⁺ monomères dans des sites octaédriques) seraient localisés dans la masse du solide et dans des sites substitutionnels. En effet, il faut

atteindre des températures relativement importantes pour les réduire, bien qu'on observe une interaction avec différents réactants.

-la réduction des dimères est plus facile que celle des monomères dont ils sont issus, ceci montre que la formation de ces dimères a lieu près de la surface, ou alors que la réduction de chacun des ions Cu^{2+} formant une paire de cuivre est facilitée par la présence du deuxième ion.

-il existe deux types de CuO pour les rapports $\text{Cu/Ce} > 0,5$, le plus important serait dans le coeur du solide et donc plus difficile à réduire, et l'autre sous forme de petits agrégats à la surface. La présence de CuO a pour effet d'empêcher la réduction des autres ions. Pour les rapports plus importants, il se forme du Cu^0 provenant certainement directement de la réduction de CuO .

-lors de la réduction, il y a création de lacunes d'oxygène ou de groupements OH qui jouent un rôle important lors de l'adsorption d'autres molécules et qui auront certainement également un rôle important en catalyse.

BIBLIOGRAPHIE:

- (1) B.BLEANNEY, K.D.BOWERS, Proc. Royal. Soc. London Ser. A. 214, 451 (1952).
- (2) C.C.CHAO, J.H.LUNSFORD, J. Chem. Phys. 57, 2890 (1972).
- (3) D.M.CLEMENTZ, T.J.PINNAVIA, M.M.MORTLA, J. Phys. Chem. 77, 196 (1973).
- (4) M.IWAZAKI, J. Magn. Reson. 16, 417 (1974).
- (5) H.TOMINAGA, Y.ONO, T. KEII, J. Catal. 40, 197 (1975).
- (6) G.MARTINI, V.BASSETI, M.F.OTTAVIANI, J. Chim. Phys. 77, 311 (1980).
- (7) J.CHOISNET, D.CORNET, J.F.HEMIDY, N. NGUYEN, Y.DAT, J. Solid. State Chem. 40, 161 (1981).
- (8) S.S.EATON, G.R.EATON, K.M.MORE, B.M.SAWANT, J. Am. Chem. Soc. 105, 6560 (1983).
- (9) N.NAKUTA, AKAZUSAKA, A.YAMAZAKI, J.MUYAHARA, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 80, 3245 (1984).
- (10) P.ARRIZABALAGA, P.CASTON, M.GEOFFROY, J.P.LAURENT, Inorg. Chem. 24, 3656 (1985).
- (11) S.S.EATON, G.R.EATON, C.K.CHANG, J. Am. Chem. Soc. 107, 3177 (1985).
- (12) H.LEE, M.NARAYANU, L.KEVAN, J. Phys. Chem. 89, 2419 (1985).
- (13) M.G.ALPHONSO-AMIGA, S.SCHLICK, J. Phys. Chem. 90, 6353 (1986).
- (14) M.AMARA, L.GENGEMBRE, D.OLIVIER, Appl. Catal. 41, 147 (1988).

- (15) R.K.KUKKADAPU, L.KEVAN, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **86**,691 (1990).
- (16) S.KAWATA, H.YOKOI, M.IWAIZUMI, Bull Chem. Soc. Jpn. **63**, 3414 (1990).
- (17) R.BECHARA, G.WROBEL, C.F.AISSI, M.GUELTON, J.P.BONNELLE, A.ABOUKAIS, Chem. Mater. **2**, 518 (1990).
- (18) R.BECHARA, A.D'HUYSSER, C.F.AISSI, M.GUELTON, J.P.BONNELLE, A.ABOUKAIS, Chem. Mater. **2**, 522 (1990).
- (19) A.ABOUKAIS, R.BECHARA, D.GHOUSSOUD, C.F.AISSI, M.GUELTON, J. P. BONNELLE, J. Chem. Soc. Faraday. Trans. **87**, 631 (1991).
- (20) M.VALKO, M.MELNICK, H.MORRIS, R.F.BILTON, P.PELIKAN, Chem. Phys. Lett. **183**, 372 (1991).
- (21) K.J.OBERHAUSEN, J.F.RICHARDSON, R.M.BUCHANAN, J.M.MCLUSKER, D.N.HENDRICKSON, J.M.LATOURE, Inorg. Chem. **30**, 1357 (1991).
- (22) A.ABOUKAIS, A.BENNANI, C.F.AISSI, G.WROBEL, M.GUELTON, J. Chem. Soc. Faraday. Trans. **88**, 615 (1992) et **88**, 1321 (1992).
- (23) A. KUNCAKA, A. LOUATI, M. CROSS, C. HAUBTMANN, M. BERNARD, J. J. ANDRE, Y. FRERE, J. P. BRUNETTE, J.Chem. Soc. Faraday Trans. **89**, 4299 (1993).
- (24) P.CHANTEMPS, G.GELLON, B.MORIN, J.L.PIERRE, C.PROVENT, S.M.REFAIF, C.G.BEGUIN, A.ELMARZOUKI, G.SERRATRICE, E.SAINT-AMAR, Bull Soc. Chim. Fr. **131**, 434 (1994).
- (25) R.BECHARA, A.ABOUKAIS, M.GUELTON, A.D'HUYSSER, J.GRIMBLOT, J. P.BONNELLE, Spectroscopy Lett. **23**, 1237 (1990).
- (26) E.ABI-AAD, A.BENNANI, J.P.BONNELLE, A.ABOUKAIS, J. Chem. Soc. Faraday. Trans., **91**, (1995), à paraître.

- (27) T.D.SMITH, J.R. PILBROW, *Coord. Chem. Rev.* **13**, 173 (1974).
- (28) A.ABRAGAM, B.BLEANEY, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Clarendon, Oxford (1970).
- (29) R.M.DUPEYRE, H.LEMAIRE, A.RASSAT, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 3771 (1965).
- (30) G.F.KOKOSZKA, H.C.ALLEN, G.GORDON, *J. Am. Chem. Phys.* **42**, 3693 (1965).
- (31) G.R.WAGNER, R.T. SCHUMACHER, S.A.FRIEDBERG, *J. Phys. Rev.* **150**, 226 (1966).
- (32) P.MERIAUDEAU, B.CLERJAUD, M.CHE, *J. Phys. Chem.* **87**, 3872 (1983).
- (33) A.ABOUKAIS, R.BECHARA, C.F.AISSI, M.GUELTON, *Chem. Mater.* **3**, 557 (1991).
- (34) C.LAMONIER-DULONGPONT, thèse Lille (1994).
- (35) R.S.EACHUS, W.G.McDUGLE, *Inorg. Chem.* **12**, 1561 (1973).
- (36) L.K.WHITE, R.L.BELFORT, *Chem. Phys. Lett.* **37**, 553 (1976).
- (37) R.JONES, R.JANES, R.ARMSTRONG, K.K.SINGH, P.P.EDWARDS, D.J.KEEBLE, M.R.HARRISON, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **86**, 683 (1990).
- (38) A.LATEF, C.F.AISSI, M.GUELTON, *J. Catal.* **119**, 368 (1989).
- (39) M.DUFAUX, M.CHE, C.NACCACHE, *C. R. Science, Acad. Serc.* **268**, 2255 (1969).
- (40) M.CHE, A.J.TENCH, C.NACCACHE, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1**, **70**, 263 (1974).

- (41) J.L.G.FIERRO, J.SORIA, J.SANG, M.ROJO, *J. Solid State Chem.* **66**, 154 (1987).
- (42) E.ABI-AAD, R.BECHARA, J.GRIMBLOT, A.ABOUKAIS, *Chem. Mater.* **5**, 793 (1993).
- (43) M.CHE, A.J.TENCH, *Adv. Catal.* **32**, 1 (1983).
- (44) X.ZHANG, K.J.KLABUNDE, *Inorg. Chem.* **31**, 1706 (1992).
- (45) W.S.BREY, R.B.GAMMAGE, Y.P.VIRMANI, *J. Phys. Chem.* **75**, 895 (1971).
- (46) J.H.LUNSFORD, J.P.JAYNE, *J. Chem. Phys.* **44**, 1492 (1966).
- (47) C.NACCACHE, Y.BEN TAARIT, M.BOUDART, *C. S. Symp. Ser. N° 40, Molecular Sieves II*, Chemical society, london, 156 (1977).
- (48) W.S.BREY, R.B.GAMMAGE, Y.P.VIRMANI, *J. Chem. Phys.* **75**, 895 (1971).
- (49) P.MOENS, F.CALLENS, P.MATTHYS, F.MAES, R.VEEERBECK, D.NAESSENS, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87**, 3137 (1991).
- (50) P.MERIAUDEAU, M.BREISSE, B.CLAUDEL, **35**, 184 (1974).
- (51) J.C.VEDRINE, C.NACCACHE, *Chem. Phys. Lett.* **18**, 190 (1973).
- (52) N.D.CHAVYLKIN, G.M.ZHIDOMIROV, V.B.KASANSKY, *Chem. Phys. Lett.* **26**, 180 (1974).
- (53) B.CLAUDEL, F.JUILLET, Y.TRAMBOUZE, J.VERON, *Proc. Third Inter. Congr. Catal.* **1**, 214 (1964).

CHAPITRE IV

**Tests Catalytiques: Hydrogénation de
l'isoprène sur les catalyseurs CuCeO**

IV.A- Conditions expérimentales.

La réaction étudiée dans ce travail est l'hydrogénation d'une molécule modèle: l'isoprène (Méthyl-2 butadiène-1,3). Cette molécule présente en effet l'avantage de posséder deux doubles liaisons conjuguées et un groupement méthyl substitué sur le C(2), ce qui induit des effets électroniques particuliers et permet alors d'avoir des informations complémentaires sur la nature des sites actifs du catalyseur en fonction des produits de la réaction obtenus. Cette réaction est schématisée ci-dessous (1):

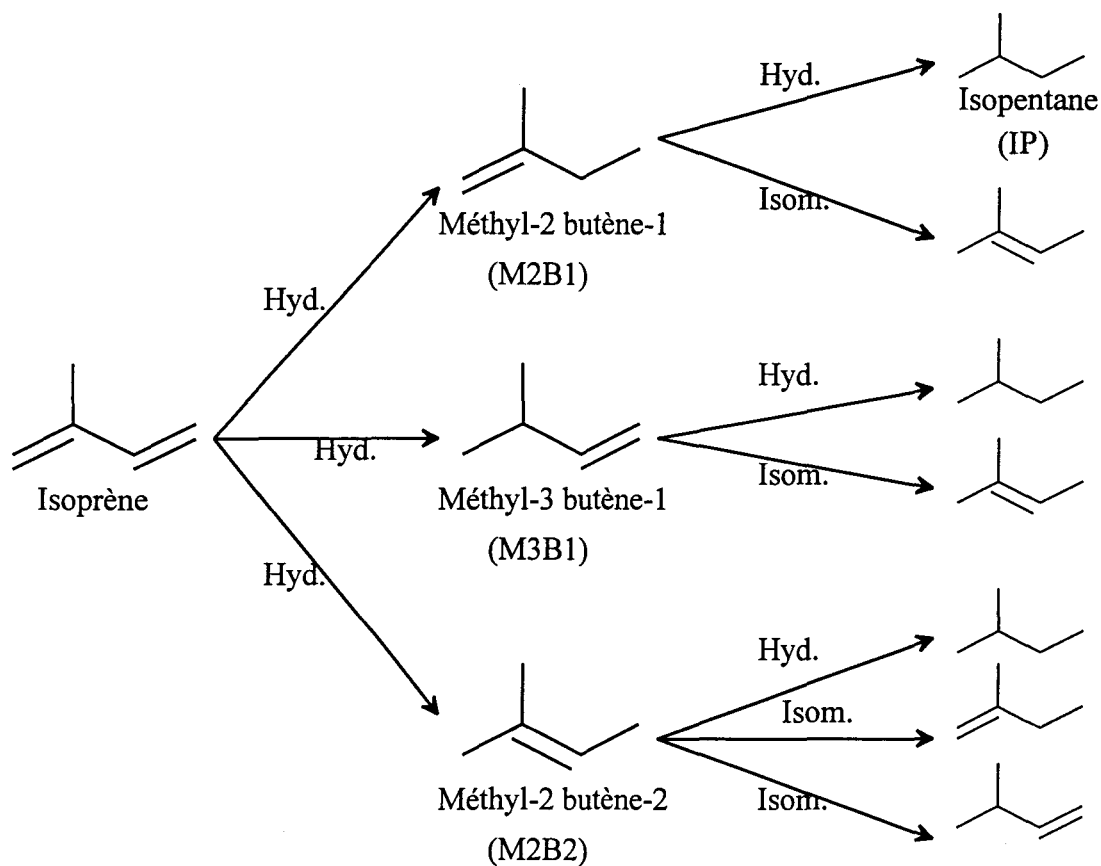


Figure IV.1- Schéma simplifié de la réaction d'hydrogénation et d'isomérisation de l'isoprène.

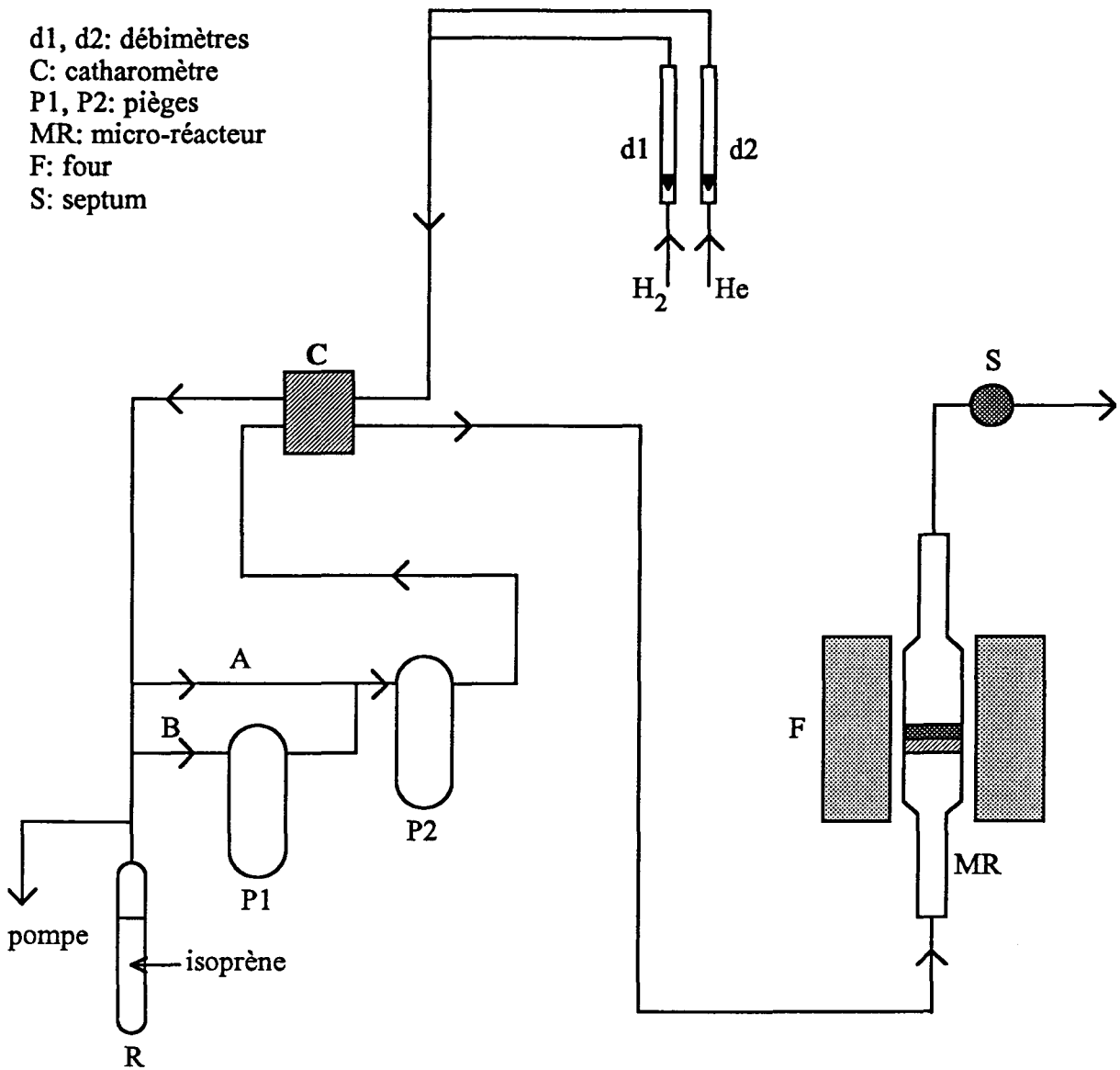


Figure IV.2- Montage catalytique pour l'hydrogénation de l'isoprène.

La réaction est effectuée dans un micro-réacteur en verre, comportant une plaque frittée sur laquelle sont déposés environ 100 mg de catalyseur. Le catalyseur calciné est préalablement réduit pendant 16 heures à la température désirée, sous un mélange hydrogène-hélium. Le débit total utilisé pour la réduction est 5 l/h et la composition du mélange gazeux est $H_2/He=1/5$. Les gaz utilisés N55 sont très purs (99,9995% de pureté).

L'oxygène étant un poison pour le catalyseur, il est nécessaire que le montage ne comporte aucune microfuite de gaz. L'isoprène utilisé est un produit Fluka de pureté supérieure à 99%.

L'introduction de l'hydrocarbure se fait de la manière suivante:

-grâce à un jeu de vannes, les gaz sont déviés dans la partie A du circuit.

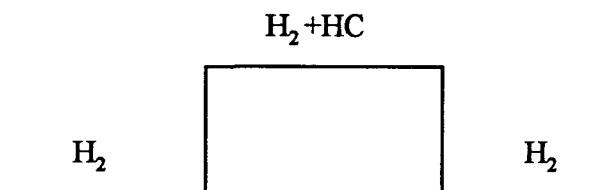
-le piège à injection P1(tube en U) est plongé dans l'azote liquide, et le vide est réalisé dans la partie B grâce à une pompe primaire.

-l'isoprène est introduit dans le piège P1 par une distillation sous pression.

-un nouveau pompage est effectué dans la partie B pour éliminer toute trace de polluant.

-le piège P1 est plongé dans de l'eau à température ambiante et l'isoprène est entraîné, après rétablissement du flux gazeux dans la partie B du circuit, dans le piège P2 lui-même plongé dans un mélange (eau)-(méthanol)-(azote liquide), permettant d'obtenir une température basse et pratiquement constante dans le temps et de fixer ainsi la pression partielle de l'hydrocarbure.

Un catharomètre sensible à la variation de la conductivité thermique et donc à la variation de concentration des gaz au passage de l'hydrocarbure, est relié à un enregistreur. Sur ce dernier, on obtient un signal rectangulaire dont la hauteur est proportionnelle à la concentration en hydrocarbure.



La réaction est réalisée à des températures situées entre 50°C et 90°C, sous un débit d'hydrogène pur (2 l/h).

Les produits de la réaction sont prélevés avec une seringue au niveau du septum à la sortie du réacteur. Ils sont ensuite injectés et analysés par chromatographie en phase gaz, à détection à ionisation de flamme (F.I.D). Le chromatographe utilisé est un VARIAN modèle 3700. La colonne est une colonne capillaire squalane (100m, 0,2mm) maintenue à 45°C. La température de l'injecteur est 100°C, celle du détecteur 200°C. Le gaz vecteur est l'hélium.

IV.B- Expression des résultats:

IV.B.1- Conversion partielle:

Parmi les composés analysés par chromatographie, la conversion partielle en une espèce j est proportionnelle à l'aire S_j du pic représentatif de cette espèce, et est donnée par la relation:
$$\alpha_j = \frac{S_j}{\sum_i S_i}$$

où j représente un produit et i, un réactif ou un produit.

IV.B.2- Conversion totale:

La conversion de l'ensemble des produits hydrogénés j est donnée par:
$$\alpha = \frac{\sum_j S_j}{\sum_i S_i}$$

A noter que pour l'isopentane, il y a une double hydrogénation et que dans ce cas, pour le calcul de la conversion totale, l'aire de la surface représentative de ce composé est comptabilisée 2 fois.

La sélectivité en un produit j est donnée par:
$$S_j = \frac{S_j}{\sum_j S_j}$$

L'activité du catalyseur, qui est le nombre de moles de réactif converti par unité de temps et par unité de masse, est déterminée par la relation:
$$A_H = \frac{V_H}{m}$$

avec V_H : vitesse d'hydrogénation,
$$V_H = \frac{\alpha}{100} \times \frac{d_{H_2}}{P_{H_2}} \times \frac{P_{HC}}{V_M}$$

α : conversion totale.

d_{H_2} : débit d'hydrogène en l/h.

P_{H_2} : pression d'hydrogène: 1 atm.

P_{HC} : pression partielle d'hydrocarbure.

V_M : volume molaire à pression atmosphérique et à température ambiante.

Les activités et les sélectivités sont toujours calculées à l'état stationnaire, qui est atteint généralement au bout de 2 heures environ, c'est à dire lorsqu'on obtient un "palier" sur la courbe de l'activité en fonction du temps.

IV.C- RESULTATS EXPERIMENTAUX

IV.C.1- Etude d'un premier échantillon CuCeO (Cu/Ce=1) calciné à 400°C en fonction de la température de réaction

IV.C.1.1- Activité du catalyseur

Sur la figure IV.3 est présentée l'évolution de l'activité pour cet échantillon en fonction de la température de réaction. Si on trace la courbe $\ln(A_H)$ en fonction de $1/T$, on obtient une droite d'Arrhénius, dont la pente permet de calculer l'énergie d'activation du catalyseur. Ainsi, on obtient pour cet échantillon une énergie d'activation (hydrogénation apparente et isomérisation) de l'ordre de 72 kJ.mol^{-1} .

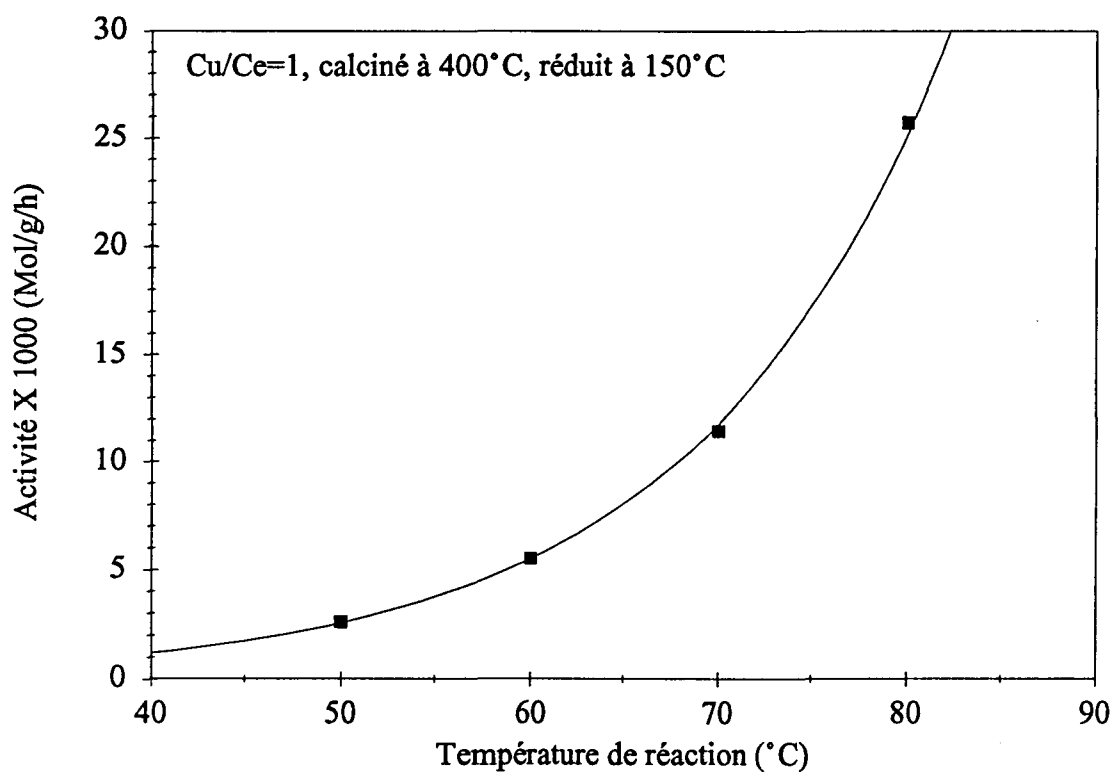


Figure IV.3- Evolution de l'activité d'hydrogénation de l'isoprène à l'état stationnaire d'un échantillon CuCeO (Cu/Ce=1) en fonction de la température de réaction.

Les activités sont comprises entre $2,6 \cdot 10^{-3}$ et $25,7 \cdot 10^{-3}$ mole.g⁻¹.h⁻¹ pour des températures de réaction comprises entre 50 et 80°C. Ces activités sont comparables aux activités obtenues pour d'autres oxydes mixtes à base de cuivre. Dans le tableau IV.1 sont répertoriées les activités à 50°C de quelques solides à base de cuivre, à leur rapport atomique et température de réduction les plus actifs.

Systèmes	CuCrO	CuAlO	CuThO	CuZnO	CuCeO
Références	(2)	(2)	(3)	(4)	ce travail
Activité X 1000 (mol.g ⁻¹ .h ⁻¹)	30	4	1	1	2,6

Tableau IV.1- Activités catalytiques (à 50°C) d'hydrogénation de l'isoprène à l'état stationnaire de quelques oxydes mixtes à base de cuivre.

IV.C.1.2- Sélectivités en produits d'hydrogénation de l'isoprène:

La figure IV.4 montre l'évolution de la sélectivité à l'état stationnaire en chacun des produits hydrogénés de la réaction.

Jusqu'à 70°C, ces sélectivités sont stables et de l'ordre de 100% en produits monohydrogénés. La sélectivité la plus importante est celle en méthyl-2 butène-1 (~ 82%) qui est donc le produit majoritaire. Cette sélectivité importante en M2B1 s'explique facilement par l'influence de l'effet stérique: en effet la liaison C(1) = C(2) est moins accessible du fait de l'encombrement dû au méthyl substitué sur le carbone C(2) (2,5-7).

Systèmes	CuCrO	CuAlO	CuThO	CuZnO	CuCeO
Références	(2)	(2)	(3)	(4)	ce travail
Sélectivités en M2B1	79 %	82 %	-	73 %	82 %

Tableau IV.2- Sélectivités en M2B1 (à 50°C) et à l'état stationnaire de quelques oxydes mixtes à base de cuivre.

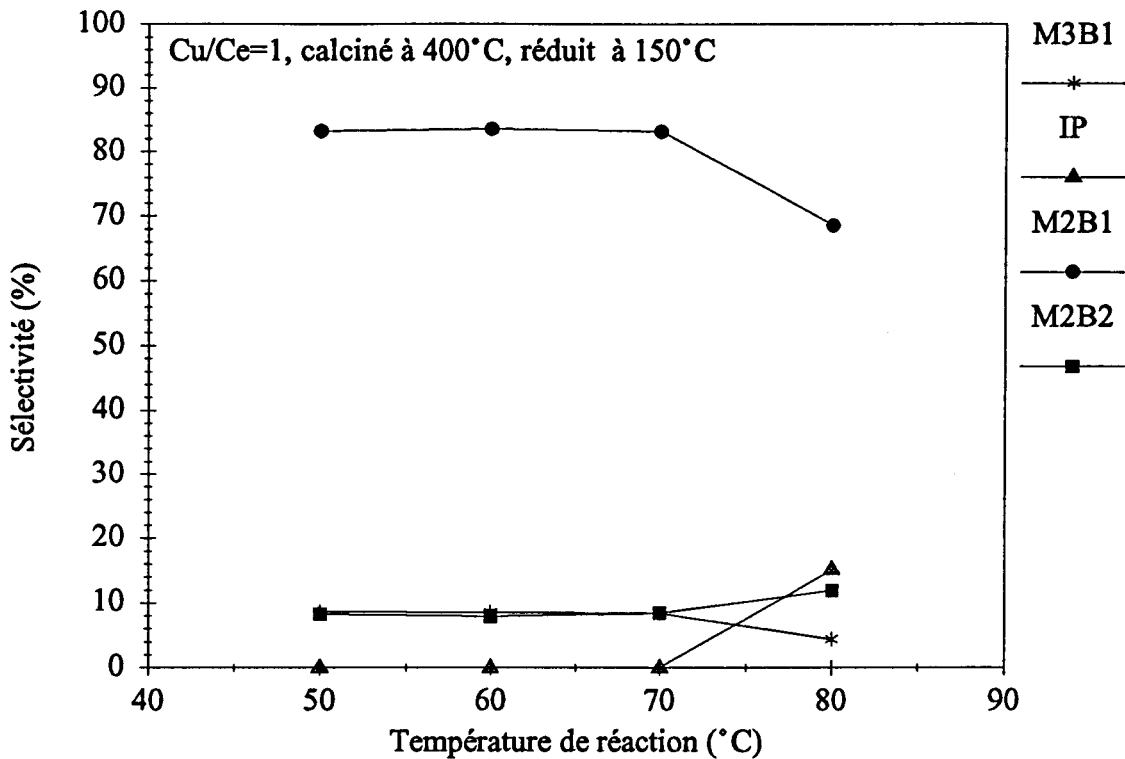


Figure IV.4- Evolution des sélectivités en produits d'hydrogénation de l'isoprène à l'état stationnaire pour un échantillon CuCeO (Cu/Ce=1) en fonction de la température de réaction.

On s'aperçoit donc que ces catalyseurs sont très sélectifs. Cette sélectivité est tout à fait comparable à celles des autres catalyseurs à base de cuivre (tableau IV.2). La présence du cuivre a justement pour rôle essentiel dans ces catalyseurs d'augmenter la sélectivité.

Au-dessus de 80°C, la sélectivité en M2B1 diminue, celle en M3B1 diminue également alors que celles en isopentane, produit dihydrogéné et en M2B2 augmentent. Ceci pourrait être dû à une conversion totale importante sur les mêmes sites au-dessus de 80°C, mais aussi à l'intervention d'un autre site actif à des températures plus importantes, notamment du cuivre métal. En effet, le Cu⁰ n'est pas actif de façon significative à des températures inférieures à 100°C, mais peut le devenir aux températures plus importantes, un début d'activité de cette espèce à 80°C n'est pas à exclure. De plus, lorsque le Cu⁰ devient actif, le produit majoritairement obtenu est le M2B2 (environ 56% des produits hydrogénés) (4).

IV.C.1.3- Variation de la distribution en produits de l'hydrogénation en fonction de la conversion totale.

Sur la figure IV.5 sont présentées les variations des distributions des produits de l'hydrogénation de l'isoprène en fonction de la conversion totale. On observe alors que le M2B1 et le M3B1 sont des produits primaires puisque la distribution de ces derniers diminue avec la conversion totale. Au contraire, l'isopentane est un produit secondaire. Pour le M2B2, il est difficile de dire s'il s'agit d'un produit primaire ou d'un produit secondaire, mais une légère augmentation de la distribution en ce produit pousserait à penser qu'il s'agit d'un produit secondaire ou alors de la compétition de deux sites dont l'un le formerait directement et l'autre par l'intermédiaire d'un autre produit. L'obtention de l'isopentane se fait d'abord par l'intermédiaire d'un produit monohydrogéné. De même pour le M2B2, dans le cas où il serait un produit secondaire, il y aurait une isomérisation du M2B1 ou du M3B1.

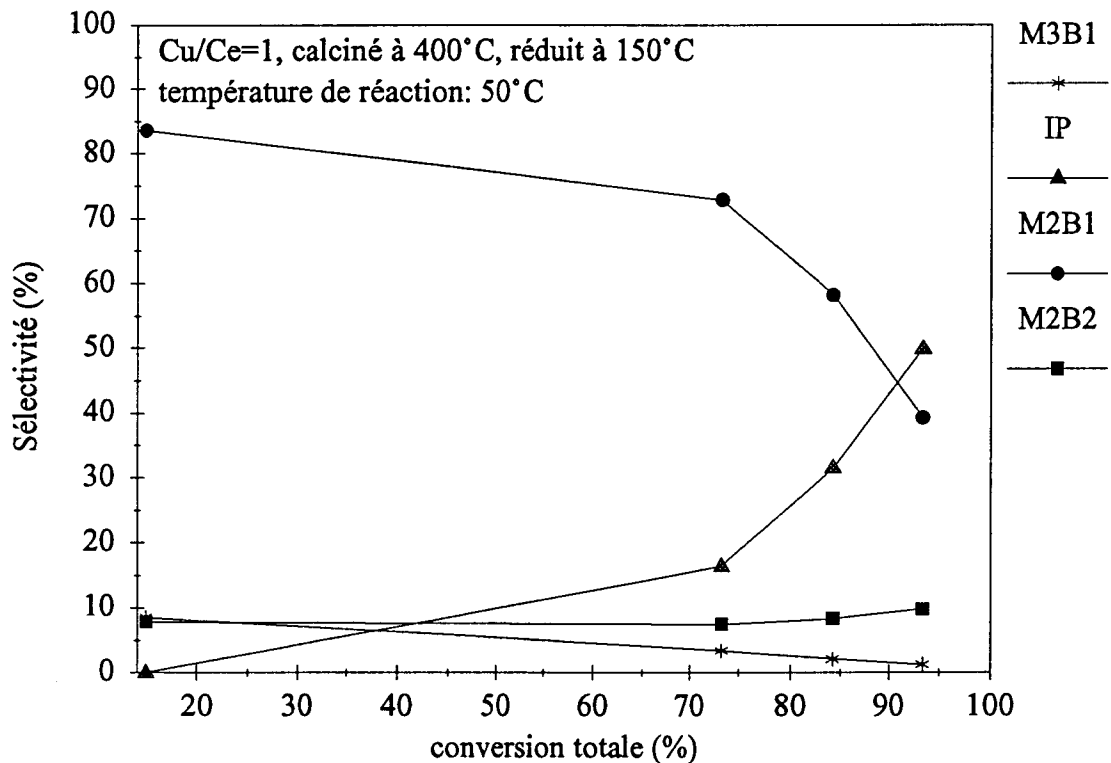


Figure IV.5- Evolution des sélectivités en produits d'hydrogénation de l'isoprène en fonction de la conversion totale d'un échantillon CuCeO (Cu/Ce=1)

IV.C.2- Cas d'un échantillon CuCeO de rapport Cu/Ce=0,2 calciné à 400°C:

De même que pour le rapport 1, l'activité augmente de façon exponentielle avec la température de réaction (figure IV.6). Elle se situe entre $0,83.10^{-3}$ mole.g⁻¹.h⁻¹ à 50°C et $14,80.10^{-3}$ mole.g⁻¹.h⁻¹ à 90°C. L'énergie d'activation obtenue pour ce catalyseur est de l'ordre de 69 KJ.mol⁻¹. Les sélectivités (figure IV.7) sont comparables à celles obtenues pour le rapport 1. Les produits primaires pourraient être le M2B1 et le M3B1, les produits secondaires le M2B2 et l'isopentane (figure IV.8), mais ceci n'est pas très net du fait de la faible évolution des sélectivités en fonction de la conversion totale.

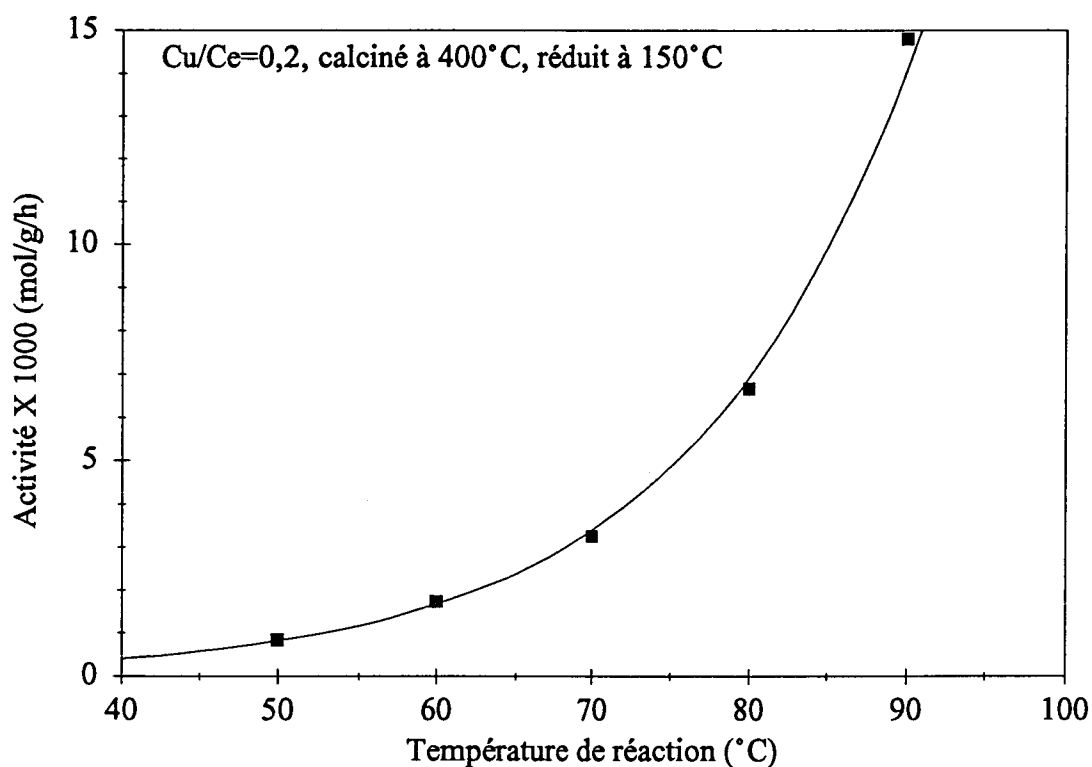


Figure IV.6- Evolution de l'activité d'hydrogénation de l'isoprène à l'état stationnaire d'un échantillon CuCeO (Cu/Ce=0,2) en fonction de la température de réaction.

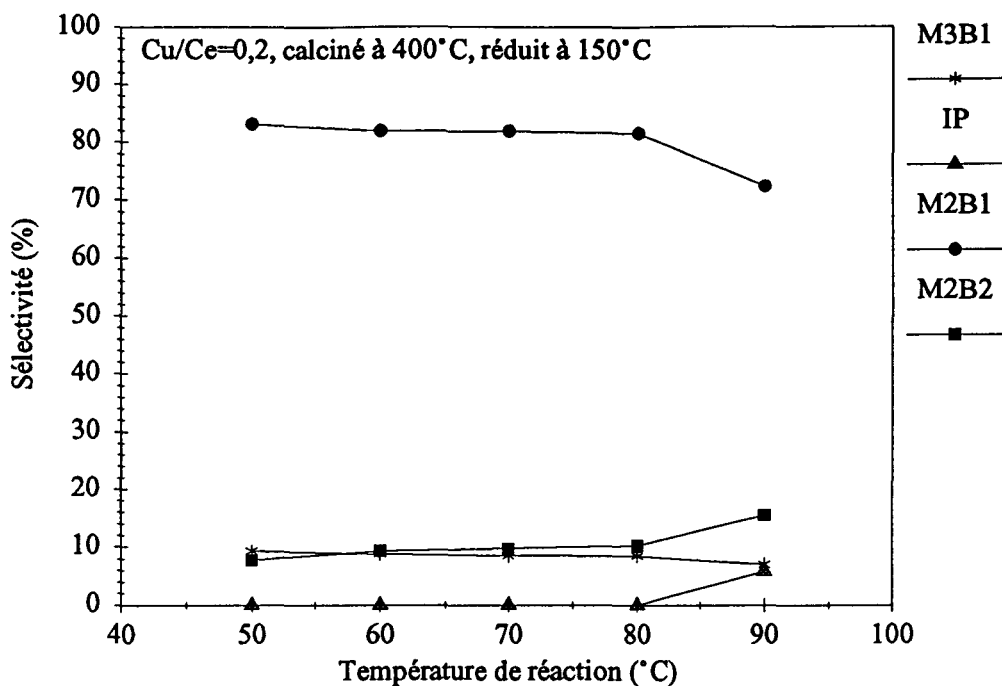


Figure IV.7- Evolution des sélectivités en produits d'hydrogénation de l'isoprène à l'état stationnaire d'un échantillon CuCeO (Cu/Ce=0,2) en fonction de la température de réaction.

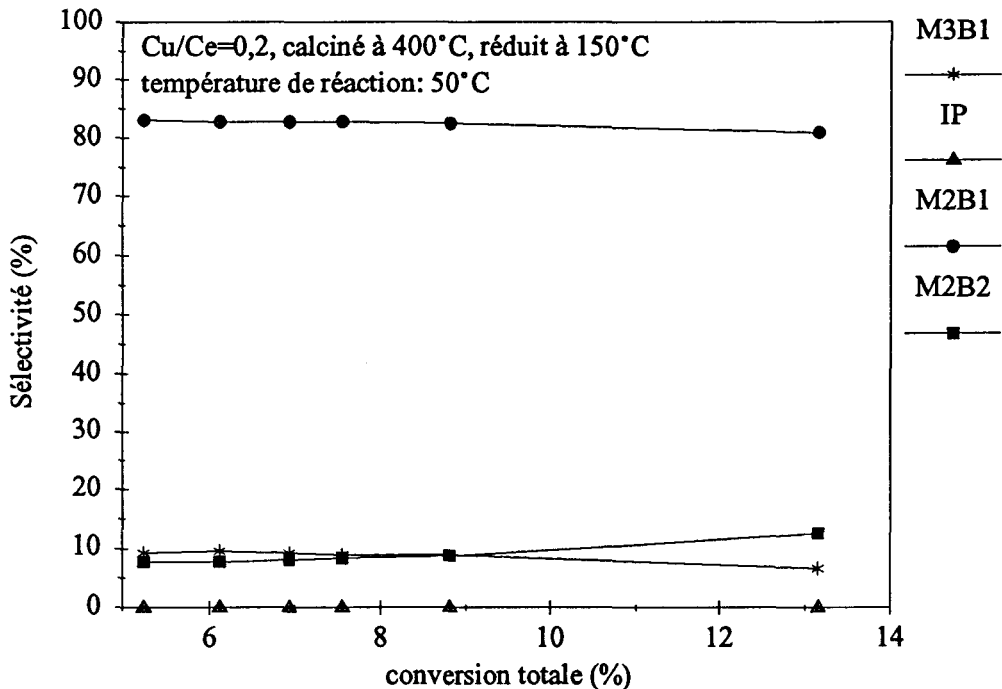


Figure IV.8- Evolution des sélectivités en produits d'hydrogénation de l'isoprène en fonction de la conversion totale d'un échantillon CuCeO (Cu/Ce=0,2).

IV.C.3- Evolution de l'activité à 70°C des catalyseurs CuCeO (Cu/Ce=0,2 et Cu/Ce=1) calcinés à 400°C en fonction de la température de réduction.

Sur les figures IV.9 et IV.10 sont représentées les variations des activités en fonction de la température de réduction respectivement pour les rapports Cu/Ce=0,2 et Cu/Ce=1. Ces activités sont comparées pour une température de réaction de 70°C, en effet à cette température l'activité est appréciable et les sélectivités sont encore relativement stables. Ces activités à 70°C ont été recalculées à partir des droites d'Arrhénius.

Dans le cas du rapport Cu/Ce=0,2, on s'aperçoit que l'activité présente deux maximums: l'un à 150°C et l'autre à 400°C. L'activité à 400°C est supérieure à celle à 150°C. Ces deux maximums d'activité pourraient correspondre à l'activation de deux types de sites actifs différents. Dans le cas du rapport Cu/Ce=1, nous obtenons également deux maximums: l'un à 150°C et l'autre à 300°C. Cependant, l'activité à 150°C est quasiment la même que celle à 300°C. Les activités obtenues pour le rapport 1 sont supérieures à celles obtenues pour le rapport 0,2.

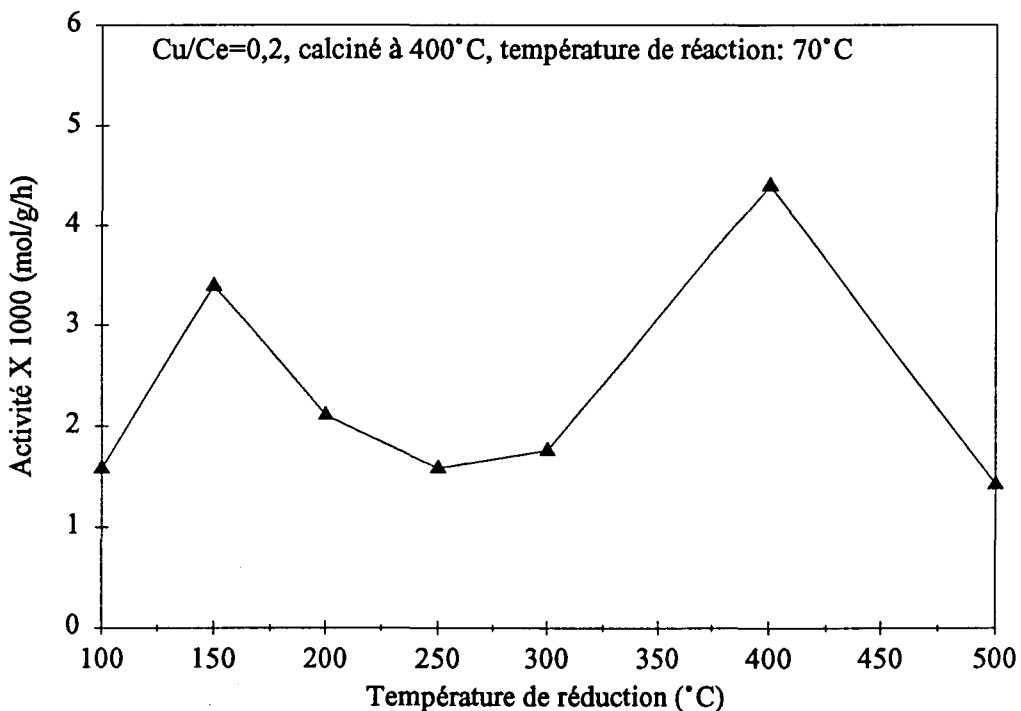


Figure IV.9- Evolution de l'activité à 70°C d'un échantillon CuCeO (Cu/Ce=0,2) calciné à 400°C en fonction de la température de réduction.

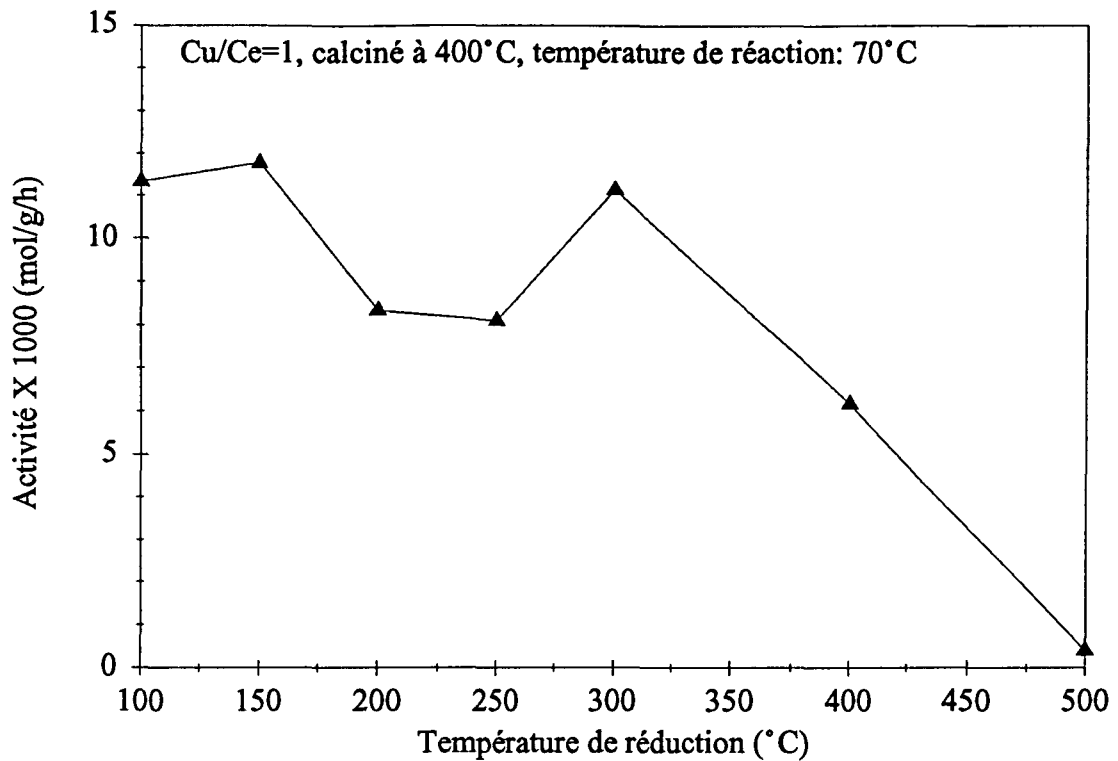


Figure IV.10- Evolution de l'activité à 70°C d'un échantillon CuCeO (Cu/Ce=1) calciné à 400°C et réduit en fonction de la température de réduction.

IV.C.4- Evolution des sélectivités en produits hydrogénés à 70°C des catalyseurs CuCeO (Cu/Ce=0,2 et Cu/Ce=1) en fonction de la température de réduction.

Dans le cas du rapport Cu/Ce=0,2, les sélectivités restent globalement stables quelle que soit la température de réduction (figure IV.11): autour de 80 à 84% en M2B1, sauf lorsque la température de réduction est de 400°C. Dans ce cas la sélectivité en M2B1 est de l'ordre de 57%, alors que celles en M3B1 et IP augmentent. Cette chute de la sélectivité aurait pu s'expliquer par la grande conversion obtenue lorsque la température de réaction atteint 70°C. Cependant, pour des plus basses températures (50°C), alors que la conversion n'est pas trop élevée, cette chute de sélectivité est également observée (59,7%). Il s'agit donc de l'intervention d'un autre site, devenant actif lorsque la réduction est faite à 400°C, qui est à la fois plus actif mais moins sélectif en M2B1, ou alors de la compétition de deux types de sites à

cette température de réduction, ce qui dans les deux cas a pour effet de faire baisser la sélectivité.

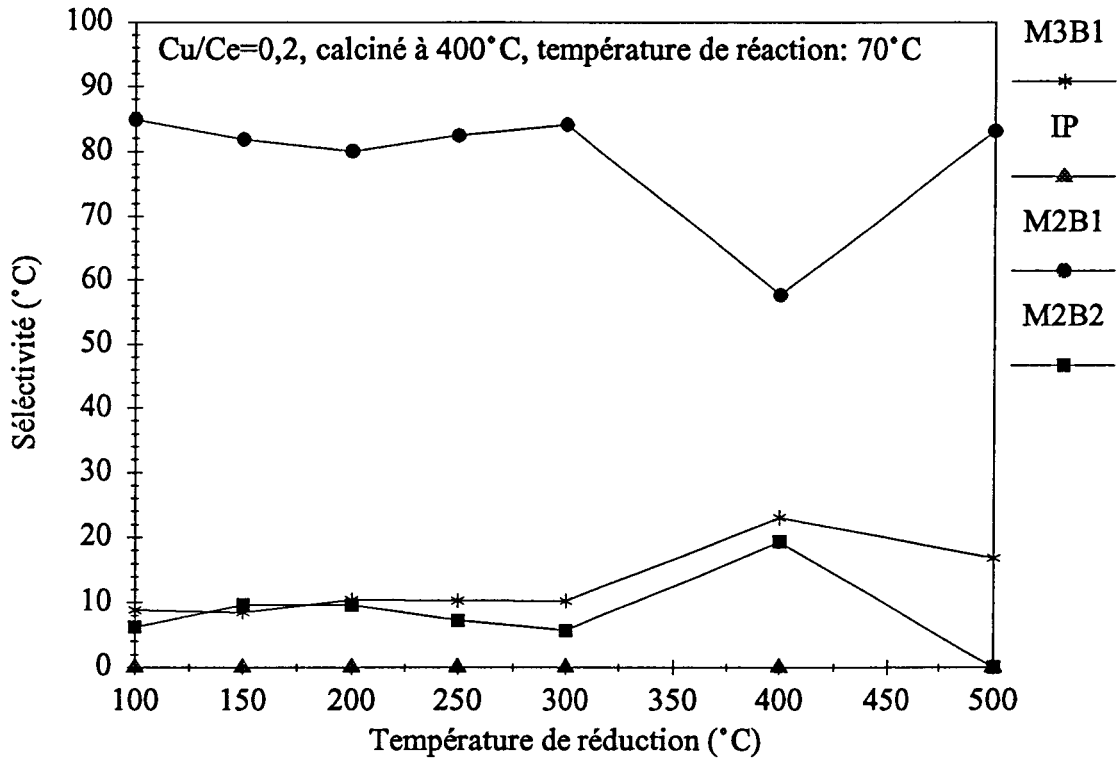


Figure IV.11- Evolution des sélectivités en produits hydrogénés à 70°C d'un échantillon CuCeO (Cu/Ce=0,2) calciné à 400°C en fonction de la température de réduction.

Pour le rapport Cu/Ce=1, la sélectivité en M2B1 décroît de façon régulière lorsqu'on augmente la température de réduction (figure IV.12). Mais c'est surtout à partir de 300°C, que cette sélectivité baisse de façon importante. Dans ce cas, on aurait plutôt une évolution progressive d'un type de site vers un autre type de site.

Suivant le même principe de raisonnement que précédemment, d'après les variations des sélectivités en fonction des conversions totales, dans tous les cas le M2B1 est un produit primaire et l'isopentane et le M2B2 des produits secondaires. Par contre pour le M3B1 qui est un produit primaire pour les échantillons réduits à 150°C, une tendance à l'augmentation de la sélectivité en fonction de la conversion totale est observée lorsque l'échantillon de rapport Cu/Ce=0,2 est réduit à 400°C et celui de rapport Cu/Ce=1 est réduit à 300°C. Dans ces deux derniers cas, le M3B1 pourrait être un produit secondaire. L'espèce active à 150°C favoriserait

la formation directe du M3B1 et celle active à 400°C (300°C) formerait ce produit en isomérisant le M2B2.

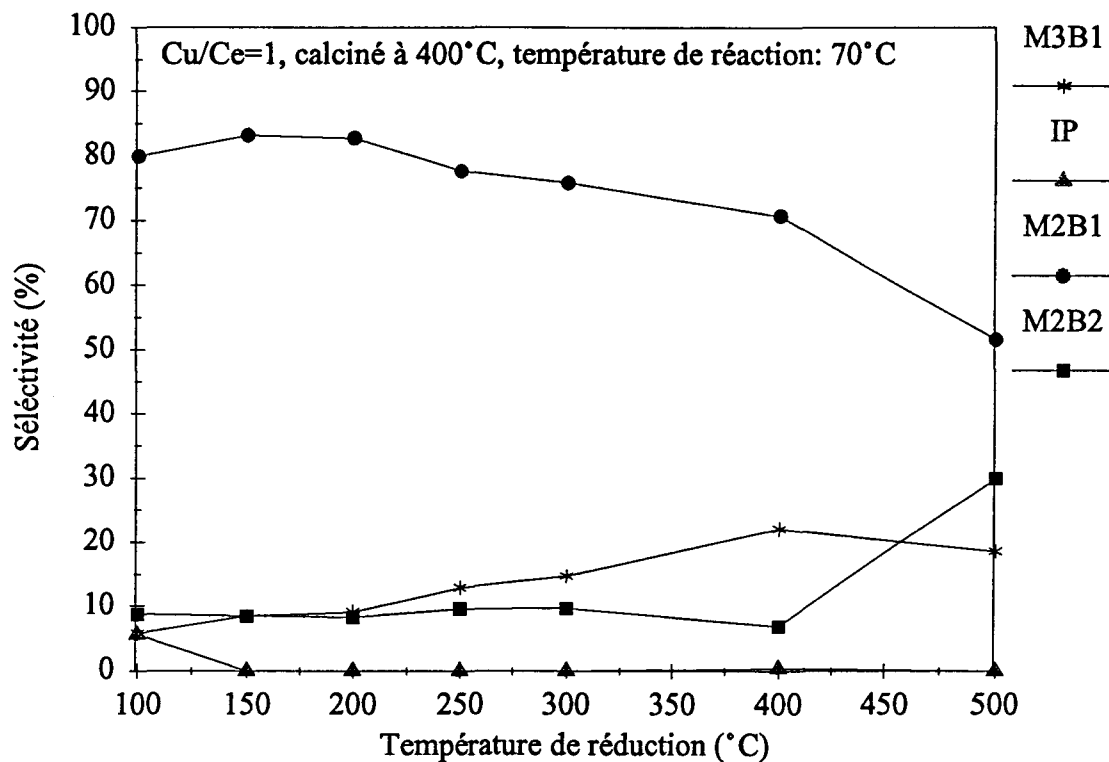


Figure IV.12- Evolution des sélectivités en produits hydrogénés à 70°C d'un échantillon CuCeO (Cu/Ce=1) calciné à 400°C en fonction de la température de réduction.

Ces résultats peuvent s'interpréter par l'existence de deux types de sites actifs dans les catalyseurs CuCeO, et qu'il faut se placer à deux températures de réduction différentes pour être en présence de l'une ou l'autre. En fait, pour des températures intermédiaires, on est certainement en présence d'une certaine proportion de chacun de ces sites. Le site obtenu à basse température de réduction (150°C) favoriserait la formation du M2B1, nous l'appellerons par la suite "site A" et l'autre, obtenu à plus haute température (300 ou 400°C) favoriserait l'obtention du M2B2 et son isomérisation en M3B1, il sera appelé "site B". Par la suite, les autres catalyseurs seront étudiés aux deux températures de réduction: 150°C et 400°C.

IV.C.5- Influence de la température de calcination:

Dans le tableau IV.3 sont reportées les valeurs des activités d'un catalyseur CuCeO (Cu/Ce=0,2) calciné à trois températures différentes et réduits à 150°C ou 400°C. Les activités ramenées aux surfaces spécifiques de chaque échantillon à l'état oxyde sont également répertoriées.

Température de calcination en °C	400		600		700	
Température de réduction en °C	150	400	150	400	150	400
Activité en mole.g ⁻¹ .h ⁻¹ x 10 ³	3,40	4,50	1,18	2,95	0	0,28
Activité en mole.m ⁻² .h ⁻¹ x 10 ⁶	42,50	56,25	26,50	66,29	0	23,33

Tableau IV.3- Activités à 70°C d'un échantillon CuCeO (Cu/Ce=0,2) en fonction de la température de calcination .

On observe alors que pour les échantillons réduits à 150°C, l'activité diminue nettement lorsqu'on passe d'un échantillon calciné à 400°C à un échantillon calciné à 700°C. Ceci n'est pas attribué uniquement à une baisse de la surface spécifique puisque l'activité ramenée à la surface spécifique (même si cette dernière n'a pas été mesurée à l'état réduit, elle permet d'avoir une notion de l'influence de la surface spécifique sur l'activité), baisse également avec la température de calcination.

Pour les échantillons réduits à 400°C, l'activité diminue également lorsque la température de calcination augmente, mais on s'aperçoit que l'activité par m² passe par un maximum pour une température de calcination de 600°C. Nous nous sommes donc intéressés à cet échantillon et il a fait l'objet d'une étude en fonction de la température de réduction qui est développée à la fin de ce paragraphe.

Dans le tableau IV.4, nous avons reporté les variations des sélectivités des différents produits en fonction de la température de calcination. Pour les échantillons réduits à 150°C, on s'aperçoit que quel que soit la température de calcination (400°C ou 600°C), les sélectivités sont quasiment les mêmes. Par contre pour les échantillons réduits à 400°C, la sélectivité en

M2B1 est faible pour les solides calcinés préalablement à 400°C et 700°C, et elle est relativement élevée pour l'échantillon calciné à 600°C.

Température de calcination en °C	400		600		700	
Température de réduction en °C	150	400	150	400	150	400
Sélectivités en M3B1	8,49	23,04	9,46	17,88	—	31,90
Sélectivités en IP	0	0	0	0	—	0
Sélectivités en M2B1	81,84	57,63	82,68	74,94	—	58,10
Sélectivités en M2B2	9,67	19,33	7,86	7,18	—	10,10

Tableau IV.4- Sélectivités à 70°C en fonction de la température de calcination d'un échantillon CuCeO (Cu/Ce=0,2).

***Cas de l'échantillon calciné à 600°C:**

Sur les figures IV.13 et IV.14 sont reportés respectivement les évolutions des activités et des sélectivités en oléfines, en fonction de la température de réduction de cet échantillon.

L'activité présente un maximum lorsque le solide est réduit à 400°C. Par contre, il n'y a pas de maximum à 150°C.

La sélectivité en M2B1 diminue de façon progressive avec la température de réduction. Celles en M2B2 et M3B1 augmentent régulièrement (Figure IV.14). Cependant cette sélectivité en M2B1 reste relativement importante lorsque la température de réduction est de 400°C.

L'absence de maximum d'activité à 150°C et la présence d'un maximum à 400°C accompagnée de la grande sélectivité en M2B1 à cette température, par comparaison à l'échantillon calciné à 400°C et réduit 400°C, nous incite à penser que lorsque le solide est calciné à 600°C, il faut le réduire à 400°C pour obtenir le même type de site que l'échantillon calciné à 400°C et réduit à 150°C. Ceci est tout à fait probable, car la température de calcination a pour effet d'augmenter la bonne cristallisation du solide, le rendant ainsi plus difficile à réduire. Ainsi, lorsque le solide est réduit de 100 à 300°C, on est en présence d'une faible quantité de site "A", d'où la faible activité, mais une sélectivité en M2B1 importante. Si

la réduction est faite à 400°C, on obtient un nombre important de sites "A", mais également une petite quantité de site "B" puisque la sélectivité baisse légèrement.

Pour l'échantillon calciné à 700°C, la cristallisation du solide étant encore plus importante, il aurait fallu réduire le solide à des températures bien plus élevées pour obtenir le même site actif que celui obtenu pour l'échantillon calciné à 400°C et réduit à 150°C, ou pour l'échantillon calciné à 600°C et réduit à 400°C.

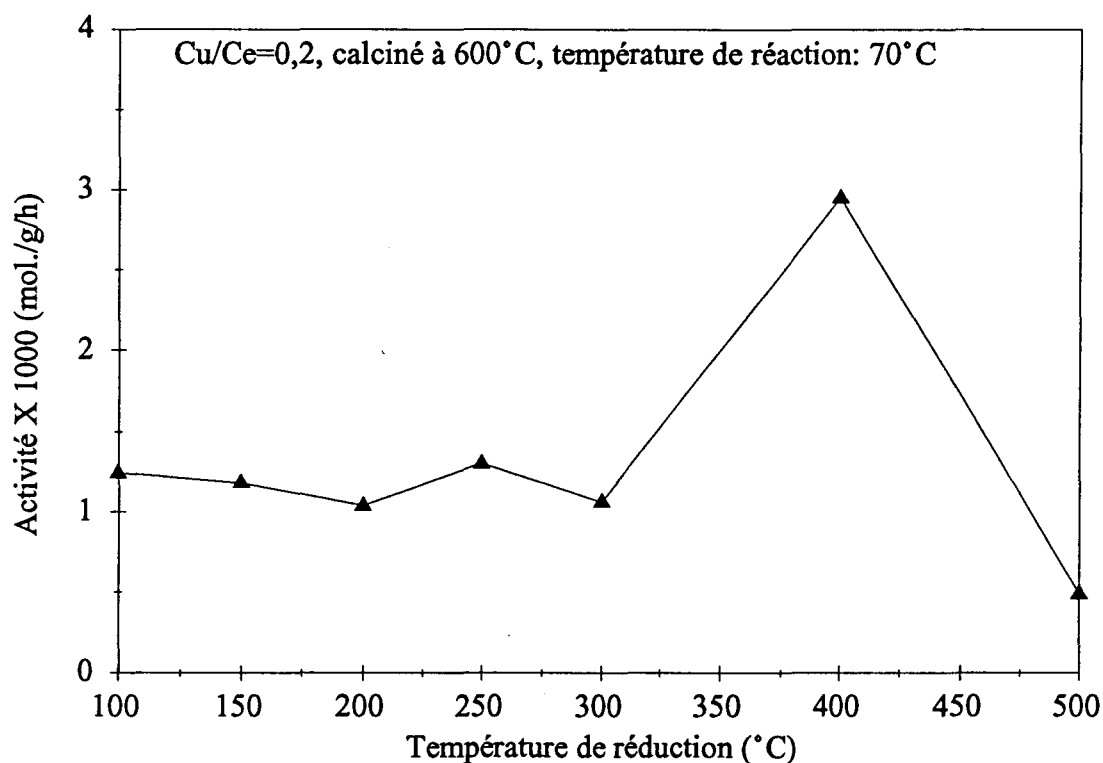


Fig.IV.13- Evolution de l'activité d'un échantillon CuCeO (Cu/Ce=0,2) calciné à 600°C en fonction de la température de réduction.

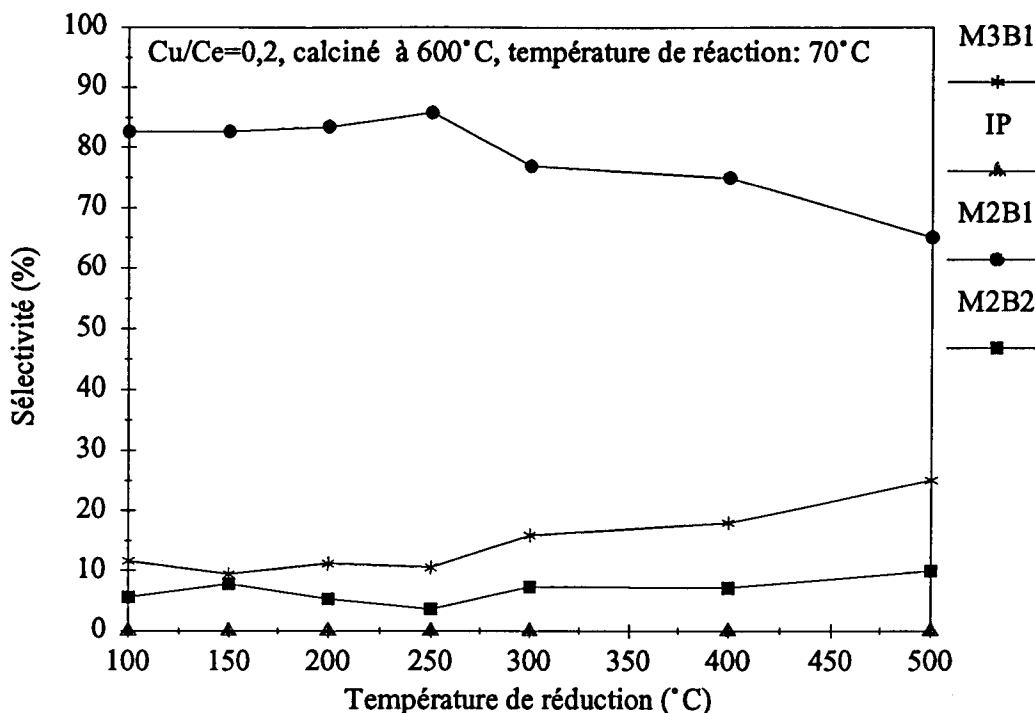


Fig.IV.14- Evolution des sélectivités en oléfines pour un échantillon CuCeO (Cu/Ce=0,2) calciné à 600°C en fonction de la température de réduction.

IV.C.6- Evolution des activités et des sélectivités en fonction du rapport atomique Cu/Ce:

IV.C.6.1- Echantillons calcinés à 400°C:

Sur les figures IV.16 à IV.18 sont présentées les évolutions des activités et des sélectivités en fonction du rapport atomique pour les solides réduits à 150°C et à 400°C. Dans les deux cas, l'activité ne varie pas de façon continue, mais passe par plusieurs maximums. Ainsi, lorsque la température de réduction est 150°C, les maximums d'activité se situent aux rapports Cu/Ce: 0,1 et 1. Pour les échantillons réduits à 400°C, les maximums correspondent aux rapports Cu/Ce: 0,2 et 1. L'activité des échantillons réduits à 150°C est en général supérieure à celle des échantillons réduits à 400°C (sauf pour le rapport Cu/Ce=0,2). L'activité pouvant être reliée au nombre de sites actifs, alors que la sélectivité est à relier à la nature de ces sites actifs, les fortes variations observées de l'activité en fonction du rapport atomique pourraient s'expliquer par la formation de cuivre métallique par réduction de CuO, qui

empêcherait plus ou moins l'accès aux sites actifs. En effet, le Cu^0 n'est pas actif dans des domaines de température aussi bas ($<100^\circ\text{C}$).

Quant aux sélectivités, notamment celle en M2B1, lorsque la réduction se fait à 150°C (figure IV.17), celle-ci est pratiquement stable, et se situe au dessus de 75% (sauf dans le cas du rapport $\text{Cu/Ce}=5$).

Si la réduction est faite à 400°C (figure IV.18), la sélectivité en M2B1 augmente considérablement lorsque le rapport passe de $5 \cdot 10^{-3}$ à 1. Elle atteint une valeur constante et supérieure à 70% pour les rapports plus importants (sauf dans le cas du rapport 2, pour lequel une baisse importante de la sélectivité est observée). Nous remarquons qu'aux faibles rapports ($5 \cdot 10^{-3}$ et 0,1), la sélectivité en M2B2 est aussi importante qu'en M2B1 et ceci uniquement pour les échantillons réduits à 400°C , alors qu'elle décroît rapidement pour les rapports plus importants, pour atteindre une valeur à peu près stable à partir du rapport atomique 0,5.

Il semble donc que, lorsque la réduction est faite à 150°C , on soit en présence du même type de site actif, c'est-à-dire du site "A", quel que soit le rapport Cu/Ce . Par contre si les échantillons sont réduits à 400°C , on est en présence d'un autre type de site, qui serait le site "B", qui a pour effet de faire diminuer la sélectivité en M2B1 et faire augmenter celle en M2B2. Le nombre de sites de type "B" diminue lorsque le rapport Cu/Ce augmente.

Dans le cas du rapport 2, aussi bien du point de vue activité que sélectivité, le comportement de ce catalyseur serait très semblable à celui d'un échantillon dont le rapport Cu/Ce serait compris entre 0,1 et 0,2.

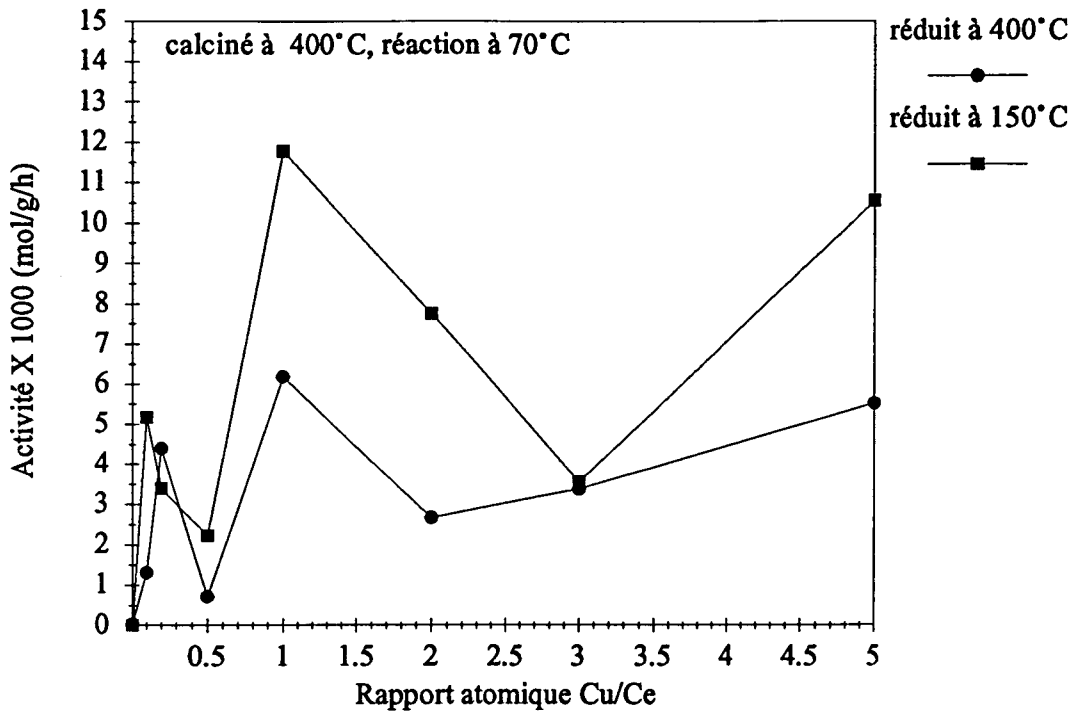


Fig.IV.16- Evolution des activités des échantillons CuCeO calcinés à 400°C en fonction du rapport atomique Cu/Ce.

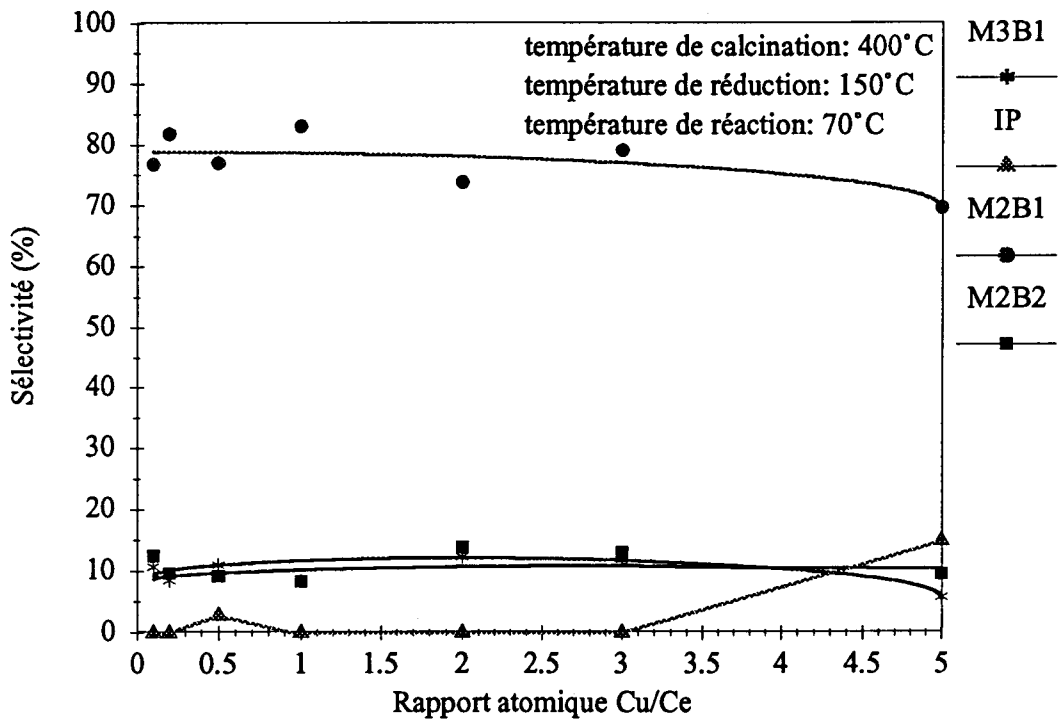


Fig.IV.17- Evolution des sélectivités en oléfines des échantillons CuCeO calcinés à 400°C et réduits à 150°C en fonction du rapport atomique Cu/Ce.

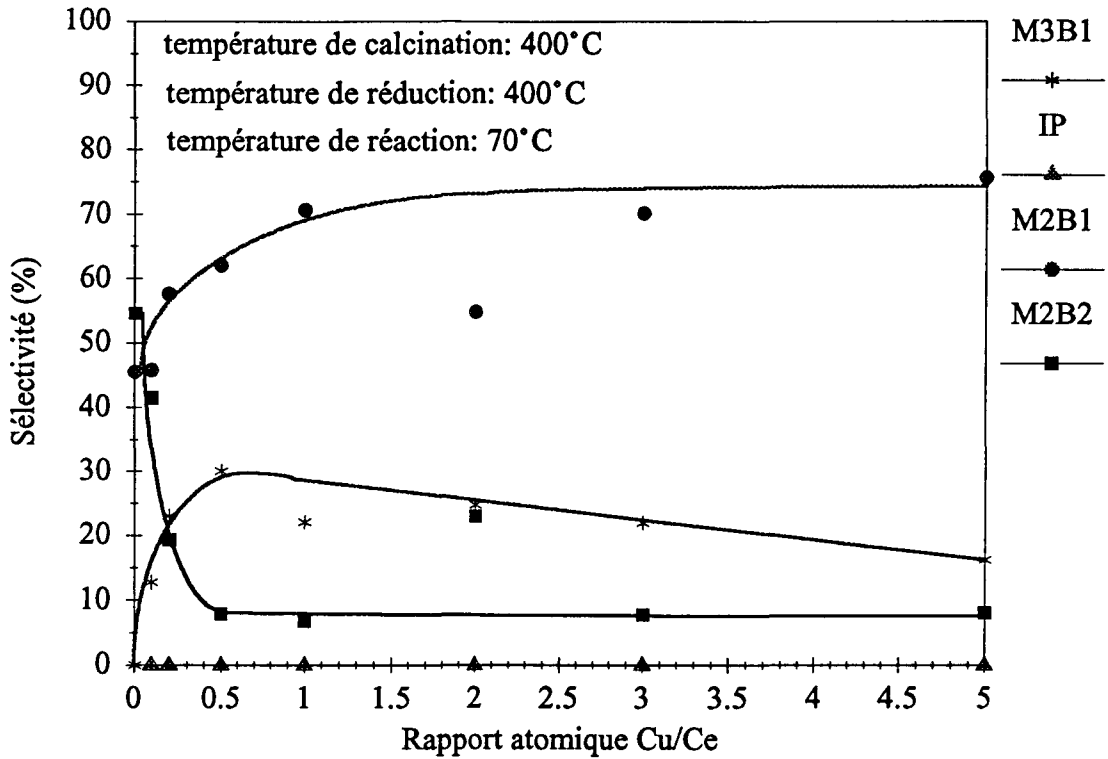


Fig.IV.18- Evolution des sélectivités en produits hydrogénés des échantillons CuCeO calcinés à 400°C et réduits à 400°C en fonction du rapport atomique Cu/Ce.

IV.C.6.2- Echantillons calcinés à 700°C:

a) Cas de l'échantillon CuCeO de rapport Cu/Ce=1:

La figure IV.19 décrit l'évolution de l'activité de ce catalyseur en fonction de la température de réduction. Elle présente un maximum à 150°C et un "palier" entre 300°C et 400°C. Les sélectivités (figure IV.20) en M2B1 sont pratiquement stables pour les températures de réduction: 100, 200 et 300°C. Elles baissent par contre pour les échantillons réduits à 150°C et 400°C, démontrant encore une fois l'existence de deux types de sites aux températures de réduction: 150 et 400°C. Nous remarquons alors, que l'évolution de l'activité de cet échantillon en fonction de la température de réduction est globalement semblable à celle de l'échantillon calciné à 400°C, mais que ces activités sont plus faibles. De même, les sélectivités sont comparables à celles obtenues pour l'échantillon calciné à 400°C, sauf dans le cas où l'échantillon est réduit à 150°C, une baisse de la sélectivité en M2B1 est observée au

profit essentiellement de l'isopentane. Il y aurait une intervention d'un troisième type de site (site "C"), qui favoriserait la formation d'isopentane pour l'échantillon calciné à 700°C et réduit à 150°C.

b) Autres rapports Cu/Ce:

Dans le tableau IV.5 sont repertoriées les activités et les sélectivités à 70°C des échantillons calcinés à 700°C en fonction du rapport Cu/Ce. Lorsque les solides sont réduits à 150 ou à 400°C, l'activité augmente quand le rapport Cu/Ce passe de 0,2 à 1, alors que celle obtenue pour le rapport 0,1 est légèrement supérieure à celles du 0,2. Quant aux sélectivités, une baisse de celle en M2B1 est observée pour les échantillons de rapports Cu/Ce=0,2 et 0,5 lorsqu'ils sont réduits à 400°C.

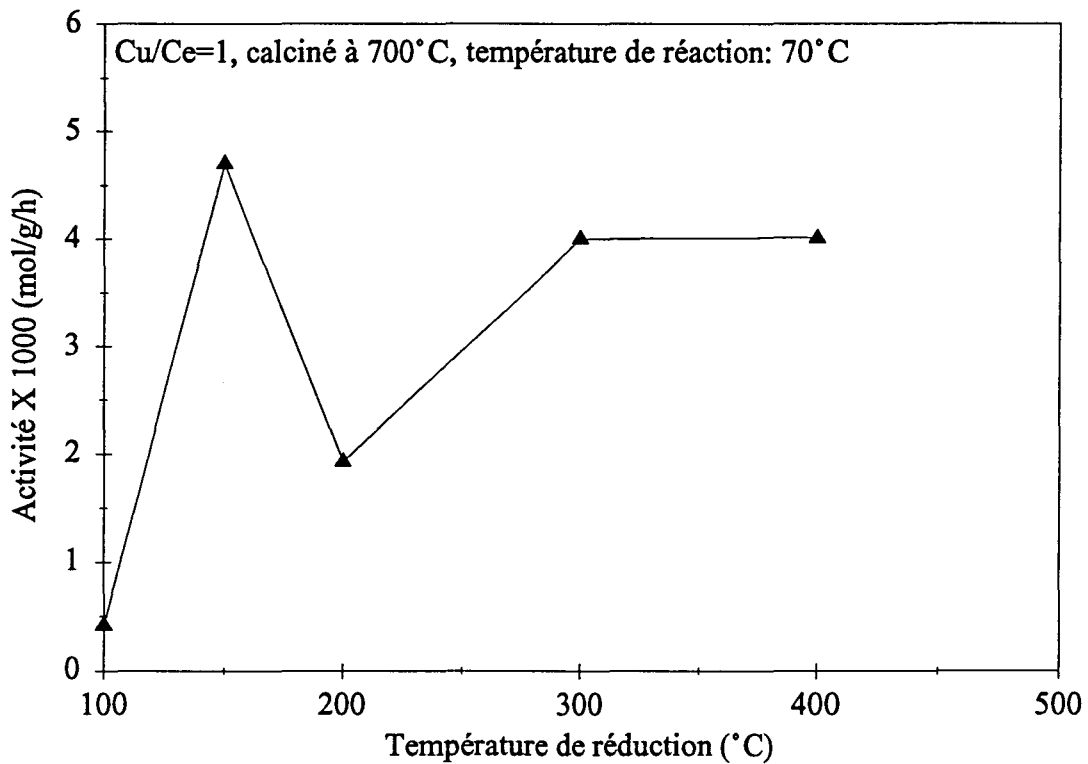


Fig.IV.19- Evolution de l'activité à l'état stationnaire d'un échantillon CuCeO (Cu/Ce=1) calciné à 700°C.

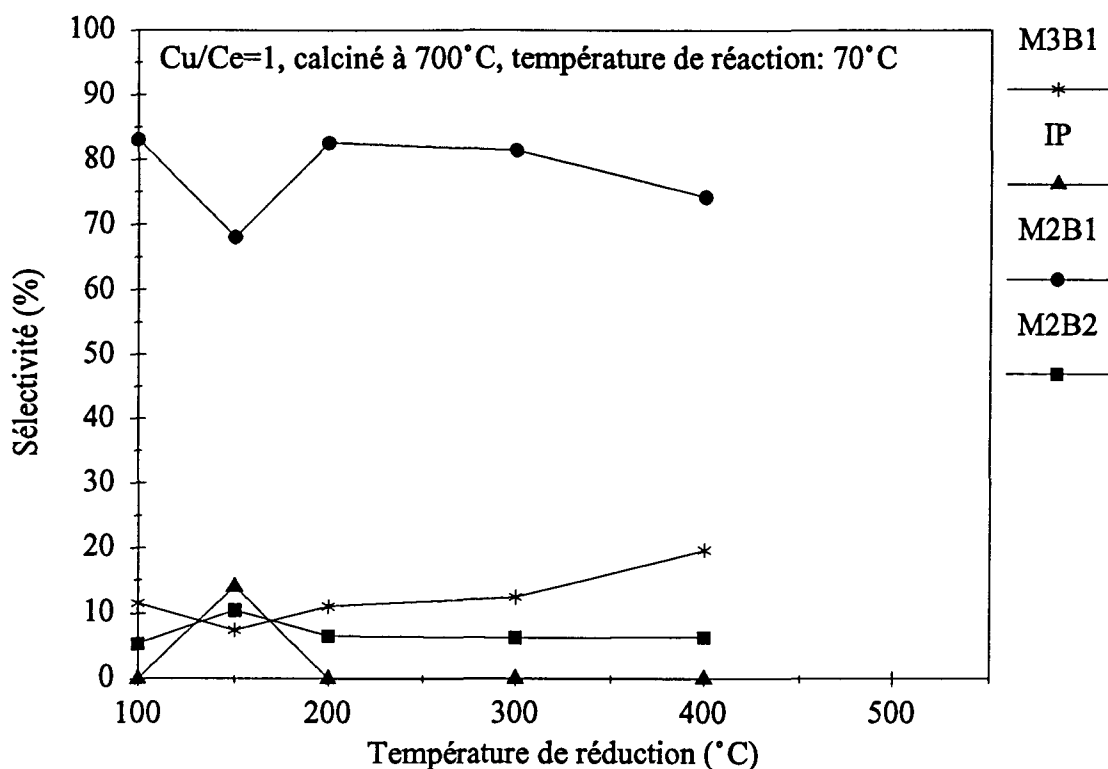


Fig.IV.20- Evolution des sélectivités en oléfines à l'état stationnaire d'un échantillon CuCeO (Cu/Ce=1) en fonction de la température de réduction.

Rapport atomique Cu/Ce	0,1		0,2		0,5		1	
Température de réduction en °C	150	400	150	400	150	400	150	400
Activité X 1000 (mol.g ⁻¹ .h ⁻¹)	0,85	1,33	0	0,28	3,34	1,27	4,70	4,01
Sélectivité en M3B1	15,80	14,00	-	31,90	15,30	22,50	7,50	19,60
Sélectivité en M2B1	80,20	81,20	-	58,10	79,20	53,40	68,10	74,10
Sélectivité en M2B2	4,00	4,80	-	10,00	5,50	24,10	10,50	6,30

Tableau IV.5- Activités et sélectivités en oléfines à 70°C des échantillons CuCeO calcinés à 700°C en fonction du rapport Cu/Ce.

IV.D- Modèle du site actif

IV.D.1- Mise au point bibliographique:

Dans les réactions d'hydrogénation où les catalyseurs sont à base de cuivre, la détermination du ou des sites actifs et de leur nature a été largement discutée. Selon les auteurs (8-15), l'activité a été reliée aux espèces Cu^{2+} , aux cristallites de cuivre métal, à la réduction d'ions Cu^{2+} en ions Cu^+ (16-20), ou encore à l'association de plusieurs de ces espèces.

En outre, il faut tenir compte du fait que la réduction du cuivre se fait de façon progressive et en plusieurs étapes. Ainsi, le cuivre sous forme de CuO libre se réduirait le plus facilement et ceci directement en Cu^0 , alors que des ions Cu^{2+} insérés et liés aux autres métaux, se réduirait plus difficilement et ce en Cu^+ (4,21).

Dans notre laboratoire, l'activité d'hydrogénation a été corrélée à la présence d'ions Cu^+ en sites octaédriques (22), et à l'existence d'une part de lacunes anioniques (23-29), et d'autre part d'espèces "hydrogène" réactives dans les solides réduits. L'existence de ces derniers a été mise en évidence dans les chromites de cuivre par RMN large bande du proton, et par leur consommation en absence d'hydrogène moléculaire dans la phase gaz par l'hydrogénation de l'isoprène en mode statique à 100°C (30,31). Le rôle des espèces H^* dans la distribution des produits de l'hydrogénation a été également démontré par deutération de l'isoprène (6,32).

D'autres travaux au laboratoire sur d'autres oxydes mixtes à base de cuivre (systèmes CuCrO , CuAlO , CuZnO , CuThO) ont confirmé le rôle des espèces H^* dans l'activité d'hydrogénation (2-4,33-35).

Tous ces travaux ont conduit aux conclusions suivantes:

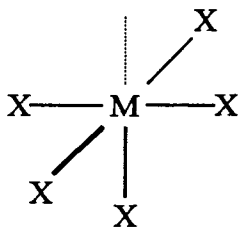
-l'existence de groupements hydroxyles a pour conséquence la stabilisation des structures. La présence de ces OH^- mobiles, induit un phénomène de blocage des sites hydrogénants, ce qui a des effets sur la distribution des produits de la réaction (22).

-les ions Cu^+ sont en sites octaédriques.

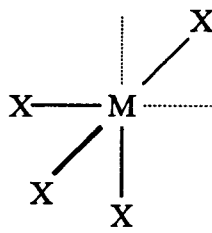
-l'espèce H^\bullet a été identifiée comme étant un ion hydruure H^- .

-la présence de lacunes facilite la migration de ces H^- .

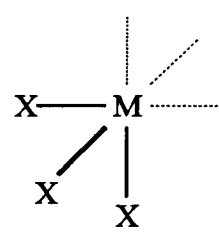
Pour tous les systèmes cités ci-dessus, les modèles de sites actifs dérivent du principe de Selwood (23) selon lequel, l'insaturation de coordination dans les sites catalytiques est nécessaire pour l'activité, et des trois types de modèles de sites actifs proposés par Siegel (24) pour les chromites de cuivre par analogie avec les complexes de transition en catalyse homogène. Ces trois types de sites sont présentés ci-dessous:



Site A



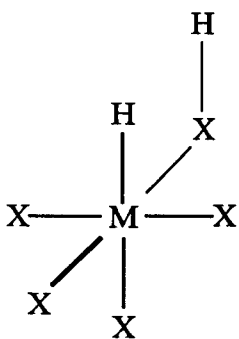
Site B



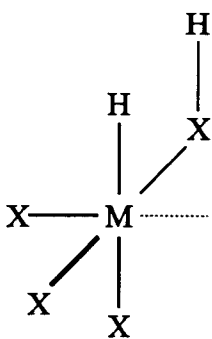
Site C

----- insaturation de coordination
 $\text{X} = \text{O}^{2-}$

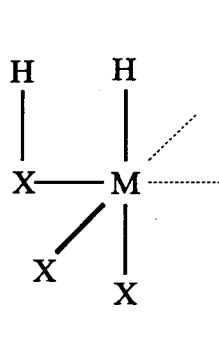
Ces sites, en présence d'hydrogène moléculaire qui sera activé par rupture hétérolytique, donneront trois nouveaux sites:



Site AH



Site BH



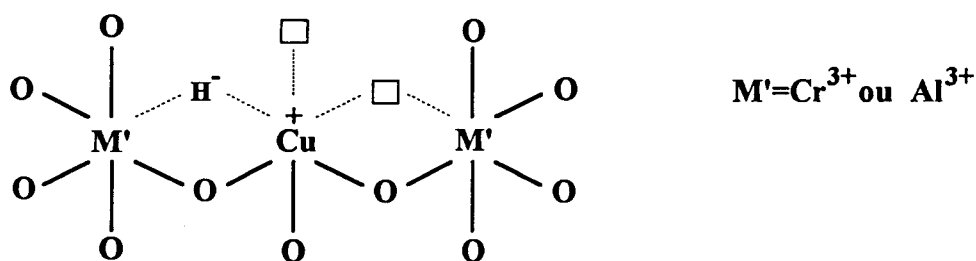
Site CH

De plus, Siegel a proposé des relations entre les différentes structures et les réactions qu'elles peuvent engendrer. Ces corrélations sont regroupées dans le tableau IV.6.

Réaction caractéristique	Désignation de la structure				
	A	B	BH	C	CH
adsorption de CO ou C ₂ H ₄	+	+	+	+	+
adsorption de H ₂	-	+	-	+	+
échange H ₂ -D ₂	-	-	-	-	+
hydrogénation d'alcènes	-	-	-	+	+
échange C ₂ H ₄ -D ₂	-	-	-	+	+
isomérisation des alcènes ou échange C ₂ H ₄ -D ₂	-	-	+	-	+

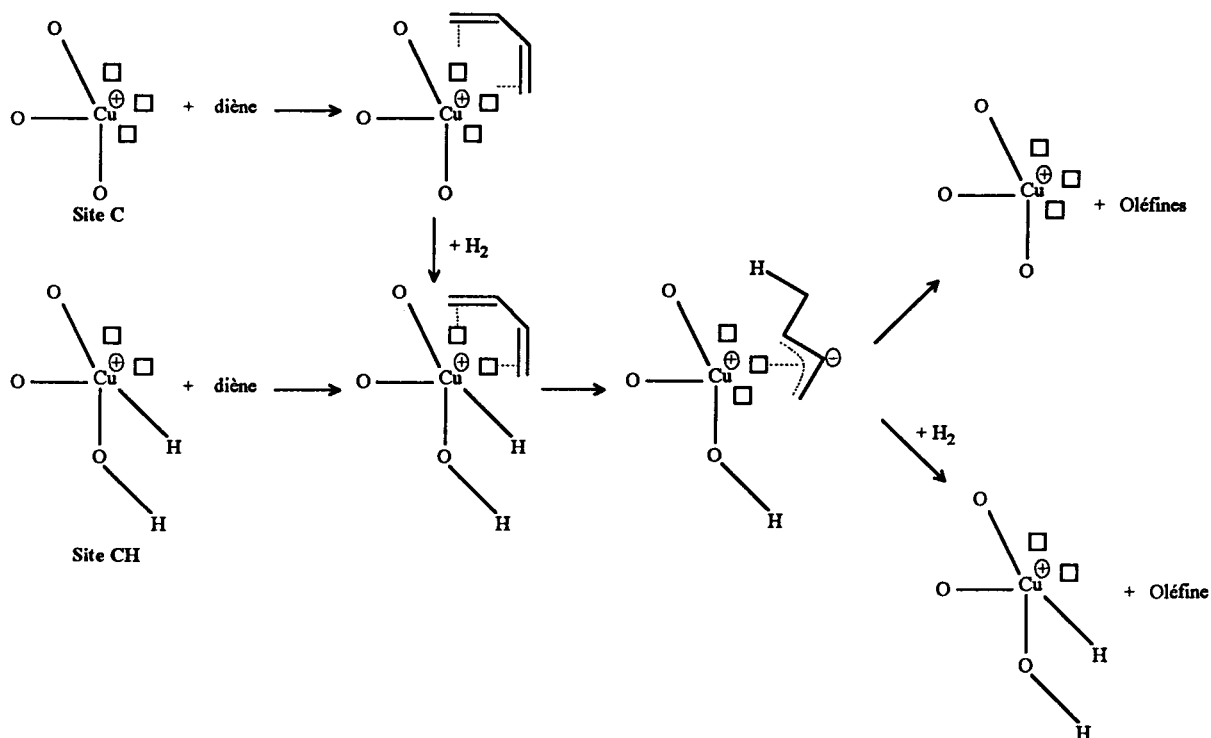
Tableau IV.6- Relation entre la structure d'un site catalytique et sa réponse à des réactions caractéristiques (24).

Cependant le modèle de Siegel avec un seul site isolé ne rend pas tout à fait compte de l'environnement de ces sites. En effet, il faut considérer les autres cations présents, et de ce fait admettre le partage des lacunes anioniques associées aux ions Cu⁺ avec les cations secondaires. Ce partage est justifié par des études de distributions statistiques du cuivre et des cations secondaires (35). Et, tenant compte des informations citées ci-dessus, les auteurs ont proposé les modèles de sites actifs suivants, suite à la rupture hétérolytique de l'hydrogène moléculaire:



Des modèles similaires ont été proposés pour les systèmes CuZnO et CuThO (3-4), tenant compte de la structure de chacun des composés et donc du nombre de coordination de chacun des cations.

Le mécanisme d'hydrogénation de l'isoprène a été décrit par Daage et coll. (6,32,35) comme étant une attaque nucléophile donnant des intermédiaires anioniques suivant le schéma ci-dessous:



L'existence de lacunes anioniques associées à l'ion Cu⁺ et aux autres cations secondaires a donc une importance fondamentale sur l'activité des catalyseurs. Le nombre de ces lacunes par cation a également un rôle important sur la sélectivité en produits hydrogénés. Ainsi, Jalowiecki et coll. (1, 2, 36, 37) ont proposé pour les systèmes MoS₂ et MoS₂/Al₂O₃, des combinaisons entre deux atomes de molybdène voisins comportant chacun un type de site actif donné auquel correspond un produit d'hydrogénation particulier. Cette corrélation a été adoptée également pour les oxydes mixtes à base de cuivre, et de la même façon, à un site noté ⁱM-^jM', où M est l'ion Cu⁺ et M' l'un des cations: Cr³⁺, Al³⁺, Zn²⁺ ou Th⁴⁺ et où i et j sont

respectivement le nombre de lacunes d'oxygène sur les ion M et M', il correspond un ou des produits particuliers de l'hydrogénation (Tableau IV.7).

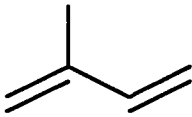
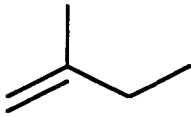
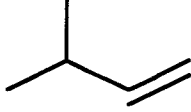
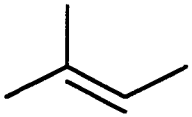
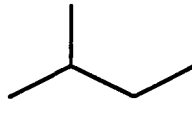
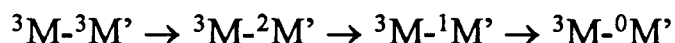
${}^2M+{}^0M'$ ${}^2M+{}^1M'$ ${}^2M+{}^2M'$	${}^3M+{}^0M'$ ${}^3M+{}^1M'$	${}^3M+{}^2M'$	${}^3M+{}^3M'$
	 ou 		

Tableau IV.7- Relation entre la structure d'un ensemble actif et les sélectivités qu'il engendre dans la réaction d'hydrogénation de l'isoprène.

Notons qu'il peut y avoir une évolution du nombre d'insaturations sur le cation secondaire selon les conditions auxquelles est soumis le catalyseur. En effet, Sene et coll. (4, 38, 39) ont démontré sur les systèmes CuZnO, que l'activité à l'état stationnaire en présence d'hydrogène moléculaire à 150°C est importante et que le produit majoritaire est l'isopentane. Ce qui induit que le site actif dans ce cas est de type ${}^3M-{}^3M'$, et est alors stabilisé en présence d'hydrogène et à haute température. Par contre, dès que la phase gaz est remplacée par l'hélium, il y a une chute de l'activité et il y a une baisse de la sélectivité en isopentane au profit du M2B2 dans un premier temps, puis ensuite il y a une augmentation des sélectivités en M2B1 et M3B1. Il y a donc une évolution des sites actifs dans le sens suivant:



Ce phénomène a été expliqué par la migration des ions OH^- de l'intérieur du solide à sa surface, suite à la consommation des espèces H^* . Les ions OH^- occupent alors les lacunes de surface et il y a donc un effet de blocage de sites.

IV.D.2- Discussion:

On a vu que pour les échantillons CuCeO de rapports atomiques 0,2 et 1 calcinés à 400°C et réduits à 150°C, la sélectivité en M2B1 est de l'ordre de 80%, de plus, ce produit est vraisemblablement un produit primaire de la réaction. Cette sélectivité a été attribuée au site "A". Or, d'après le modèle d'ensemble actif, l'obtention du M2B1 serait liée à la présence de trois insaturations de coordination sur le cuivre (3M) et une seule insaturation sur le second cation ($^1M'$). Le type de site ainsi formé: $^3M-^1M'$, s'identifierait au site "A" dans le cas des oxydes CuCeO, avec M' étant le cérium. La baisse de sélectivité en M2B1 et l'augmentation de celle en M2B2 pour des températures de réaction supérieures à 80°C, pourraient être liées à l'existence de Cu^0 .

L'évolution de l'activité pour l'échantillon de rapport atomique Cu/Ce=0,2 en fonction de la température de réduction a montré l'existence d'un deuxième site (site "B"), lorsque l'échantillon est réduit à 400°C. De plus, la sélectivité en M2B1 de l'échantillon réduit à cette température diminue par rapport à celle de l'échantillon réduit à 150°C, au profit du M2B2 et du M3B1. Or l'obtention du M2B2 nécessiterait la présence de deux insaturations sur le cérium, en plus des trois insaturations sur le cuivre, et donc un ensemble actif de type: $^3M-^2M'$. Le M3B1 serait obtenu par isomérisation du M2B2. En fait, à cette température il existerait une certaine proportion en $^3M-^1M'$ et en $^3M-^2M'$, puisque le M2B1 reste un produit majoritaire.

De même, pour le solide de rapport Cu/Ce=1, le deuxième maximum d'activité étant obtenu pour une température de réduction de 300°C, la création du deuxième site $^3M-^2M'$ se ferait dès la réduction à 300°C.

Pour l'échantillon CuCeO de rapport Cu/Ce=0,2 calciné à trois températures différentes (400, 600 et 700°C), on a montré que l'obtention maximale du site de type "A" est retardée. En effet, pour l'échantillon calciné à 600°C le maximum d'activité est obtenu lorsque ce solide est réduit à 400°C (au lieu de 150°C pour le solide calciné à 400°C) et qu'à cette température de réduction, la sélectivité en M2B1 reste importante. Lorsque l'échantillon est calciné à 700°C, une baisse de l'activité et de la sélectivité est observée, et on a supposé que l'obtention du site de type "A" nécessitait une température de réduction encore plus importante. Il semble donc que l'obtention d'une lacune sur le cérium et à plus forte raison une deuxième lacune, nécessite

des températures de réduction de plus en plus importantes lorsque le solide est calciné à des plus hautes températures.

Enfin, l'étude des sélectivités en fonction du rapport atomique Cu/Ce pour les échantillons calcinés à 400°C, a montré que pour les solides réduits à 150°C, la sélectivité en M2B1 est quasiment la même, ce qui signifie que l'obtention d'une première lacune dépend peu de la teneur en cuivre. Par contre, lorsque les solides sont réduits à 400°C, la sélectivité en M2B1 augmente alors que celle en M2B2 diminue avec la teneur en cuivre. La sélectivité en M2B2 étant reliée à l'existence de site de type ${}^3\text{M}-{}^2\text{M}'$, l'obtention de ce site serait donc favorisée pour les faibles teneurs en cuivre. La présence du cuivre a donc pour effet de faire diminuer le nombre de lacunes sur le cérium.

En ce qui concerne l'évolution de l'activité et des sélectivités en fonction de la teneur en cuivre des échantillons calcinés à 700°C, il est difficile d'expliquer les résultats obtenus, dans la mesure où pour cette température de calcination, l'obtention de lacunes est plus difficile -comme nous l'avons montré pour l'échantillon de rapport Cu/Ce=0,2- et que d'autres phénomènes peuvent intervenir, notamment la formation de Cu^0 par la réduction de CuO , puisque la quantité de ce dernier augmente certainement avec la teneur en cuivre et également avec la température de calcination. Cependant, pour l'échantillon CuCeO de rapport Cu/Ce=1 calciné à 700°C et réduit à 150°C, une augmentation de la sélectivité en isopentane a été observée et a été attribuée à un nouveau site "C". La formation de l'isopentane nécessitant un site de type ${}^3\text{M}-{}^3\text{M}'$ et sachant que l'obtention de lacunes sur le cérium est plus difficile pour les échantillons calcinés à haute température, il n'est pas impossible que ce site soit formé par deux atomes de cuivre voisins.

IV.5-Conclusion

Selon le modèle d'ensemble actif, la sélectivité serait liée au nombre de lacunes sur le cérium. Ce nombre de lacunes est apparemment lié aux paramètres suivants:

-la température de réduction: en effet, selon que celle-ci est de 150 ou 400°C, le nombre de lacunes par cérium serait respectivement une ou deux. Ceci pourrait s'expliquer par une stabilisation de ces lacunes en présence d'hydrogène moléculaire.

-la température de calcination: plus les solides sont calcinés à des températures importantes, plus il est nécessaire de les réduire à plus haute température pour obtenir des sites actifs. La formation de lacunes est donc rendue plus difficile.

-la teneur en cuivre: la formation d'une deuxième lacune serait défavorisée par le cuivre. En effet, plus la teneur en ce dernier est importante, plus l'obtention d'une deuxième lacune sur le cérium est difficile.

Enfin, il faut noter que des mesures de quantités d'hydrogène incorporé dans la masse des oxydes CuCeO (40), qui consistent en une mesure de l'activité catalytique en absence d'hydrogène moléculaire après réduction des échantillons, ont montré que ces solides sont des réservoirs d'hydrogène.

BIBLIOGRAPHIE:

- (1) S.KASZTELAN, A.WAMBEKE, L.JALOWIECKI, J.GRIMBLOT, J.P.BONNELLE, *J. Catal.* **124**, 12 (1990).
- (2) L.JALOWIECKI, Thèse Lille, (1989).
- (3) R.BECHARA, thèse d'état, Lille, (1986).
- (4) A.SENE, thèse Lille, (1990).
- (5) T.OKUHARA, H.ITOH, K.MIYAHARA, K.I.TANAKA, *J. Phys. Chem.* **82**, 678 (1978).
- (6) M.DAAGE, J.P.BONNELLE, *Appl. Catal.* **16**, 355 (1985).
- (7) P.MASCLET, G.MOUVIER, J.F.BOCQUET, *J. De Chimie Physique* **78**, 99 (1981).
- (8) C.OKKERSE, A.DEJONGE, J.W.E.COENEN, A.ROZENDAAL, *J. Am. Oil Chem.* **44**, 152 (1967).
- (9) H.ADKINS, R.CONNOR, *J. Am. Chem. Soc.* **53**, 1091 (1931).
- (10) R.CONNOR, K.FOLKERS, H.ADKINS, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 1138 (1932).
- (11) L.E.JOHANSSON, S.T.LUNDIN, *J. Am. Oil Chem.* **56**, (12), 974 (1979).
- (12) L.E.JOHANSSON, S.T.LUNDIN, *J. Am. Oil Chem.* **56**, (12), 987 (1979).
- (13) M.B.TAGHAVI, G.PAJONK, S.J.TEICHNER, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1**, 285 (1978).
- (14) S.P.S.ANDREW, WYRWAS, *Chemik.* **23**, 35 (1970).
- (15) I.B.PERI, *J. Phys. Chem.* **69**, 220 (1965).

- (16) K.KLIER, *Adv. Catal.* **31**, 243 (1982).
- (17) Y.OKAMOTO, *J. Phy. Chem.* **87**, 3747 (1983).
- (18) Y.OKAMOTO, Y.KONISHI, K.FUKINO, T.IMANAKA, S.TERANISHI, *Proc. 8th Int. Congr. Catalysis BERLIN*, **5**, 159 (1984).
- (19) K.TOHJI, Y.UDAGAWA, T.MIZUSHIMA, A.UENO, *J. Phys. Chem.* **89**, 5671 (1986).
- (20) G.C.CHINCHEN, K.G.WAUGH, *J. Catal.* **97**, 280 (1986).
- (21) S.GUSI, F.PIZZOLI, F.TRIFIRO, A.VACCARI, G. DEL PIERO, dans "Preparation of catalysis IV", B.Delmon, P.Grange, P.A.Jacobs, G.Poncelet (Eds), Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam (1987).
- (22) R.BECHARA, G.WROBEL, M.DAAGE, J.P.BONNELLE, *J.Catal.* **16**, 15 (1985).
- (23) P.W.SELWOOD, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 39 (1970).
- (24) S.SIEGEL, *J. Catal.* **30**, 139 (1973).
- (25) S.SIEGEL, J.OUTLAW, N.GARTI, *J. Catal.* **52**, 102 (1978).
- (26) A.TAKEUCHI, K.I.TANAKA, K.MIYAHARA, *Chem. Lett.* **411**, (1974).
- (27) K.I.TANAKA, A.OKUHARA, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **15**, 24 (1977).
- (28) K.I.TANAKA, dans "*Advances in Catalysis*", D.D. ELEY, H.PINES, P.B.WEEISZ (Eds), **33**, 99, Academic Press, San Diego (1985).
- (29) K.I.TANAKA, A.OKUHARA, dans "*Proc. 3rd Int. Conf. on the Chemisrty and Uses of Molybdenum*", H.F.BARRY, P.CH.MITCHELL (Eds), **170**, Climax Molybdenum Company, Ann Arbor, MI (1980).
- (30) C.F.AÏSSI, M.DAAGE, G.WROBEL, M.GUELTON, J.P.BONNELLE, *Appl. Catal.* **3**, 187 (1982).

- (31) C.F.AÏSSI, Thèse d'état, Lille (1983).
- (32) M.DAAGE, Thèse d'état, Lille (1984).
- (33) L.JALOWIECKI , M.DAAGE, J.P.BONNELLE, A.H.TCHEN, Appl. Catal. **16**, 1 (1985).
- (34) G.WROBEL, L.JALOWIECKI, J.P.BONNELLE, F.BALI, A.BETTAHAR, New J. of Chem. **11**, 10 (1987).
- (35) L.JALOWIECKI, G.WROBEL, M.DAAGE, J.P.BONNELLE, J. Catal. **107**, 375 (1987).
- (36) A.WAMBEKE, L.JALOWIECKI, S.KASZTELAN, J.GRIMBLOT, J.P.BONNELLE, J.Catal. **109**, 320 (1988).
- (37) L.JALOWIECKI, A.ABOULAZ, S.KASZTELAN, J.GRIMBLOT, J.P.BONNELLE, J.Catal. **120**, 108 (1989).
- (38) A.SENE, L.JALOWIECKI-DUHAMEL, G.WROBEL, J.P.BONNELLE, J.Catal. **144**, 544 (1993).
- (39) L.JALOWIECKI-DUHAMEL, A.SENE, G.WROBEL, J.GRIMBLOT, Int. J. Hydrog. Energy **18** (11), 925 (1993).
- (40) C.LAMONIER-DULONGPONT, Thèse Lille, (1994).

CHAPITRE V
Conclusions générales

V.I- Parallélisme entre les résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisation:

V.I.1- Etat calciné:

Par DRX et thermogravimétrie, Dulongpont-Lamonier a montré qu'en augmentant la température de calcination des échantillons, on obtient une meilleure cristallisation des solides et ce par observation en DRX d'un affinement des raies (pour les températures supérieures à 550°C) de cérine et également celles du CuO, lorsque ce dernier existe en quantité suffisante, et en thermogravimétrie d'un pseudo-palier pour les températures supérieures à 450°C.

En SPX, une augmentation du nombre d'atomes d'oxygène par atome de cérium est observée lorsqu'on augmente la température de calcination (de 400 à 800°C), et donc une diminution du nombre de lacunes autour du cérium. De plus, il y a une évolution des sites des ions Cu^{2+} vers une structure octaédrique due à la diminution du nombre de lacunes autour du cuivre. Ceci va dans le sens d'une meilleure cristallisation obtenue en augmentant la température de calcination.

En RPE, la bonne cristallisation due à l'augmentation de la température de calcination se traduit par une augmentation de l'intensité du signal, plus particulièrement celle du signal A (ions Cu^{2+} en sites octaédriques). De plus, il a été conclu d'après la RPE, qu'une migration des ions Cu^{2+} vers la surface a lieu, formant ainsi des agrégats de CuO, des dimères et des clusters de Cu^{2+} à la surface du solide. Cette migration est confirmée par SPX, car la composition en cuivre de la surface du solide augmente avec la température de calcination. La formation de CuO à la surface du catalyseur expliquerait également la diminution de l'aire spécifique avec la température.

En DRX, un élargissement des raies de cérine lorsque la teneur en cuivre augmente est observée. Cet élargissement est attribué à l'insertion du cuivre dans le réseau de la cérine, qui est maximale pour la rapport $\text{Cu/Ce}=1$. En RPE, ce cuivre inséré peut être corrélé aux ions Cu^{2+} en sites octaédriques responsables du signal A.

Pour les échantillons de rapports atomiques Cu/Ce supérieures à 0,5, une phase CuO supplémentaire à la phase CeO₂, est observée. Ce CuO est responsable de la chute de l'intensité du signal RPE pour les fortes teneurs en cuivre. Cependant, un autre type de CuO est détecté par RPE et qui ne peut l'être par DRX, puisqu'il s'agit de petits agrégats. Il a donc été conclu qu'il existe deux types de CuO distincts, l'un formant des gros agrégats et l'autre des petits. Ce phénomène pourrait également expliquer le fait que la composition en cuivre en surface obtenue par SPX, s'affaiblit par rapport à la teneur réelle en cuivre du solide, et ce à partir du rapport Cu/Ce=0,5, cet affaiblissement augmentant avec le rapport Cu/Ce. En effet si on admet que la grande partie du CuO est à l'intérieur du solide, ceci pourrait expliquer cet affaiblissement de la teneur en cuivre à la surface. Les grains de catalyseur seraient formés de CuO entouré d'une phase cérine dans laquelle serait inséré le cuivre et à la surface de laquelle il aurait des petits agrégats de CuO, des dimères et des clusters de Cu²⁺. Cependant, pour les fortes teneurs en cuivre (Cu/Ce>1), il doit certainement se former en plus des grains cités ci-dessus, d'autres uniquement constitués de CuO. Cette dernière remarque expliquerait la chute des aires spécifiques pour les solides à forte teneur en cuivre.

V.I.2- Etat réduit:

Par DRX, il a été montré que le CuO se réduit de 150 à 200°C pour les échantillons de rapports Cu/Ce supérieurs à 0,5, et qu'il ne se forme pas de phase Ce₂O₃ et donc d'ions Ce³⁺. En RPE, l'étude du solide de rapport Cu/Ce=0,5 à l'état réduit a montré que les espèces de surface constituées par des petits agrégats de CuO, des dimères et des clusters de Cu²⁺, se réduisent de 100 à 150°C. Mais qu'à partir de 150°C, il apparaît un signal de CuO qui serait dû à la réduction de la grande partie de ce dernier lorsqu'il est dans la masse du solide et correspondrait à la réduction observée en DRX de 150 à 200°C. Ceci confirmerait qu'une grande partie du CuO se trouve dans le coeur, du solide déjà signalé pour les échantillons à l'état calciné. A noter que pour les échantillons de rapports atomiques Cu/Ce supérieures à 1, on a observé la formation d'une grande quantité de Cu⁰. Pour ces échantillons il est fort probable qu'en plus des grains formés de CuO entouré de cérine avec du cuivre inséré, il existe des grains formés uniquement de CuO et qui lors de la réduction se transformerait en Cu⁰ dès les basses températures de réduction. De plus, aucun signal correspondant aux ions Ce³⁺ n'a été observé en RPE (sauf pour les très faibles teneurs en cuivre), ce qui explique l'absence en DRX d'une phase Ce₂O₃ dans le solide.

De plus, les déplacements des raies de cérine en DRX, déplacements qui ont lieu à des plus basses températures lors de l'ajout du cuivre, ont été expliqués par une perte d'atomes d'oxygène et donc de la création de lacunes, accompagnée soit de la réduction des ions Ce^{4+} en Ce^{3+} , soit de l'incorporation d'hydrogène et la formation d'un composé de type CeO_xH_y qui dépend du degré d'incorporation des ions Cu^{2+} dans la cérine. Or, lors de l'étude de l'état réduit par RPE, un dédoublement des raies du signal A, qui correspond justement au signal du cuivre inséré, en trois composantes a été expliqué par la formation d'un bronze de type H_xCuCeO_2 .

V.II- Parallélisme entre la structure du solide et son activité catalytique:

L'évolution des activités catalytiques des échantillons $CuCeO$ de rapports atomiques Cu/Ce : 0,2 et 1 en fonction de la température de réduction a montré qu'il existe deux maximums d'activité lorsque les échantillons sont réduits à $150^\circ C$ et $400^\circ C$ (ou $300^\circ C$). Ces deux maximums correspondent à l'activation de deux types de sites et en fonction des sélectivités obtenues ont été attribués à des sites ayant respectivement une et deux lacunes sur le cérium. Or, en DRX il a été observé des déplacements des raies de cérine en fonction de la température de réduction, décomposés en plusieurs vagues, dont la première est elle-même divisée en deux parties centrées à 150 et $400^\circ C$ pour le rapport 0,2, et 150 et $300^\circ C$ pour le rapport 1. Or, ce déplacement de raies est corrélé au départ d'oxygène et à l'incorporation d'hydrogène également confirmée par RPE. Il semble donc bien que la création de sites actifs soit liée à celle de lacunes, le nombre de ces lacunes joue un rôle sur la nature des sites.

L'activité passe par deux maximums en fonction du rapport atomique, pour $Cu/Ce=0,1$ et 1 pour les échantillons réduits à $150^\circ C$. Le premier maximum correspond également à un maximum d'intensité du signal RPE qui a été expliqué par une augmentation statistique du nombre d'ions Cu^{2+} . Pour ce rapport, aucune forme de CuO n'est détectée ni en RPE ni par DRX. De plus l'analyse SPX montre que la composition de la surface en cuivre est quasiment la même que la teneur réelle du solide. Ceci montre que le cuivre inséré dans la structure de la cérine a pour effet de faire augmenter l'activité du catalyseur. Par contre le deuxième maximum d'activité obtenu pour le rapport 1, correspond à un minimum de l'intensité du signal RPE qui a été expliqué par une diminution du nombre de petits d'agrégats de CuO de la surface du solide.

La présence de CuO a donc pour effet de faire baisser l'activité des catalyseurs. De plus, le maximum d'intensité du signal RPE obtenu pour le rapport 0,5 et expliqué par la formation de petits agrégats à la surface du solide est corrélé à un minimum d'activité.

L'évolution des sélectivités en fonction du rapport atomique nous a conduit à penser que la création d'une deuxième lacune est défavorisée par l'augmentation de la teneur en cuivre. Ceci est confirmé par SPX, qui montre que le nombre de lacunes diminue avec le rapport Cu/Ce.

De même, l'évolution de l'activité et des sélectivités en fonction de la température de calcination a montré que la création de lacunes est retardée pour les échantillons calcinés à plus haute température. Ceci a également été montré par SPX.

V.III- Conclusion:

Dans ce travail, des oxydes mixtes de cuivre et de cérium ont été préparés et caractérisés essentiellement par RPE. Des mesures des propriétés catalytiques de ces systèmes ont également été menées.

Plusieurs paramètres pouvant avoir une influence sur la structure, ou du moins sur la formation des grains de catalyseurs et sur leurs propriétés catalytiques, ont été variés. Ces paramètres sont principalement: la température de calcination, la teneur en cuivre et la température de réduction.

Les caractérisations à l'état oxyde et à l'état réduit ont conduit aux conclusions suivantes:

-dès la préparation des solides, le cuivre s'insère dans le réseau de la cérine pour former une solution solide. Il est alors localisé dans des sites octaédriques, probablement en substitution du cérium.

-une bonne cristallisation des solides est obtenue en augmentant la température de calcination. Cette dernière a également pour effet de faire migrer le cuivre de la masse à la surface du catalyseur, en formant des dimères et des clusters de Cu^{2+} , ainsi que du CuO .

-l'insertion du cuivre dans le réseau de la cérine se fait de façon croissante avec la teneur, mais a des limites en fonction de celle-ci. Ainsi, pour les faibles teneurs, le cuivre serait complètement inséré dans la cérine, alors que pour des teneurs importantes, il se formerait à côté de cette phase cérine des grains de CuO . Une partie du CuO serait englobée par la phase cérine. Pour des teneurs intermédiaires (rapport atomique $\text{Cu/Ce}=0,5$), les grains de catalyseurs seraient surtout formés de CuO entouré de cérine dans laquelle est inséré du cuivre et à la surface de laquelle seraient déposés des petits agrégats de CuO , des dimères et des clusters de Cu^{2+} .

-lors de la réduction, ce sont les espèces de surface qui se réduiraient en premier lieu. Cette réduction favoriserait la création de lacunes responsables de l'incorporation d'hydrogène.

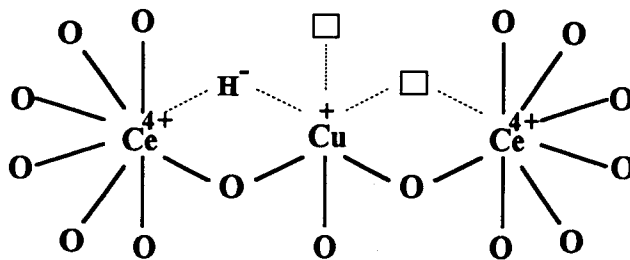
D'après les tests catalytiques effectués sur ces solides, il semble que:

-la présence de CuO en surface pour les échantillons à l'état calciné, inhiberait l'activité catalytique par la réduction de ce dernier en cuivre métal.

-l'activité serait liée au degré d'incorporation de l'hydrogène.

-les sélectivités seraient gouvernées par le nombre de lacunes, qui dépendent à la fois de la température de traitement et de la teneur en cuivre.

Enfin, à la lumière des résultats obtenus et des modèles développés pour les autres systèmes à base de cuivre, et tenant compte du fait que les CuCeO sont également des réservoirs d'hydrogène et qu'aussi bien sur le plan de l'activité que des sélectivités obtenues, ils sont tout à fait comparables aux autres oxydes, il semble raisonnable d'adopter le modèle d'ensemble actif et de proposer le modèle suivant compte tenu de la structure de la cérine.



ANNEXE

ANNEXE:

PROGRAMME DE CALCUL DES INTENSITES DES SIGNAUX RPE

Dans un premier temps, le spectre RPE est numérisé et enregistré dans un fichier sous forme ASCII, à l'aide d'une table à digitaliser reliée à un micro-ordinateur et d'un logiciel adapté. Le programme informatique écrit en BASIC et dont le "listing" est donné à la fin de cette annexe, se décompose en plusieurs étapes, qui sont les suivantes:

-lecture du fichier.

-échantillonnage du spectre en intervalles de 1 Gauss de largeur, ceci en supposant que deux couples de points successifs représentent un segment de droite (figure 1).

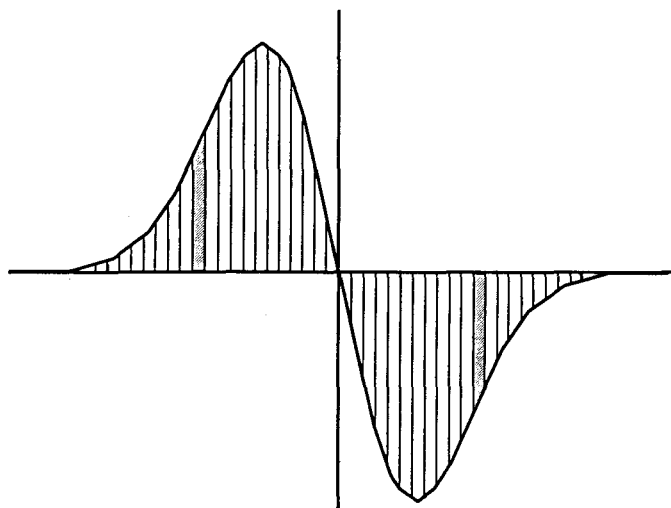


Figure 1- Echantillonnage du spectre RPE.

-la ligne de base est prise au départ comme étant la droite horizontale passant par le premier point du spectre.

-le spectre RPE étant la dérivée du spectre d'absorption, il est nécessaire d'opérer une double intégration: la première pour obtenir la courbe d'absorption et la deuxième pour

obtenir l'aire sous cette dernière. Le problème qui se pose cependant est la position correcte de la ligne de base. Pour cela, on calcule une première courbe d'absorption: pour obtenir l'abscisse d'un point donné de cette courbe, on additionne les aires de tous les trapèzes précédant ce point. La correction de la ligne de base se fait selon le principe que la courbe d'absorption doit revenir exactement à zéro. Tant que ce n'est pas le cas, la ligne de base est réajustée en additionnant (ou en soustrayant) une constante au spectre RPE, on recalcule alors la courbe d'absorption (figure 2). Enfin lorsque le dernier point de la courbe d'absorption est égal à 0, on effectue la deuxième intégration dont le dernier point correspondra à l'intensité relative du spectre RPE.

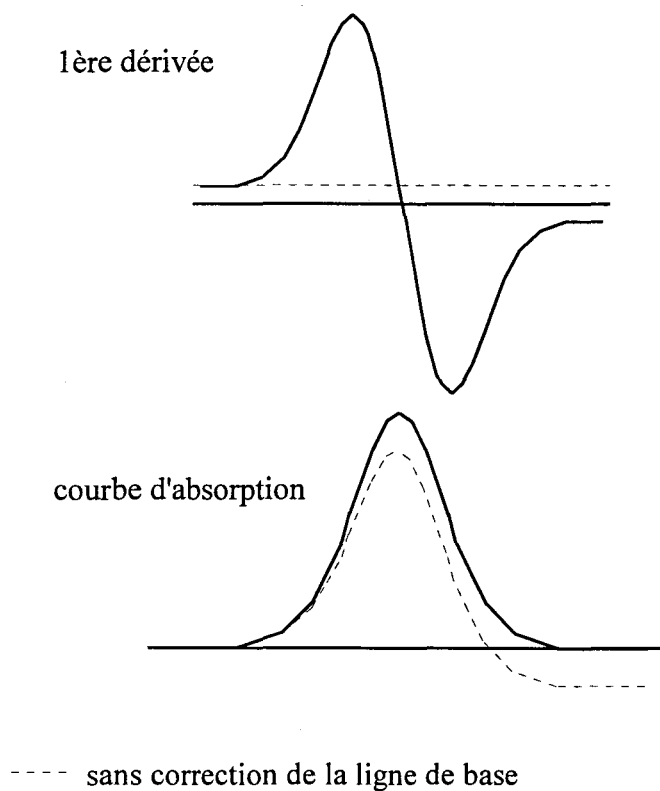


Figure 2- Calcul de la ligne de base.

```
5  dim y(8000),yil(8000),y1(8000)
6  goto 710
10 locate 10,10 :input "NOM DU SPECTRE A INTEGRER A:",fichier$
20 fichier$ = "a:"+fichier$+".prn" :xd=0
30 open fichier$ for input as #1 : cls : locate 10,10 : print"LECTURE DU FICHER "
40 input #1,xp%,y(xp%)
110 while not eof(1) :input #1,x%,y(x%) :wend
120 close #1 :beep
130 xd=x% : xp=xp%
140 for x%=xp to xd :x=x% :y(x) =int(y(x%)) :next x%
150 rem***GENERATION DE POINTS POUR ORDONNEES NULLES***
155 locate 10,10 :print "CALCUL POINTS NULS "
160 x=xp
170 i=1
180 if y(x+i) =0 then i=i+1 : goto 180
190 a=(y(x+i)-y(x))/i : b = y(x+i)-a*(x+i)
200 for j =(x+1) to (x+i-1) : y(j) = a*j+b : next j
210 if x+i = xd then goto 230
220 x=x+i : goto 170
230 l=0
235 if choix$="1" then goto 790
240 rem***TRACE COURBE***
250 cls : screen 12 : view (10,1)-(550,320),2,5 : locate 22,50 : color 4,3 : print "c=" ;l
251 for x=xp to xd
252     if y(x) < ymin then ymin=y(x)
253     if y(x) > ymax then ymax=y(x)
254 next x
260 coef1 = (xd-xp)/540 : coef2 = (ymax-ymin)/270
270 for x=xp to xd : line
        ((x-1-xp)/coef1,-y(x-1)/coef2+ymax/coef2)-((x-xp)/coef1,-y(x)/coef2+ymax/coef2),l
275 next x
280 rem***CALCUL LIGNE DE BASE***
```

```
290 b=y(xd)+1
291 line ((xd-xp)/coef1,(-b+ymax)/coef2)-(0,(-b+ymax)/coef2)
310 for x=xp to xd :y(x)=y(x)-b
320 next x
510 rem***CALCUL PREMIERE INTEGRATION***
520 s=0
540 for x=xp to xd
550     yi1(x)=(y(x+1)+y(x))/2 : s=s+yi1(x) : yi1(x)=yi1(x)+s
560 next x
570 for x=xp to xd
580     pset ((x-xp)/coef1,-yi1(x)/(600*coef2)+320),1
590 next x
595 locate 22,5 : print "TOTAL PREMIERE INTEGRATION: ";INT(yi1(xd))
600 line (0,-yi1(xp)/(600*coef2)+320)-((xd-xp)/coef1,-yi1(xd)/(600*coef2)+320)
610 while int(yi1(xd)) <> 0
611     if l=0 then d=100 : goto 614
612     if int(yi1(xd)) < 0 then d=-abs(d)/2 : goto 614
613     if int(yi1(xd)) > 0 then d=abs(d) :goto 614
614 l=l+d : goto 240
615 wend
650 rem***CALCUL DEUXIEME INTEGRATION***
660 s=0
670 for x=xp to xd
680     yi2(x)=(yi1(x+1)+yi1(x))/2 : s=s+yi2(x) : yi2(x)=yi2(x)+s
690 next x
700 locate 23,5 :print "TOTAL DEUXIEME INTEGRATION: ";int(yi2(xd)/10e4);"x10e4"
705 locate 2,5 :print "APPUYER SUR UNE TOUCHE POUR REVENIR AU MENU"
706 m$=input$(1) : screen 0 :width 80
707 for x=xp to xd :y(x)=0 :next x
710 rem***MENU PRINCIPAL***
715 cls : color 2,0
720 locate 5,10 :print "SOUSTRACTION DE DEUX SPECTRES [1]"
```

```
730 locate 6,10 :print "DOUBLE INTEGRATION D'UN SPECTRE [2]"
740 locate 7,10 :print "votre choix ? "
750 choix$ = input$(1)
760 if choix$ = "2" then goto 10
770 if choix$ = "1" then goto 780 else goto 720
780 fich=1 :cls :locate 8,10 :input "NOM DU PREMIER SPECTRE A:",fichier$ :goto 20
790 if fich=2 then goto 810
795 for x=xp to xd : y1(x)=y(x) : next x
796 xp1=xp% : xd1=xd%
800 fich=2 :cls :locate 9,10 :input "NOM DU DEUXIEME SPECTRE A:",fichier$ :goto 20
810 if xp%<xp1 then xp=xp1
812 if xd%>xd1 then xd=xd1
815 for x=xp to xd : y(x)=y1(x)-y(x) :next x
820 cls :locate 10,10 :input "SAUVEGARDE SOUS A:",fichsauv$
830 fichsauv$="a:"+fichsauv$+".prn"
840 open fichsauv$ for output as #2
875 for x=xp to xd : if y(x) <> 0 then :write #2,x,y(x) : next x
880 close #2
890 goto 710
900 end
```

Highly Resolved Electron Paramagnetic Resonance Spectrum of Copper(II) Ion Pairs in CuCe Oxide

Antoine Aboukais,* Abdelrhani Bennani, Cossi Faustin Aïssi, Geneviève Wrobel and Michel Guelton

Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène URA CNRS 402, Université des Sciences et Techniques de Lille I, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Jacques C. Vedrine

Institut de Recherche sur la Catalyse, CNRS, 2 Avenue Albert Einstein, 69626 Villeurbanne, France

A copper-cerium oxide sample prepared with an atomic ratio, Cu : Ce, of 0.01 has been studied by electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy. A well resolved spectrum of copper(II) ion pairs has been evidenced and the hyperfine structure of the perpendicular components clearly appears. The high resolution can be explained by the presence of two nearly equivalent Cu^{2+} ions separated by an oxygen ion. A correlation in EPR parameters has been found between the signal corresponding to a single Cu^{2+} ion, a precursor of the dimer, and the copper(II) ion pair spectrum.

Systems containing two unpaired electrons have been studied widely by physicists and chemists.¹⁻⁴ When these unpaired electrons are strongly coupled, the magnetic properties of the system resemble those of paramagnetic ions with $S = 1$.

Most of the attention in this field has been given to copper(II) dimers consisting of pairs of similar ions (d^9). Thus there exists in these systems the possibility of an anisotropic exchange interaction or a zero-field splitting, D , and an isotropic exchange interaction, J . In addition, hyperfine nuclear interactions also occur ($I = \frac{3}{2}$).

Generally, of the dimers or binuclear complexes of copper(II) which have been studied⁵⁻¹⁷ by far the majority are antiferromagnetically coupled and J is large. These cases may have their EPR spectra described in terms of the triplet state alone. Perhaps, the best known example is copper(II) acetate.⁵ However, when J is large, we have to consider not only the triplet state well above the singlet state in energy, but also the zero-field splitting, D , within the triplet which can have a large pseudo-dipolar contribution as well as a dipolar contribution and which may, in some cases, be comparable to the microwave frequency, $h\nu$. Furthermore, when J is large, it has been shown that the dimer signal intensity and the linewidths due to the dipolar interactions vary closely with the temperature.

In this paper we present an EPR spectrum of Cu^{2+} ion pairs with a high hyperfine resolution of the perpendicular components and establish a correlation between the single Cu^{2+} ion precursors of the copper(II) ion pairs and these dimers.

Experimental

Solid Preparation

A CuCe oxide sample with an atomic ratio, Cu : Ce, of 0.01 was prepared by calcination of the coprecipitated hydroxides of cerium and copper at 1173 K for 3 h in a flow of a dry air.

EPR Measurements

The EPR spectra were recorded at 77, 293 and 473 K with a Varian (V4502) spectrometer using the 9.3 GHz (X band) and 35 GHz (Q band) microwave frequencies. In X band mode, a dual cavity was used and the g values were measured by comparison with a DPPH sample ($g = 2.0036$). In Q band mode, they were determined by measuring the magnetic field, H , and the microwave frequency.

Theory

It is well known that the EPR spectrum of the pairs is radically different from that of a single ion, since at a certain separation for the pairs, the coupling between the two unpaired electrons becomes significant and the system splits into a triplet state ($S = 1$) and a singlet state ($S = 0$). Only the triplet state is paramagnetic. Taking into account the isotropic exchange interaction, the anisotropic exchange interaction and the dipole-dipole interaction between the electrons, the EPR spectrum can be interpreted by means of a spin Hamiltonian which uses the total spin angular momentum operators:

$$H = H_1 + H_2 + SD\hat{S} + JS_1\hat{S}_2 \quad (1)$$

$$H_i = \sum_{j=x_i, y_i, z_i} (\beta g_j \hat{S}_{ij} H_j + A_j \hat{S}_{ij} I_{ij}); \quad i = 1, 2 \quad (2)$$

where H_1 and H_2 are the separate spin Hamiltonians of ions 1 and 2 including hyperfine interactions; H_j , A_j and I_{ij} ($j = x_i, y_i, z_i$) are, respectively, the j components of the applied field, the hyperfine interaction and the nuclear spin of ion i with respect to the x_i, y_i, z_i axes; \hat{S} is the total spin operator; \hat{S}_1 and \hat{S}_2 are spin operators of ions 1 and 2; J is the isotropic exchange interaction constant or the splitting between the singlet and the triplet state (Fig. 1). J will be negative (by convention) if the interaction is antiferromagnetic in nature, which is the case for Cu^{2+} ions, and positive if it is ferromagnetic in nature. D is the anisotropic exchange interaction constant or the splitting between the triplet $M_s = +1$ levels and the triplet $M_s = 0$ level when the magnetic field is equal to zero.

Assuming that the symmetry of the ion pairs is axial, the spin Hamiltonian derived from eqn. (1) and (2) may be written:

$$H = g_{\parallel} \beta H_z \hat{S}_z + g_{\perp} \beta (H_x \hat{S}_x + H_y \hat{S}_y) + A_{\parallel} \hat{S}_z (I_{1z} + I_{2z}) + A_{\perp} [\hat{S}_x (I_{1x} + I_{2x}) + \hat{S}_y (I_{1y} + I_{2y})] + D [\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} \hat{S}(\hat{S} + 1)] + E (\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) + JS_1\hat{S}_2 \quad (3)$$

For axial symmetry $E = 0$.

The anisotropic exchange constant, D , as defined by Erdos¹⁸ includes both pseudo-dipolar D_{ex} and dipolar D_{dip} couplings:

$$D = D_{ex} + D_{dip} \quad (4)$$

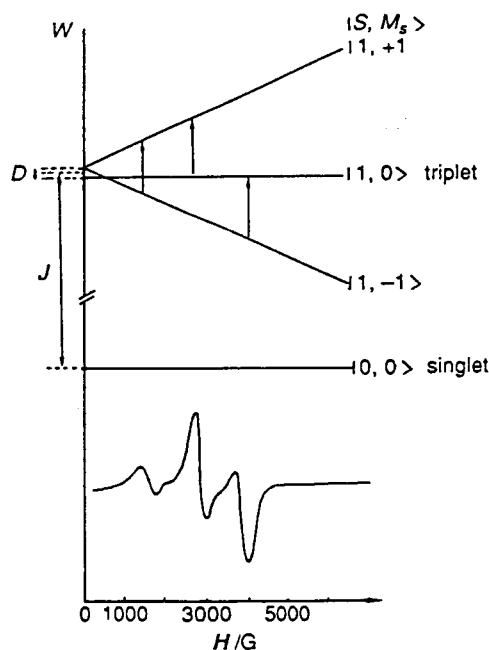


Fig. 1 Schematic energy level diagram for two interacting electron spins when $J < 0$

The pseudo-dipolar contribution, according to the theory of Bleaney and Bowers⁵ consists of:

$$D_{\text{ex}} = -\frac{1}{8}J\left[\frac{1}{2}(g_{\parallel} - 2)^2 - (g_{\perp} - 2)^2\right] \quad (5)$$

The dipolar part is found to be equal to:²

$$D_{\text{dip}} = -\left(g_{\parallel}^2 + \frac{1}{2}g_{\perp}^2\right)\frac{\beta^2}{r^3} \quad (6)$$

Since J is negative (as defined), $D_{\text{ex}} > 0$. However, D_{dip} is always negative. From the experimental value of D derived from:

$$d_{\parallel} = \frac{2D}{g_{\parallel}\beta}; \quad d_{\perp} = \frac{D}{g_{\perp}\beta} \quad (7)$$

where d_{\parallel} and d_{\perp} are the parallel and perpendicular components of the separations, respectively, one can calculate a value for D_{ex} and deduce the J value from eqn. (5).

The inter-ion distance, r , in the pair can be calculated¹⁹ from the relative intensity I_{rel} between the signal observed at $\Delta m_s = 2$ (forbidden transition) and that obtained at $\Delta m_s = 1$ (allowed transition):

$$I_{\text{rel}} = \frac{I(\Delta m_s = 2)}{I(\Delta m_s = 1)} = \frac{A}{r^6} \left(\frac{9.1}{\nu}\right)^2 \quad (8)$$

In eqn. (8), A is a constant with a value of 21 ± 2 , r is the inter-ion distance in Å and ν is the measuring microwave frequency in GHz.

The isotropic exchange interaction constant, J , which can be deduced from the pseudo-dipolar equation, can also be calculated with more precision by studying the variation of the dimeric spectrum intensity vs. temperature. The popu-

lation of the triplet state will be governed by the Boltzmann distribution and the Curie law following eqn. (9):

$$\frac{3}{T} \exp(-J/k_B T) \quad (9)$$

Thus, the J value can be deduced from a study of the temperature dependence of the EPR intensity.

In addition, when $J \gg A_{\text{iso}}$, the hyperfine splitting observed in the EPR spectrum of the single ion responsible for the formation of the ion pairs must be exactly double that observed in the dimer spectrum.²⁰

Results and Discussion

Fig. 2 illustrates the EPR spectrum (X band) of CuCe oxide (Cu : Ce = 0.01) obtained after calcination of the solid under a flow of dried air at 1173 K.²¹ The spectrum consists of two peaks separated by ca. 700 G on each side of a complex central signal composed of several narrow lines and centred at ca. $g = 2$. Apparently, on the low-field side of the lowest of these peaks there is a resolved six-line group, whereas a five-line group is observed near the strong, high-field peak.

The spectrum can be compared to those observed in different samples containing isolated Cu^{2+} ions²²⁻²⁴ and/or copper(II) ion pairs,²⁵⁻²⁷ but it is much more resolved. In order to obtain more information about the EPR spectrum, Q-band analysis of the solid was performed (Fig. 3). The X and Q-band EPR spectra clearly evidence the presence of three signals: Two signals, A_1 and A_2 , which are more resolved in the Q band than in the X band, are formed by sets of four narrow lines, suggesting the presence of isolated Cu^{2+} ions in ceria. One signal, K, is attributed to copper(II) ion pairs. Indeed, the seven components with relative intensities 1 : 2 : 3 : 4 : 3 : 2 : 1 of the hyperfine splittings with two identical nuclei of spin 3/2 clearly visible for g_{\parallel} and g_{\perp} and the weak signal observed at just half the normal magnetic field intensity are characteristic of the existence of copper(II) ion pairs. The weak signal corresponds to the forbidden transition ($\Delta m_s = 2$), whereas the signal observed at the normal magnetic field corresponds to the allowed transition ($\Delta m_s = 1$).

A_1 and A_2 Signals

The EPR parameters determined for signals A_1 and A_2 are given in Table 1. The observed lineshapes are typical of a polycrystalline sample containing Cu^{2+} ions in sites of axial symmetry.

The narrow lines observed for A_1 suggest that this signal corresponds to isolated Cu^{2+} ions in CeO_2 . The g and A anisotropic tensor values deduced from the signal can be correlated with copper(II) ions in octahedral sites with a tetragonal distortion.^{28,29} A comparison with signals obtained in CuTh oxide²² (Cu : Th = 0.01) which have been attributed to Cu^{2+} ions in substitutional sites either in the bulk or on the surface, has shown that the EPR parameters of the A_1 signal are very different despite the fact that the structures of ceria and thoria are similar. The copper(II) ions in CeO_2 were accessible to different reactants (H_2 , CO, C_2H_2 etc.),³⁰

Table 1 EPR parameters of Cu^{2+} ions in CuCe oxide (Cu : Ce = 10^{-2})

signal	g_{\parallel}^a	g_{\perp}^a	g_{iso}^a	A_{\parallel}^b	A_{\perp}^b	A_{iso}^b
A_1	2.2079	2.0403	2.0962	170 (0.0176)	27 (0.0026)	74.6 (0.0074)
A_2	2.1233	2.0758	2.0916	82 (0.0081)	40 (0.0039)	54 (0.0053)
K^c	2.2079	2.0403	2.0962	85 (0.0088)	13.5 (0.0013)	37.3 (0.0037)

^a ± 0.0005 . ^b $\pm 0.0001 \text{ cm}^{-1}$, in G and values in parentheses in cm^{-1} . ^c $D = 0.066 \text{ cm}^{-1}$, $D_{\text{dip}} = -0.081 \text{ cm}^{-1}$, $D_{\text{ex}} = 0.147 \text{ cm}^{-1}$, $J = -52.5 \text{ cm}^{-1}$, $r = 3.4 \text{ Å}$, A (half field) = 80.6 G, g (half field) = 4.5.

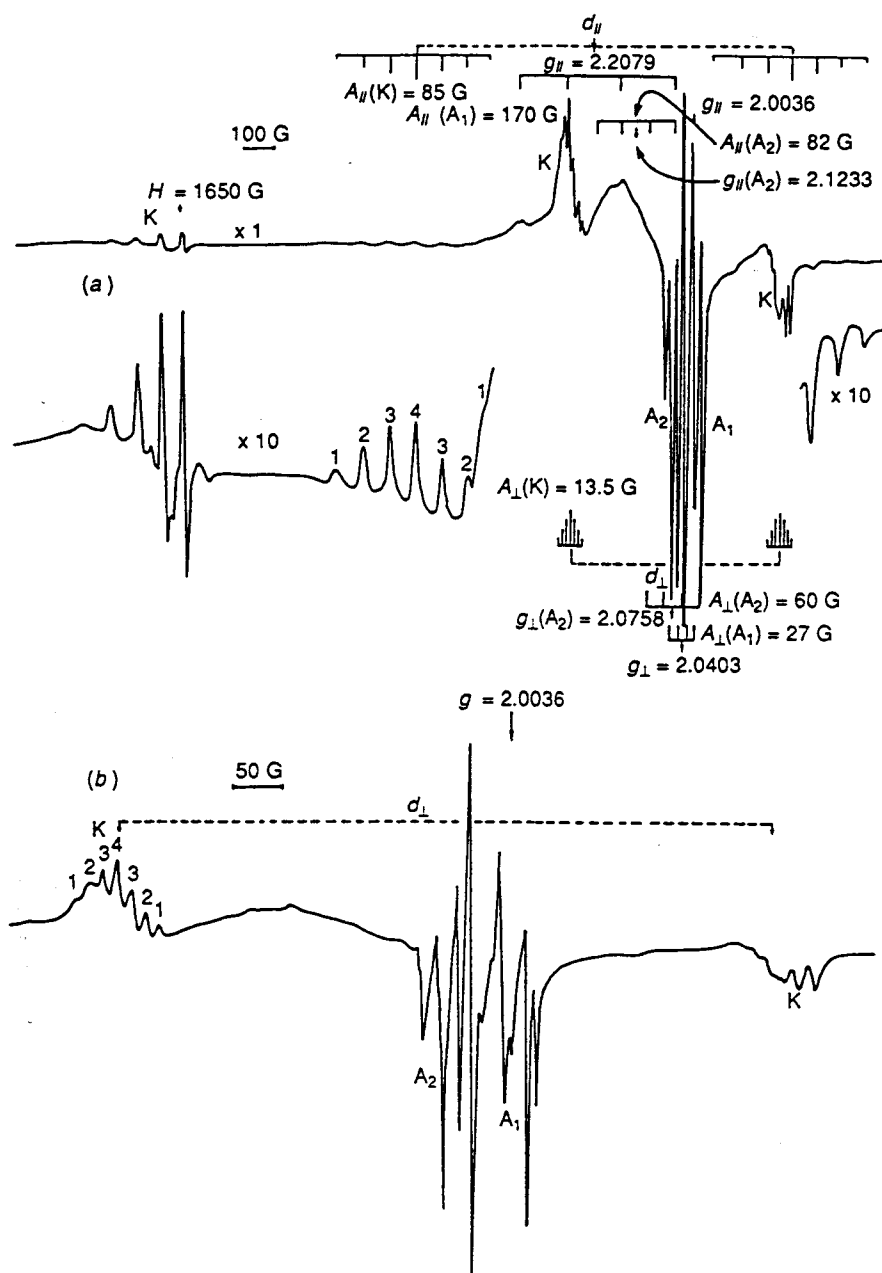


Fig. 2 (a) X-band EPR signal (9.3 GHz) observed at 77 K in a CuCe oxide sample (Cu : Ce = 0.01); (b) expanded scale

whereas in ThO_2 they were inert, so the Cu^{2+} ions in the former are probably localized on the solid surface and not in the lattice sites.

The A_2 signal is characterized by much broader and more intense lines compared with the A_1 signal. The EPR parameters are close to those given for square-planar copper(II) complexes.^{31,32} It has been shown³⁰ that the Cu^{2+} ions attributed to the A_2 signal are localized at the substitutional surface sites of CeO_2 , since these species remained inert towards different reactants.

K Signal

After theoretical consideration of the dimeric spectra, it is now possible to explain the K signal illustrated in Fig. 2 and 3. The spin Hamiltonian EPR parameters which have been measured are given in Table 1. From Fig. 2, the values of $g_{||}$ and g_{\perp} were determined by measuring the magnetic field H at the centre of the two perpendicular and parallel components,

respectively. The separation of the two perpendicular components is $d_{\perp} = D/g_{\perp}\beta$ and for the parallel components $d_{||} = 2D/g_{||}\beta$. To our knowledge, no EPR spectrum corresponding to the dimeric Cu^{2+} ions has been observed to date with such well resolved perpendicular components. The hyperfine splitting constants of the perpendicular and parallel components are 13.5 and 85.0 G, respectively. The seven hyperfine lines of the parallel components may be clearly observed in the Q band (Fig. 3).

The intensities ratio, I_{re1} , has been measured by double integration of the signals observed at $\Delta m_s = 2$ and $\Delta m_s = 1$. In our case, $I_{re1} = 0.0133$ and therefore r may be calculated from eqn. (8) to be 3.4 Å. $D_{dip} = 0.081 \text{ cm}^{-1}$, as determined from eqn. (6), the zero-field splitting constant is derived from eqn. (7) ($D = 0.066 \text{ cm}^{-1}$), and therefore $D_{ex} = 0.147 \text{ cm}^{-1}$. From eqn. (5), the isotropic exchange interaction constant has been deduced ($J = -52.5 \text{ cm}^{-1}$).

Furthermore, the five hyperfine lines observed for the $\Delta m_s = 2$ transition at 77 K became six and seven lines (theoretical value) when the EPR spectrum was recorded at

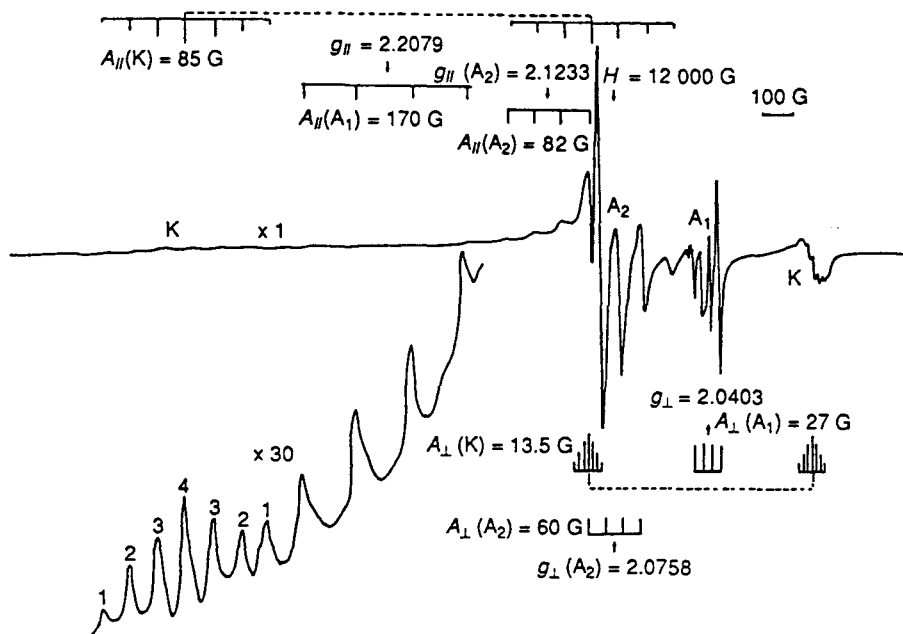


Fig. 3 Q-band EPR signal (35 GHz) observed at 77 K in a CuCe oxide sample (Cu : Ce = 0.01)

293 and 423 K, respectively (Fig. 4). This high resolution of the half magnetic field signal has also been observed when the atomic ratio Cu : Ce in CuCe oxide increases from 0.01 to 0.02. The centre of the hyperfine lines has a g value of 4.5 and the splitting constant is 80.6 G. If α is the angle between the symmetry axis of the Cu^{2+} ions of the pair and the static magnetic field, and assuming a value of $\alpha = 25^\circ$, the latter splitting constant agrees very well with the calculated one fol-

lowing the equation:

$$A(\alpha) = [g_{\parallel}^2 A_{\parallel}^2 \cos^2 \alpha + g_{\perp}^2 A_{\perp}^2 \sin^2 \alpha]^{1/2} / g \quad (10)$$

where

$$g = [g_{\parallel}^2 \cos^2 \alpha + g_{\perp}^2 \sin^2 \alpha]^{1/2} \quad (11)$$

Kottis and Lefebvre³³ made a detailed calculation for the naphthalene triplet and found that the probability for the $\Delta m_s = 2$ transition reached a maximum at $\alpha = 30^\circ$. Chao and Lunsford³⁴ found the same value ($\alpha = 30^\circ$) for identical Cu^{2+} ion pairs in the zeolite powder sample.

A series of computed EPR spectra (Fig. 5) due to the axial copper(II) dimer which illustrate the behaviour of the spectra from $D = 0.05$ to 0.5 cm^{-1} with $|J| > 0$ and $r = 3.5 \text{ \AA}$ for $\Delta m_s = 1$ and $\Delta m_s = 2$ have been plotted by Smith and Pilbrow.³ The g values chosen were very close to those corresponding to the K signal. For the zero-field splitting constant obtained above ($D = 0.066 \text{ cm}^{-1}$), the computed spectrum is similar to that plotted in Fig. 2.

In order to confirm the J value obtained above, the variation of the copper(II) ion pair spectrum with temperature has been studied. In contrast to the previous observation in CuTh oxide of a higher copper content,³⁵ the EPR parameters of the A_1 , A_2 and K signals did not change with temperature. By comparison of the intensities of the EPR spectra recorded at 77, 293 and 473 K (Table 2), J has been calculated from eqn. (9). This value ($J = -52.0 \text{ cm}^{-1}$) was very close to that obtained above.

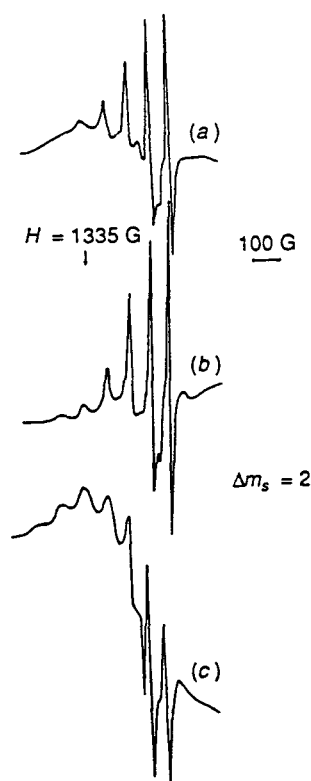


Fig. 4 X-band EPR signals observed at $\Delta m_s = 2$ (forbidden transition): (a) 77, (b) 293, (c) 473 K

Table 2 Relative intensity of K signal vs. the EPR measuring temperature (referred to 77 K)

T/K	$I_{\text{rel. calc.}}^a$	$I_{\text{rel.}}^b$
77	1	1
293	0.2627	0.43
473	0.1627	0.37

^a Theoretical variation of relative intensity with Curie law only.
^b Measured relative intensity of K signal.

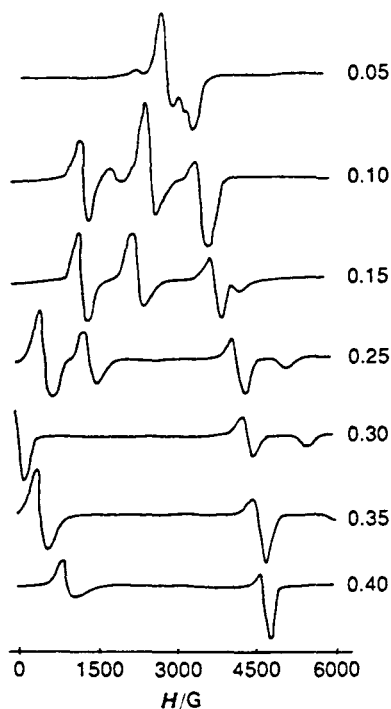


Fig. 5 Calculated EPR spectra for $g_{\parallel} = 2.36$, $g_{\perp} = 2.09$, $\nu = 9.16$ GHz for the axial dimer (hyperfine interaction is not included).

Since this J value was much larger than A_{iso} (37.33 G or 0.0037 cm^{-1}) of the K signal, and the Cu^{2+} single ion corresponding to A_1 has hyperfine splitting constants ($A_{\parallel} = 170$ G and $A_{\perp} = 27$ G) exactly double those corresponding to the K signal ($A_{\parallel} = 85$ G and $A_{\perp} = 13.5$ G), then the single ion must be the precursor of the copper(II) ion pairs in ceria. The same effects are seen in $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,³⁶ where the average Cu hyperfine splitting is ca. half that in $(\text{Cu}/\text{Zn})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ responsible for a single copper signal and in copper-doped zinc formate,³⁷ where for 0.5% Cu, A_{iso} is 100 G, but for 3.4% Cu, $A_{\text{iso}} = 49$ G.

In addition, it has been shown^{20,38} that if the two ions of a dimer are equivalent and if the pair axis is the same as the principal axis of the single ion, and $J \gg A_{\text{iso}}$, the spectra corresponding to those species should have the same g tensor values and the A tensor values of the dimeric spectrum should be half that of the single ion. Obviously, one sees from Table 1 that this is the case. This indicates that the two Cu^{2+} ions of the pair must be equivalent and that their axis must be the same as that of the single ion g tensor. In contrast, for ThO_2 ,^{25,35} it has been shown that the copper(II) ion pairs are formed from two non-equivalent Cu^{2+} ions and no EPR correlation was found between the single ion signal and the dimer spectrum.

It is now possible to discuss the relative positions of the Cu^{2+} ions for the pair involved in the CeO_2 structure. The Cu^{2+} pair cannot occur between two substitutional ions or between two interstitial ions since the inter-ion distance calculated (3.4 Å) is smaller than the ceria lattice parameter (5.41 Å) and the copper(II) ion pairs are sensitive to reduction. It is thus reasonable to suggest that the copper(II) ion pairs are present on the ceria surface as supported species.

The coupling *via* an oxygen between the electrons on the two Cu^{2+} ions is probably responsible for the high resolution of the K signal, in particular, the perpendicular components. Indeed, when the calcination of the CuCe oxide solids is carried out under a flow of dried helium only, instead of dried air, the resolution of the perpendicular components disappears and that of the parallel components decreases (Fig. 6).

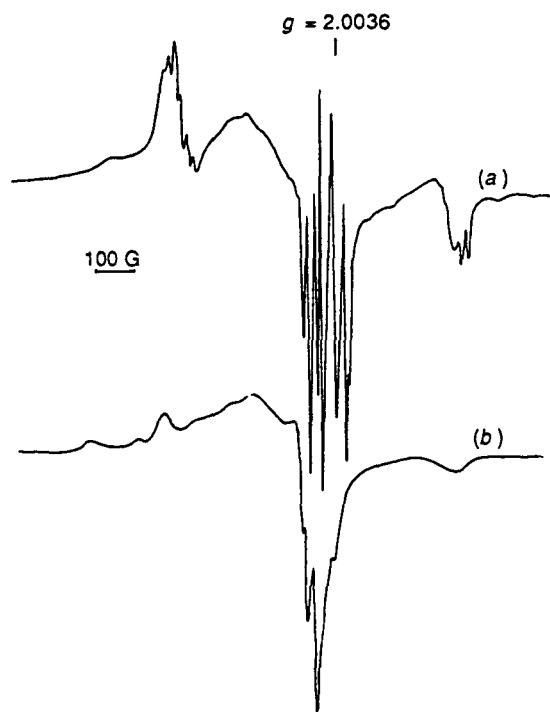


Fig. 6 EPR spectra of CuCe oxide (Cu : Ce = 0.01) calcined at 1173 K for 3 h: (a) under dried air atmosphere; (b) under helium atmosphere

Then the EPR spectrum obtained in the presence of helium is similar to that observed in the presence of air but calcined only up to 973 K. Consequently, it seems that calcination under a flow of dried helium is not enough (as in the case of air) to diffuse or disperse the copper(II) ion pairs on the surface of the ceria lattice. In addition, in thoria²⁵ which had been calcined under a flow of dried air (as for the ceria sample), the perpendicular components of the dimer spectrum were not resolved, as in the case of the K signal. This difference may be due to the distance between the two Cu^{2+} ions of the dimer which is larger in the case of thoria (5.1 Å) than for ceria (3.4 Å). Furthermore, the two Cu^{2+} ions of the dimer in ceria are equivalent, whereas in thoria they are non-equivalent,²⁵ this difference is probably correlated to the high resolution obtained in the K signal, in particular, for the perpendicular components.

Conclusion

This work evidences a well resolved EPR spectrum of copper(II) ion pairs in CuCe oxide. High resolution of the perpendicular components of a dimer spectrum has been observed. This resolution suggests the formation of a pair from two equivalent Cu^{2+} ions separated by one oxygen atom. The inter-ion distance of 3.4 Å is small compared with those observed for other dimers. Monomer and dimer signals exhibit the same g values while hyperfine splittings are two times smaller for the dimer than for the monomer. This indicates that the corresponding Cu^{2+} ions are very probably located in the same type of environment. However, the inter-ion distance of 3.4 Å is smaller than the Ce–Ce distance of 5.41 Å in the ceria lattice, indicating that one cannot have two Cu^{2+} ions at two nearby substitutional lattice positions. Moreover, such dimers may be easily reduced. One may then suggest that copper dimers are present as surface species like

very small clusters (two Cu nuclei only) stabilized by the surface. These results will be discussed in a future article.³⁰

We are indebted to C. Naccache and J. L. Dutel from the Catalysis Research Institute (CNRS) for helpful discussions.

References

- 1 A. Carrington and A. D. McLachlan, *Introduction to Magnetic Resonance*, Harper and Row, New York, 1964.
- 2 A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Clarendon, Oxford, 1970.
- 3 T. D. Smith and J. R. Pilbrow, *Coord. Chem. Rev.*, 1974, **13**, 173.
- 4 C. P. Keijzers, *Electron Spin Resonance*, The Chemical Society, London, 1987, vol. 1, p. 10B.
- 5 B. Bleaney and K. D. Bowers, *Proc. R. Soc. London, A*, 1952, **214**, 451.
- 6 M. Kato, H. B. Jonassen and J. C. Fanning, *Chem. Rev.*, 1964, **64**, 99.
- 7 E. Sinn, *Coord. Chem. Rev.*, 1969, **4**, 313.
- 8 R. E. Tapscott, R. L. Belford and I. C. Paul, *Coord. Chem. Rev.*, 1969, **4**, 323.
- 9 P. W. Ball, *Coord. Chem. Rev.*, 1969, **4**, 361.
- 10 G. F. Kokoszka and R. W. Duerst, *Coord. Chem. Rev.*, 1970, **5**, 209.
- 11 H. Yokoi and M. Chikara, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 3975.
- 12 R. E. Coffman and A. Pezeshk, *J. Magn. Reson.*, 1986, **70**, 21.
- 13 M. F. Charlot, O. Kahn, M. Chaillet and C. Larrieu, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 2574.
- 14 D. Gatteschi, O. Guillou, C. Zanchini, R. Sessoli, O. Kahn, M. Verdager and Y. Pei, *Inorg. Chem.*, 1989, **28**, 287.
- 15 D. Gatteschi, J. Goslar, W. Hilzner, S. K. Hoffmann and C. Zanchini, *Inorg. Chem.*, 1989, **28**, 3396.
- 16 S. Kawata, H. Yokoi and M. Iwaizumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1990, **63**, 3414.
- 17 K. J. Oberhausen, J. F. Richardson, R. M. Buchanan, J. K. McCusker, D. N. Hendrickson and J. M. Latour, *Inorg. Chem.*, 1991, **30**, 1357.
- 18 P. Erdos, *J. Phys. Chem. Solids*, 1966, **27**, 1705.
- 19 S. S. Eaton, K. M. More, B. M. Sawant and G. R. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 6560; S. S. Eaton, G. R. Eaton and C. K. Chang, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 3177.
- 20 R. M. Dupeyre, H. Lemaire and A. Rassat, *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, **87**, 3771.
- 21 A. Abou-Kais, M. Guelton and J. C. Vederine, *C.R. Acad. Sci. Ser. 2*, 1991, **313**, 169.
- 22 R. Bechara, G. Wrobel, C. F. Aissi, M. Guelton, J. P. Bonnelle and A. Abou-Kais, *Chem. Mater.*, 1990, **2**, 518.
- 23 G. Martini, V. Bassetti and M. F. Ottaviani, *J. Chim. Phys.*, 1980, **77**, 311.
- 24 M. G. Alonso-Amigo and S. Schlick, *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**, 6353.
- 25 R. Bechara, A. D'Huysser, C. F. Aissi, M. Guelton, J. P. Bonnelle and A. Abou-Kais, *Chem. Mater.*, 1990, **2**, 522; A. Abou-Kais, R. Bechara, D. Ghossoub, C. F. Aissi, M. Guelton and J. P. Bonnelle, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1991, **87**, 631.
- 26 J. C. Conesa and J. Soria, *J. Phys. Chem.*, 1987, **82**, 1575.
- 27 M. Amara, L. Gengembre and D. Olivier, *Appl. Catal.*, 1988, **41**, 141.
- 28 R. H. Sands, *Phys. Rev.*, 1955, **99**, 1222.
- 29 H. R. Gersmann and J. D. Swalen, *J. Chem. Phys.*, 1962, **36**, 3221.
- 30 A. Aboukais, A. Bennani, C. F. Aissi and M. Guelton, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, submitted.
- 31 R. S. Eachus and W. G. McDugle, *Inorg. Chem.*, 1973, **12**, 1561.
- 32 L. K. White and R. L. Belfort, *Chem. Phys. Lett.*, 1976, **37**, 553.
- 33 P. Kottis and R. Lefebvre, *J. Chem. Phys.*, 1963, **39**, 393.
- 34 C. C. Chao and J. H. Lunsford, *J. Chem. Phys.*, 1972, **57**, 2890.
- 35 A. Abou-Kais, R. Bechara, C. F. Aissi and M. Guelton, *Chem. Mater.*, 1991, **3**, 557.
- 36 G. F. Kokoszka, H. C. Allen and G. Gordon, *J. Chem. Phys.*, 1965, **42**, 3693.
- 37 G. R. Wagner, R. T. Schumacher and S. A. Friedberg, *Phys. Rev.*, 1966, **150**, 226.
- 38 P. Meriaudeau, B. Clerjaud and M. Che, *J. Phys. Chem.*, 1983, **87**, 3872.

Paper 1/04962C; Received 27th September, 1991

Characterization by ^{51}V solid state NMR of vanadium in dehydrated $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ and $\text{Na}_{1.5}\text{H}_{2.5}\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ catalysts

B Taouk¹, D Ghossoub¹, A Bennani¹, E Crusson¹, M Rigole¹,
A Aboukais¹, R Decressain², M Fournier³, M Guelton^{1*}

¹ Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène, URA 402, CNRS; ² Laboratoire de Dynamique des Cristaux Moléculaires (URA 801, CNRS), Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres-Artois, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex; ³ Laboratoire de Physicochimie Inorganique, URA 419, CNRS, Université Pierre-et-Marie-Curie, 4, place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France

(Received 31 May 1991; accepted 23 September 1991)

* Correspondence and reprints

Résumé

L'acide 12-molybdovanadophosphorique contenant un seul atome de vanadium dans la structure de Keggin, ainsi que son sel acide de sodium ($\text{Na}_{1.5}\text{H}_{2.5}$) perdent leur eau de constitution vers 593 K, entraînant un départ d'atomes d'oxygène de l'unité de Keggin. Dans le cas de l'acide, la RMN ^{51}V du solide montre la formation lors de cette déshydratation d'une quantité importante de vanadium (V) tétracoordiné extérieur aux unités de Keggin (signal RMN B). Dans le cas du sel acide de sodium, aucun signal de type B n'apparaît lors de la déshydratation. Par ailleurs, il a été montré que la présence du sodium dans l'hétéropolyacide fait très nettement chuter l'activité catalytique.

Abstract

12-molybdovanadophosphoric acid (with one vanadium atom inside the Keggin unit), and the corresponding acidic sodium salt ($\text{Na}_{1.5}\text{H}_{2.5}$) lose the Brønsted acidity (water elimination) at about 593 K. In the case of the pure heteropolyacid dehydration, ^{51}V solid state NMR shows the formation of an important amount of tetracoordinated vanadium (V) species outside the Keggin unit (B signal), whereas no such B NMR signal is observed after the dehydration of the acidic sodium salt. Moreover, the presence of sodium counter-ions inhibits the catalytic activity of the heteropolycompound.

INTRODUCTION

Heteropolyacids (HPA) with anions of Keggin structure (1) are effective heterogeneous catalysts for several industrial reactions (i.e. selective oxidation of methacrolein to methacrylic acid). More, they can be used as model compounds for the investigation of the nature and the role of the active sites (2,3). Furthermore, 12-molybdovanadophosphoric acids have been recently demonstrated to catalyze the selective oxidation of n-butane (4,5) and n-pentane (6,7) to maleic anhydride.

For these reactions, the catalytic temperature is often near the limit of

stability of these compounds. For pure $H_3PMo_{12}O_{40}$ acid, the decomposition of the Keggin structure occurs around 700 K (2,8,9). Introduction of vanadium atoms in the Keggin structure induces a weakening of the thermal stability (10), but a reversible dehydration process seems to occur and the formation of an "anhydride" in the 473-673 K range has been proposed (10,11); this intermediate is formed in the temperature range of the catalytic reactions, thus its characterization is very important. On another hand, partial salification of 12-molybdovanadophosphoric acids with alkaline ions modifies the dehydration ability of the acid phase (12). Complete salification is generally correlated with inhibition of the catalytic activity in oxidation reactions (2,3), but the effect of partial salification is not clear. Furthermore, partial salification not only changes the dehydration ability, but also modifies the structure of the HPA (12).

^{51}V solid-state NMR has been recently shown to be very powerful to follow structural modifications of vanadium catalysts (13-16), and particularly to study thermal treatments of heteropolycompounds (17-18). In the present work, the modification of the local environment of the vanadium atom during the dehydration of the heteropolyacid $H_4PVMo_{11}O_{40}$ will be discussed on the basis of wide-line solid-state ^{51}V NMR data. A comparison with the dehydration process of the partially substituted sodium salt $Na_{1.5}H_{2.5}PVMo_{11}O_{40}$ has also been undertaken.

EXPERIMENTAL

Preparation of the samples

The pure compounds 1-vanado,11-molybdophosphoric acid $H_4PVMo_{11}O_{40}, 13H_2O$ was prepared with a high degree of purity according to the procedure described in ref. 19. The sodium salt $H_{2.5}Na_{1.5}PVMo_{11}O_{40}, 10H_2O$ was obtained by partial neutralization of the heteropolyacid with sodium hydroxide and crystallized after evaporation of the solution.

The thermal analysis of both samples (19,20) show that elimination of the crystallization water is complete at 473 K. At 593 K, the HPA losses two H_2O molecules (structural protons). A similar dehydration occurs with the acidic sodium salt at 593 K.

Wide-line ^{51}V NMR

Wide-line solid state ^{51}V NMR spectra were recorded at room temperature using a CXP 100 Bruker spectrometer at 26.289 MHz. The spectral width was 125 kHz. A $22^\circ 5'$ pulse angle (14,15,21) and a 0.7 s repetition time were used. The spectra were obtained using quadrature detection from the accumulation of at least 40,000

transients. Subtractions between sample and probe Free Induction Decays were made before exponential multiplication with a 100 Hz line broadening. Liquid VOCl_3 was chosen as a reference for chemical shifts ($\delta=0$).

A special insert was used to allow measurements on vertical 10 mm o.d. NMR tubes shut by a small greaseless tap so that the calcined catalysts could be stored in the NMR tube without contact with moist air after thermal treatments.

Before recording the NMR spectra, thermal pretreatments were carried out in a fixed-bed flow reactor in dry air. The flow rate was 10 l.h^{-1} and the heating rate was 200°C.h^{-1} .

RESULTS

^{51}V NMR spectra of $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$

The solid-state ^{51}V NMR spectrum of the hydrated $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ (fig.1-a) shows a main peak centered at -357 ppm (signal A) with a small one at about -1114 ppm (signal A').

After treatment at 473 K in dry air flow during one hour, crystallization water as been removed and the NMR spectrum (fig.1-b) still displays two peaks (A and A') which are broadened and shifted respectively downfield for A (-222 ppm) and upfield for A' (-1179 ppm).

These two spectra are quite similar to the characteristic NMR spectrum of a vanadium V^{V} in slightly distorted octahedral symmetry such as in V_2O_5 (Table I). ^{51}V NMR data can be mainly interpreted in terms of chemical shift anisotropy (14-16,22) and the line shape is close to that expected for an axially symmetric shielding tensor. In a rigid lattice, the splitting between the two lines (A and A') gives direct information on axial distortion of the octahedron. However, in the present case, the narrower linewidths and the smaller splitting A-A' in the ^{51}V NMR signals observed in the hydrated heteropolyacid (fig.1-a) are due to the partial motion of the Keggin units in the excess water which tends to average the NMR spectrum. Indeed, an hydrate containing 29 water molecules is produced during the stage of preparation at 277 K (19).

After dehydration of the heteropolyacid at 593 K in dry air (1 hour), important modifications appear in the spectrum (fig.1-c):

- a significant drop in A peak intensity is observed (the small signal A' is no more visible).
- an intense line (B signal) centered at -720 ppm appears.
- two additional lines (C and D) at +275 ppm and -1800 ppm are observed and seem symmetrical about the B line.

TABLE I : ^{51}V NMR chemical shift parameters for different reference compounds (literature data)

Compound	δ_{iso} (ppm)	δ_{11} (ppm)	δ_{22} (ppm)	δ_{33} (ppm)	Coordn.	Ref.
NH_4VO_3	- 571	- 370	- 530	- 830	tetrah.	(16)
NH_4VO_3		- 440		- 810	tetrah.	(14)
AlVO_4	- 664 - 745 - 775	not determined			tetrah.	(16)
K_3VO_4	- 565	csa and quadrupolar effect very small			tetrah.	(14)
V_2O_5	- 609	- 280	- 280	- 1250	dist. octah.	(16)
V_2O_5		- 320	- 320	- 1280	dist. octah.	(13)
$\text{Pb V}_2\text{O}_6$	- 533	- 310	- 320	- 1000	dist. octah.	(16)

The characteristic feature of the NMR spectrum obtained after thermal treatment at 773 K (fig.1-d) is the total disappearance of the B signal. The two lines A and A' reappear but are much broader ; this is consistent with a 6-fold coordination of vanadium V^{V} species such as V_2O_5 obtained by thermal decomposition of the heteropolyacid.

Moreover, when the sample dehydrated at 593 K (fig. 1-c) is treated in air saturated with water, we observe (fig. 2) :

- a slight decrease of B signal, with a partial restoration of A signal,
- a significant increase of C and D lines.

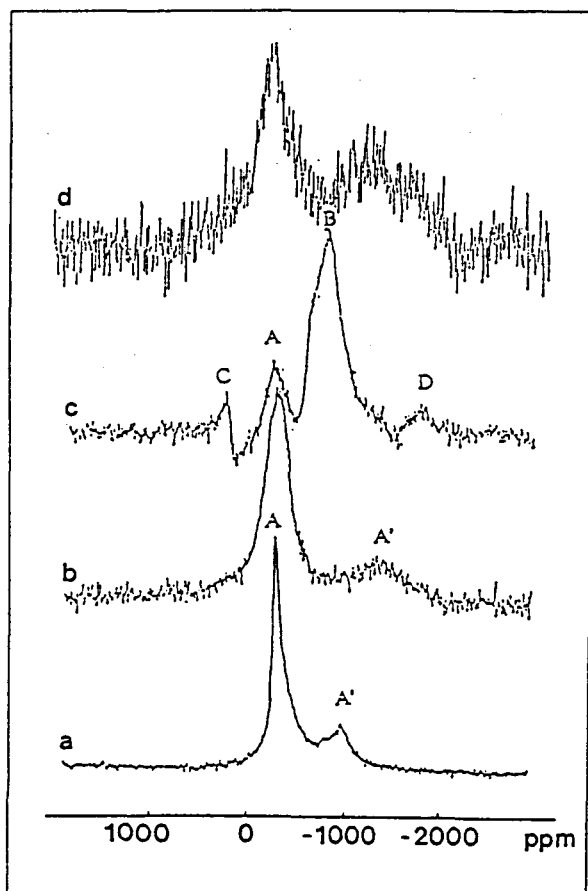


Figure 1 : ^{51}V NMR spectra (recorded at 295 K) of $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ after dehydration (air flow, 1h) at different temperatures : a) initial state at room temperature ; b) 473K ; c) 593 K ; d) 773 K

C and D lines are frequently observed on partially reduced vanadium catalysts (18,20,23). Indeed, during this rehydration treatment at 473 K, a slight reduction can occur. The study of this phenomenon is currently in progress.

It must also be noticed that after a static rehydration (12 hours) at room temperature in air saturated with water vapour, the ^{51}V NMR spectra become similar to the initial ones (fig 1a-1b), and a new dehydration at 593 K still gives a B signal like in fig. 1c. Such a reversible phenomenon with water is no more observe after a thermal treatment of the HPA at 773 K.

^{51}V NMR spectra of $\text{Na}_{1.5}\text{H}_{2.5}\text{PVMo}_{11}\text{O}_4$

In the initial state (fig.3-a), A and A' signals (vanadium(V) in distorted octahedral symmetry in a quasi-rigid lattice) are observed but they are much broader

than in the case of the hydrated HPA (fig.1-a). This result is not surprising because the acidic sodium salt contains less weakly bonded water molecules than the hydrated HPA (10 molecules instead of 29) ; therefore, the mobility of the Keggin units observed with the hydrated heteropolyacid does not occur with the acidic sodium salt.

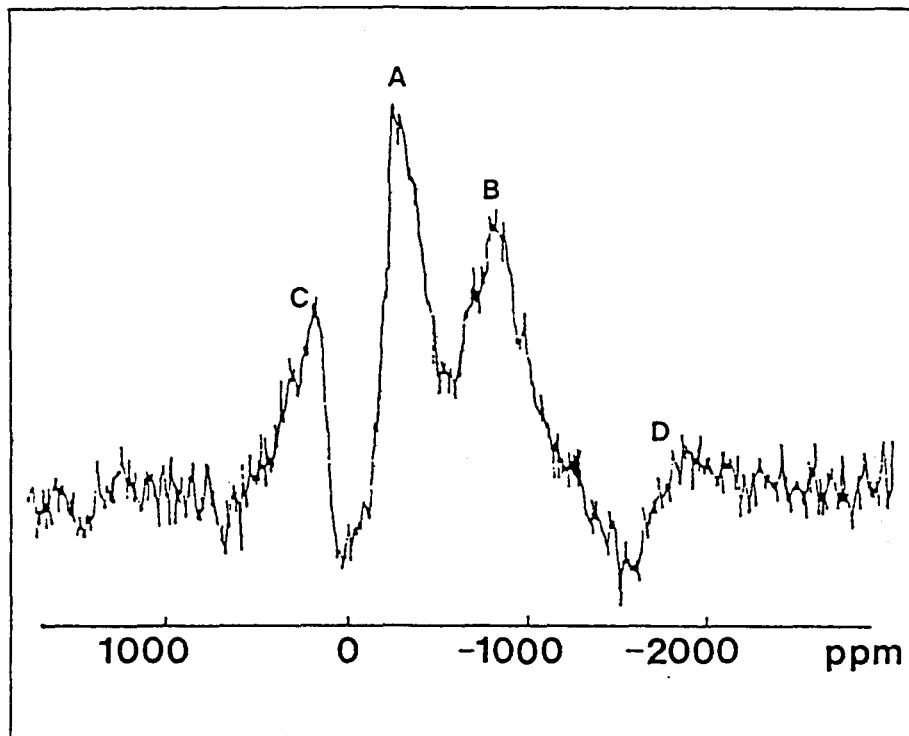


Figure 2 : ^{51}V NMR spectrum (recorded at 295 K) of $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ dehydrated at 593 K and rehydrated at 473 K (moist air flow, 12 h).

The intense "negative" peak at about -2000 ppm is a folded-back signal of Na^+ ion with the characteristic phase distortion (aliased resonances are often difficult to phase).

After further dehydration at 593 K then 623 K (fig.3-c and d), the A signal retains but no B signal appears.

The thermal treatment at 673 K (fig.3-e) leads to a drastic change in the NMR spectrum with an important line broadening pointing out the decomposition of the Keggin units.

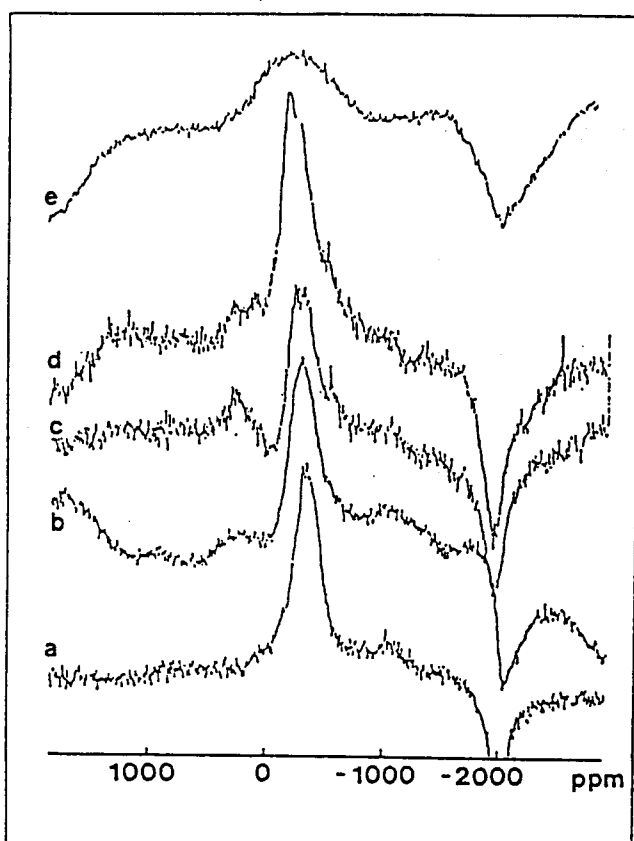


Figure 3 : ^{51}V NMR spectra (recorded at 295 K) of $\text{Na}_{1.5}\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ after dehydration (air flow, 1h) at different temperatures : a) initial state at room temperature ; b) 473 K ; c) 593 K ; d) 623 K ; e) 673 K

DISCUSSION

^{51}V NMR spectral data reveal that the B signal which appears after dehydration at 593 K (fig. 1) is the main characteristic feature allowing to distinguish $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ from $\text{Na}_{1.5}\text{H}_{2.5}\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$.

The important modification in the ^{51}V NMR spectrum after dehydration of the heteropolyacid shows that the major part of vanadium does not remain in the initial distorted octahedral environment. Moreover, the position of the B line is consistent with an assignment to tetrahedral vanadium species (table I) (24).

Furthermore, in the case of distorted tetrahedral species (i.e. NH_4VO_3), second order quadrupolar perturbation produces a splitting of the line (table I). In our results, this phenomenon is not observed with the B line ; therefore, the corresponding tetrahedral species are in a nearly symmetrical environment. But, in these conditions, a drastic rearrangement of the Keggin units is required and a great number of vanadium atoms must be removed from the Keggin units during the dehydration of $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ at 593K.

The previous discussion is only available in the case of a rigid lattice. In another point of view, the observed chemical shift and linewidth of B signal could also be interpreted with vanadium species in a relatively mobile environment. It should be noted that dehydration of $H_4PVMo_{11}O_{40}$ at 593K leads to a loss of two oxygen atoms by Keggin unit which formally creates lacunar vanadium (V) species (four-fold coordinated). Therefore, the resonance line could be modified by the mobility of these oxygen vacancies around the vanadium atom (18). However, such an assumption is ruled out by the comparison of ^{51}V NMR spectra of the heteropolyacid dehydrated at 593K and recorded at different temperatures (fig. 4). Indeed, the position and the shape of B signal do not change between 345 and 190K. Such a decrease in temperature should modify the mobility of oxygen vacancies and a variation of the B signal linewidth should be observed.

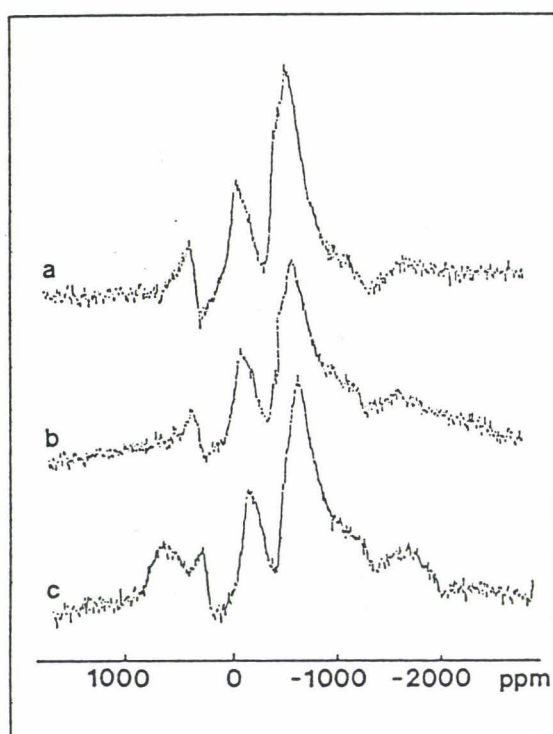


Figure 4 : ^{51}V NMR spectra of $H_4PVMo_{11}O_{40}$ dehydrated at 593 K and recorded at a) 190 K, b) 295 K, c) 345 K.

Furthermore, it has been previously noticed that a static rehydration at room temperature in air saturated with water vapour leads to a total disappearance of B signal and reappearance of A and A' lines (13) but this rehydration is very

slow. Therefore, the four-fold coordinated vanadium(V) species exhibits a weak reactivity towards water and this phenomenon seems unlikely probable in the hypothesis of lacunar species.

In conclusion, the B signal can be assigned to tetrahedral vanadium (V) species in rigid lattice, produced by a rearrangement of the Keggin units and a removal of the vanadium.

For the $\text{Na}_{1.5}\text{H}_{2.5}\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ compound the absence of B signal after dehydration shows that the counterion Na^+ prevents the removal of the vanadium(V) from the Keggin units. These vanadium species remain six-fold coordinated inside the Keggin units.

Since $\text{Na}_{1.5}\text{H}_{2.5}\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ is a very bad catalyst, compared to $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ in the oxidative dehydrogenation reaction of isobutyric acid into methacrylic acid (20), the existence of B signal clearly appears correlated with the catalytic activity of these heteropolycompounds.

ACKNOWLEDGMENTS

ATOCHÉM and the CNRS are gratefully acknowledged for the financial support of this work.

The authors thank Yolande Barbaux¹, Christian Fernandez², René Thouvenot³ and Gilbert Hervé³ for valuable discussions.

REFERENCES

1. J.F. Keggin, Proc. Roy. Soc. A, (1934), 144, 75.
2. M. Misono, Catal. Rev. Sci. Eng., (1987), 29, 269.
3. M. Misono, T. Okuhara, N. Mizuno, in Successful Design of Catalysts, T. Inui Ed; Elsevier, Amsterdam (1988), 267.
4. M. Ai, in Proceedings, 8th Intern. Congress on Catalysis, Berlin 1984 ; Dechema, Frankfurt AM, (1985), 5, 475.
5. M. Ai, J. Catal., (1984), 85, 324.
6. G. Centi, J. Lopez Nieto, C. Iapalucci, K. Brückman, E.V. Serwicka, Appl. Catal., (1989), 46, 197.
7. K. Brückman, J. Haber, E.V. Serwicka, Faraday Discuss. Chem. Soc., (1989), 87, 173.
8. R. Fricke, G. Öhlmann, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, (1986), 82, 263.
9. B.K. Hodnett, J.B. Moffat, J. Catal., (1984), 88, 253.
10. H-G. Jerschke, E. Alsdorf, H. Fichtner, W. Hanke, K. Jancke, G. Öhlmann, Z. Anorg. Allg. Chem., (1985), 526, 73 and 86.
11. R. Fricke, H-G. Jerschke, G. Öhlmann, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, (1986), 82, 3479 and 3491.
12. K. Brückman, J. Haber, E. Lalik, E.M. Serwicka, Catal. Lett., (1988), 1, 35.
13. B. Taouk, Thesis, University of Lille, France, (1988).
14. L.R. Le Coustumer, B. Taouk, M. Le Meur, E. Payen, M. Guelton, J. Grimblot, J. Phys. Chem., (1988), 92, 1230.

15. B. Taouk, M. Guelton, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, *J. Phys. Chem.*, (1988), 92, 6700.
16. H. Eckert, I.E. Wachs, *J. Phys. Chem.*, (1989), 93, 6796.
17. E.M. Serwicka, C.P. Grey, *Colloids and Surfaces*, (1990), 45, 3.
18. G. Centi, V. Lena, F. Trifiro, D. Ghossoub, C.F. Aissi, M. Guelton, J.P. Bonnelle, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, (1990), 86, 2775.
19. C. Feumi-Jantou, Thesis, University of Paris VI, France, (1989).
20. D. Ghossoub, Thesis, University of Lille, France, (1990)
21. P. Ping Man, Thesis, University of Paris VI, France, (1986).
22. a) V.M. Mastikhin, O.B. Lapina, V.N. Krasilnikov, A.A. Ivakin, *React.Kinet. Catal. Lett.*, (1984), 24, 119.
b) V.M. Mastikhin, O.B. Lapina, O.B. Simonova, *React. Kinet. Catal. Lett.*, (1984), 24, 127.
23. G. Centi, D. Pinelli, F. Trifiro, D. Ghossoub, M. Guelton, L. Gengembre, *J. Catal.*, in press.
24. H. Eckert, G. Deo, I.E. Wachs, A.M. Hirt, *Colloids and Surfaces* (1990), 45, 347.

Reduction Effect on Cerium Oxide Catalysts doped with Copper(II) Ions

An Electron Paramagnetic Resonance Study

Antoine Abou Kaïs,* Abdelrhani Bennani, Cossi Faustin Aïssi, Geneviève Wrobel and Michel Guellon

Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène, U.R.A. C.N.R.S. No. 402, Université des Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cédex, France

The reduction effect on CuCe oxide catalysts with an atomic ratio Cu : Ce = 0.01 has been studied mainly by EPR techniques. The surface species of copper(II) ion pairs and their precursors (Cu²⁺ ion monomers) were easily reducible by H₂, C₂H₄ and CO. A bronze-like complex (H₂CuCeO₂) has been obtained before the beginning of the effective reduction of Cu²⁺ by heating the solid in the presence of hydrogen or ethene. Ce³⁺ ions have been evidenced near the solid surface during the reduction. By adsorption of CO molecules, CO₂ radicals have been formed on the catalyst surface.

Electron paramagnetic resonance (EPR) of transition-metal ions doped into certain metal oxides can be used to investigate the physico-chemical properties of active sites present in the solids, and to obtain information about oxidation or reduction by probe molecules.

Of particular interest in catalysis are reactions occurring between surface sites and the substrates or an adsorbed species and the gas phase. Only a few such reactions have been observed by EPR. Pecherskaya *et al.*,¹ using EPR to study chromium oxide and molybdenum oxide catalysts for ethene polymerization have shown that there may exist anomalous valence states of transition-metal ions. Naccache² has compared the reactivity of the O⁻ and O²⁻ ions towards compounds such as O₂, CO and C₂H₄ using EPR techniques. Hirscher *et al.*³ reported EPR spectra arising from compounds such as alkenes adsorbed on rare-earth and Ce-exchanged X zeolites.

In recent years, copper ions associated with other cations such as zinc, aluminium or chromium⁴⁻⁶ in well defined oxide structures have been investigated widely, particularly for the selective hydrogenation of dienes to monoenes. A major feature in this study concerns the existence of hydrogen reservoirs in reduced catalysts. Hydride ions, located in anionic vacancies shared between the Cu^I ion and the associated cation, are responsible for such reservoirs.

In a recent study,^{7,8} we have developed the characterization of CuTh oxides in order to determine their structure and properties. Different copper sites were identified both in the bulk and on the ThO₂ surface. The reactivity of these sites to reducing and oxidizing agents and in the catalytic process has been also studied.

Cerium dioxide (CeO₂), having the same structure as thoria, has been the subject of several investigations to characterize the catalytic and physicochemical properties.⁹⁻¹¹ In some cases, the investigation was focussed on the study of the bulk properties, because its defect structure gives a non-stoichiometry in this solid (CeO_{2-x}), particularly in a reducing atmosphere.^{12,13}

This work is a part of a large study of copper-based catalysts.⁴⁻⁸ The present purpose is to extrapolate our previous approach to the copper-cerium system and to characterize, mainly by EPR, the nature of copper(II) ion species in CeO₂ and their interactions with probe molecules *e.g.* H₂, O₂, CO and C₂H₄, frequently used for catalytic site characterization.

Experimental

Solid Preparation

The solid was prepared at room temperature from a mixture of cerium and copper hydroxides of suitable concentrations to give a final atomic ratio Cu : Ce = 0.01. The CuCe oxide was obtained by calcination of the hydroxides at 1173 K for 3 h in a flow of dry air.

Redox Treatment

The CuCe oxide was outgassed under vacuum (10⁻⁵ Torr†) at room temperature for 2 h. The adsorption and pressure measurements were carried out in a conventional volumetric apparatus to which the EPR tubes could be attached *via* grease-free stopcocks. For adsorption experiments, H₂, O₂, CO and C₂H₂ were used without further purification and passed through a liquid-nitrogen trap before adsorption.

Thermal Analysis Measurements

The thermal decomposition of the solid was studied by differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetry (TG) using a Setaram thermal analyser. Untreated samples (30-50 mg) were heated in an alumina crucible under a flow of 30 cm³ min⁻¹ of dry pure air. The temperature was raised at a rate of 5 K min⁻¹ from room temperature to 1173 K.

Structure

The catalyst samples were analysed on a Philips PW 1710 X-ray diffractometer equipped with a copper anode and a nickel filter.

EPR Measurements

The EPR measurements were carried out on a Varian spectrometer. A dual-purpose cavity operating with a frequency of *ca.* 9.3 GHz was used. The magnetic field was modulated at 100 kHz. All spectra were recorded at a microwave power sufficiently small to avoid saturation effects. Precise *g* values were obtained by comparison with a diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) sample (*g* = 2.0036). All measurements were performed at 77 and 293 K.

† 1 Torr = (101 325/760) Pa.

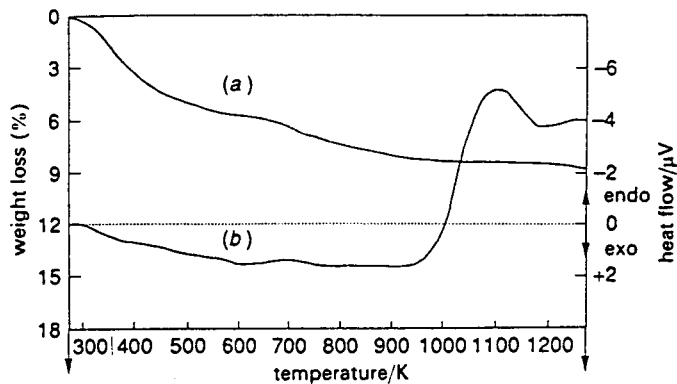


Fig. 1 Thermal decomposition of CuCe oxide sample (Cu : Ce = 0.01) under dried air. Heating rate: 5 K min^{-1} . (a) TG; (b) DTA

Results and Discussion

DTA and TG

The DTA curve obtained when the untreated sample was heated in a dry air flow is shown in Fig. 1. An exothermic peak appeared in the range 973–1173 K. Since, the TG curve, also illustrated in Fig. 1, showed that, in the region of the DTA peak, no weight loss was recorded, then the exothermic peak observed can be due to crystallization of the solid. The loss in weight (ca. 4.5%) recorded on heating the sample from room temperature to 473 K is mainly due to loss of physisorbed H_2O , whereas, the loss obtained from 473 to 1173 K (ca. 4.0%) is due to dehydration of copper and cerium hydroxide precursors.

X-Ray Diffraction

The changes in XRD patterns of the untreated sample calcined at different temperatures, are shown in Fig. 2. The values of 2θ were used to estimate the observed reflections of maximum intensity. The sharper spectrum obtained at 1173 K is due to a larger and/or more perfect crystal of CeO_2 . No other phase except ceria has been evidenced in the solid.

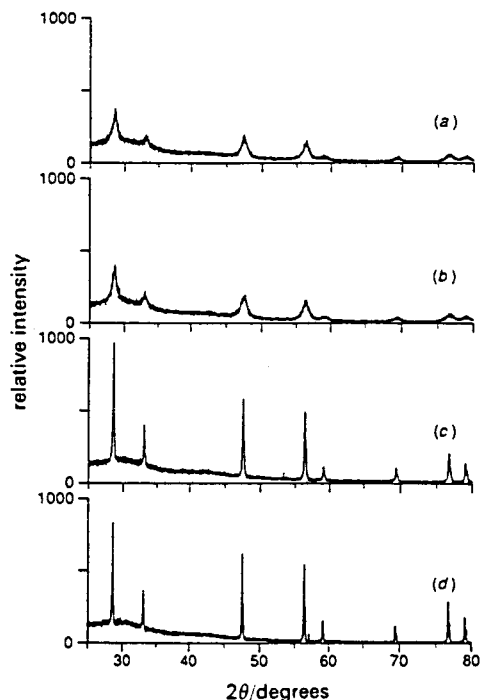


Fig. 2 X-Ray diffraction pattern of CuCe oxide sample (Cu : Ce = 0.01) calcined under dried air at: (a) 293, (b) 673, (c) 973 and (d) 1173 K

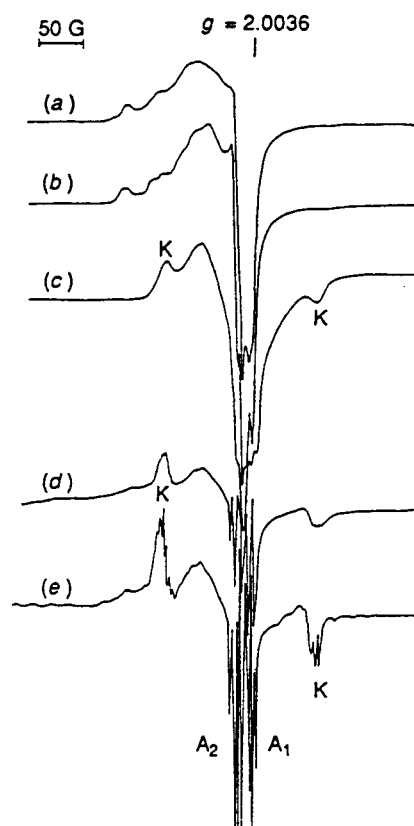


Fig. 3 EPR spectra, recorded at room temperature, of CuCe oxide sample (Cu : Ce = 0.01) calcined under dried air at different temperatures: (a) 293, (b) 673, (c) 873, (d) 973 and (e) 1173 K

EPR

Fig. 3 shows the EPR spectra obtained vs. the calcination temperature in air (from room temperature to 1173 K). Up to 773 K, the spectra are characteristic of a d^9 -like ion ($g_{\parallel} > g_{\perp} > g_e$) and can be assigned unambiguously to isolated Cu^{2+} ions by comparison with the spectra of such species in other matrices.^{14–16} The signal intensity and the hyperfine structure increased with the calcination temperature. The shape of the EPR spectrum, specifically in the parallel components, is characteristic of Cu^{2+} ions surrounded by H_2O molecules. The observed EPR parameters of the spectrum changes with the calcination temperature. The splitting constant A_{\parallel} decreases from 145 to 130 G and the g_{\parallel} tensor increases from 2.2760 to 2.2967 when the calcination temperature changes from 298 to 773 K. From these values and according to the Peisach–Blumberg plots,¹⁷ the Cu^{2+} ions in the untreated solid appear to be surrounded by more H_2O molecules than those in the solid calcined at 773 K. The values of these parameters indicate that Cu^{2+} ions are in a distorted octahedral crystal field.^{14,16}

When the calcination temperature is raised from 873 to 1173 K, a doublet separated by ca. 700 G on each side of a central signal appeared, its intensity increased and became structured from 973 K where the solid starts to be in perfect crystallization as shown by DTA and XRD studies. The seven components with relative intensities 1 : 2 : 3 : 4 : 3 : 2 : 1 of the hyperfine splitting with two identical nuclei Cu^{2+} of spin 3/2 clearly visible for g_{\parallel} and g_{\perp} and the weak signal observed at half magnetic field are characteristic of the existence of copper(II) ion pairs. A detailed EPR study of the above spectrum has been reported elsewhere.^{18,19} In fact, three signals: A_1 , A_2 and K are evidenced in the EPR spectrum obtained at 1173 K. The A_1 and A_2 signals have been

assigned to isolated monomeric Cu^{2+} ions in CeO_2 . The first one has been correlated with copper(II) species in octahedral sites with a tetragonal distortion and the other with Cu^{2+} ions in square-planar pyramidal sites. The K signal for which the hyperfine structure is highly resolved has been attributed to a pair of two equivalent copper(II) ions separated by a distance of 3.4 Å which is smaller than Ce–Ce distance of 5.41 Å in the ceria lattice indicating that one cannot have two Cu^{2+} ions at two nearby substitutional lattice positions.

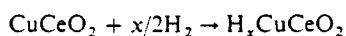
Furthermore, it has been shown¹⁹ that the high resolution of the parallel and perpendicular components of the K signal is due to the presence of an oxygen atom between two equivalent Cu^{2+} ions. Indeed, when the untreated sample was heated only under a helium atmosphere (absence of O_2), the K signal intensity decreased drastically and became unstructured. On the other hand, the surface composition determined from an XPS study of CuCe oxide solid indicated that the surface of the ceria is enriched in copper (by a factor of 25) compared with the bulk mean composition.²⁰ From these results, it is now possible to suggest that copper dimers (K signal) and Cu^{2+} ions precursors of dimers (A_1 signal) are present on the surface of the solids as very small clusters in which the cations are bonded outside the lattice structure as indicated in Fig. 4. This model will be confirmed below by reduction studies.

Effect of Redox Treatment on CuCe Oxide Samples

H_2 or C_2H_4 Adsorption

The reduction of CuCe oxide samples was carried out under a hydrogen or ethene atmosphere at different temperatures for a long period until equilibrium was reached. Adsorption of H_2 , under 10 Torr, or C_2H_4 , under 30 Torr, at room temperature did not affect the EPR spectrum intensity (A_1 , A_2 , K) (Fig. 5). From 373 to 573 K, the lines of the A_2 signal split into three narrow lines (ca. 4 G) indicating that this phenomenon is probably due to an interaction between the Cu^{2+} ions (A_2) and the two H atoms ($I = 1/2$) of H_2 or C_2H_4 adsorbed molecules. This effect of hydrogen does not affect the Cu^{2+} A_2 signal intensity. Thus, it is possible that molecular H_2 or C_2H_4 interacts weakly with Cu^{2+} ions without drastic modification of their relaxation time. Such a weak interaction has been proposed with other hydrogen–metal complexes^{21–23} obtained by adsorption, at room temperature, of H_2 or alkenes on transition metals. Furthermore, it has been shown¹³ that by heating CeO_2 under an H_2 atmosphere, an important amount of hydrogen is incorporated into the bulk which produces chemisorbed species (bronze-like complex) before the total reduction of the solid.

Since the weak splitting of the A_2 signal lines has not been obtained at room temperature but only after heating the CuCe oxide under an H_2 or C_2H_4 atmosphere from 373 to 573 K, it is then possible to attribute this splitting to the formation of a bronze-like complex on the solid surface following the reaction:



rather than a complex obtained by simple adsorption of H_2 or alkenes on a metal.

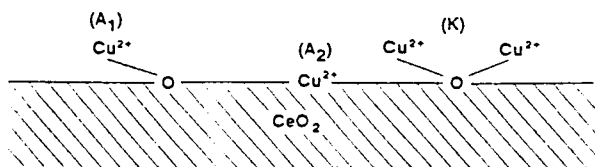


Fig. 4 Model representing Cu^{2+} ion sites in CuCe oxide

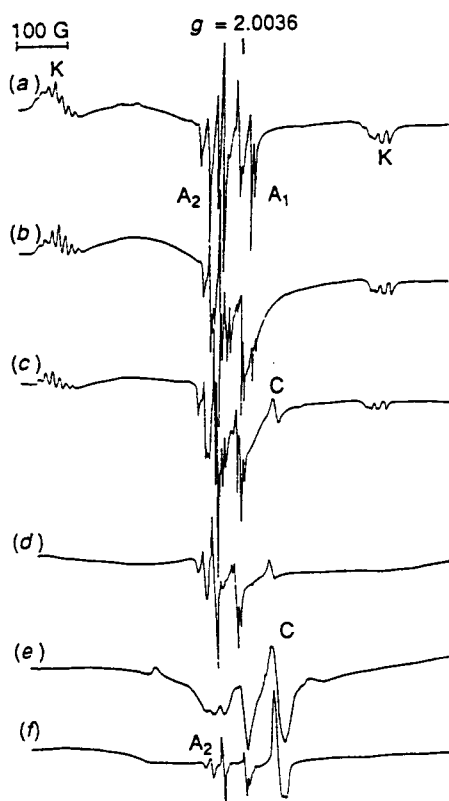


Fig. 5 EPR spectra recorded at room temperature of CuCe oxide sample (Cu : Ce = 0.01) during the redox treatment at: (a) 293, (b) 373, (c) 573 and (d) 973 K, (e) after adsorption of O_2 (100 Torr) on the reduced sample, (f) after desorption of O_2 at room temperature

With increasing reduction temperature, the intensities of the A_1 and K signals decreased and the signals disappeared completely at 973 K. Whereas, the A_2 signal was not affected by the reduction despite being carried out at high temperature, but the fine splitting observed at low temperature totally disappeared at 673 K (Fig. 5).

In addition, during the reduction of the CuCe oxide samples, a new EPR signal ($g_{\perp} = 1.957$; $g_{\parallel} = 1.924$) denoted C, appeared progressively with increasing temperature from 573 to 973 K. The EPR parameters of that signal are similar to those assigned by other authors to Ce^{3+} ions.^{13,22} These species remained stable at room temperature. It has been observed that, by increasing the reduction temperature, the intensity of the C signal increased. The narrowness of the C signal and its detection at room temperature would indicate that Ce^{3+} ions have a large relaxation time as would be expected for interstitial ions in a surrounding of low symmetry. Indeed, by adsorption of oxygen at room temperature, the intensity of the C signal increased significantly and a new signal ($g_{\parallel} = 2.0157$; $g_{\perp} = 2.0040$) characteristic of O_2^- species^{23–24} appeared and the A_2 signal disappeared. The increase of the C signal intensity in the presence of oxygen shows that the Ce^{3+} species must be stabilized in the bulk of the solid near the surface. The formation of Ce^{3+} ions can be a consequence of the formation of oxygen vacancies or hydroxyl groups during the reduction process.

Reoxidation of reduced CuCe oxide samples at different temperatures under an oxygen atmosphere leads progressively to a complete regeneration of the original intensity of A_1 and K signals. Complete reoxidation of these solids can be achieved up to 473 K, whereas the reduction required a higher temperature (973 K).

In addition, it has been observed that the A_2 signal has disappeared totally in the presence of 100 Torr of oxygen at

room temperature. This disappearance can be explained by a strong magnetic dipolar interaction between oxygen and Cu^{2+} ions corresponding to the A_2 signal. In fact, when the sample is outgassed at room temperature, the signal is regenerated. Consequently, the Cu^{2+} ions corresponding to the A_2 signal must be present on the CeO_2 surface and not in the bulk. Since these ions are very stable upon reduction, it is possible to localize them in surface substitutional sites with a square-planar pyramidal symmetry as mentioned previously¹⁹ and as indicated in Fig. 4.

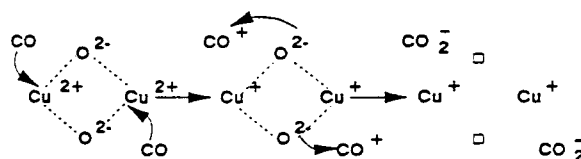
Carbon Monoxide Adsorption

The addition of CO (30 Torr) at room temperature on CuCe oxide previously calcined at 1173 K in a dry air flow and desorbed under vacuum at 673 K for 3 h did not cause any change in the intensity or shape of the EPR spectrum (A_1 , A_2 and K signals). In contrast, by heating the sample at 573 K for 1 h, the A_1 and K signal intensities decreased, the A_2 signal remained constant and a new signal denoted by D appeared (Fig. 6).

The EPR parameters of the D signal are typical of an orthorhombic symmetry species whose g components are $g_{xx} = 2.0048$, $g_{yy} = 2.0275$ and $g_{zz} = 2.0368$. Similar signals have been obtained on ThO_2 ,²⁵ MgO ,²⁶ HY zeolites²⁷ and on the surface of carbonate-containing apatites²⁸ and assigned to the CO_2^- radical.

Since the number of Cu^{2+} ions corresponding either to the A_1 or to K signals is decreased, after adsorption of CO, the only species which must be considered as a possible result of reduction of the solid is CO^+ . The EPR signal characteristic of this radical was not detected in our case. Virmany *et al.*²⁵ have observed the signal of CO^+ on ThO_2 , calcined at 1273 K, as a transient species (15 min) before reaction with oxygen to form CO_2^- . Whereas, Meriaudeau *et al.*²⁹ have shown that when CO is adsorbed on thoria between 298 and 573 K part

of the CO exists in the form of a positively charged radical and the unpaired electron is located in a π radical. Vedrine *et al.*³⁰ have shown the formation of CO^+ on irradiated HY zeolites, but this result has been rejected by Kazansky *et al.*³¹ taking into consideration that it is unreasonable that the electric field, which exists inside the zeolite, can influence the electronic configuration of CO^+ more strongly than a chemical type interaction. Claudel *et al.*³² in studying the catalytic oxidation of CO on thoria, concluded that the initial step involved the formation of adsorbed CO^+ before its participation in the reaction. Thus, it is now possible to suggest in our case that the formation of the CO^+ radical may be the result of the reduction of Cu^{2+} ions (A_1 and K signals), but its lifetime is very short. It reacts rapidly with O^{2-} , responsible for the formation of copper(II) ion pairs, to give the CO_2^- radical according to the following mechanism:



Conclusion

In this work, CuCe oxide catalysts with an atomic ratio Cu : Ce = 0.01 have been studied, with respect to the behaviour of the different Cu^{2+} ion sites towards some gaseous molecules (H_2 , O_2 , C_2H_4 , CO) frequently used for catalytic site characterization.

Apart from the substitutional sites occupied by Cu^{2+} ions on the ceria surface, all the other ions [copper(II) ion pairs and their precursors, the monomers] occupying sites on the catalyst surface are easily reducible by H_2 or C_2H_4 . A bronze-like complex H_xCuCeO_2 is obtained just at the beginning of the reduction. After further reduction the above complex disappeared and Ce^{3+} ions formed on bulk sites near the solid surface.

By adsorption of CO on the solids and heating at 573 K, the CO_2^- radical has been evidenced on the CuCe oxide surface.

References

- 1 V. B. Kazanskii and Yu. I. Pecherskaya, *Kinet. Katal.*, 1961, 2, 454; 1967, 8, 401.
- 2 C. Naccache, *Chem. Phys. Lett.*, 1971, 11, 323.
- 3 A. E. Hirschler, W. C. Neikan, D. S. Barnby and R. L. James, *J. Catal.*, 1965, 4, 628.
- 4 R. Bechara, G. Wrobel, M. Daage and J. P. Bonnelle, *Appl. Catal.*, 1985, 16, 15.
- 5 L. Jalowiecki, G. Wrobel, M. Daage and J. P. Bonnelle, *J. Catal.*, 1987, 107, 375.
- 6 G. Wrobel, L. Jalowiecki and J. P. Bonnelle, *New J. Chem.*, 1987, 11, 715.
- 7 R. Bechara, G. Wrobel, C. F. Aissi, M. Guelton, J. P. Bonnelle, and A. Abou Kais, *Chem. Mater.*, 1990, 2, 518; R. Bechara, A. D'Huysser, C. F. Aissi, M. Guelton, J. P. Bonnelle and A. Abou Kais, *Chem. Mater.*, 1990, 2, 522.
- 8 A. Abou Kais, R. Bechara, D. Ghossoub, C. F. Aissi, M. Guelton and J. P. Bonnelle, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1991, 87, 631.
- 9 H. L. Tuller and A. S. Nowick, *J. Electrochem. Soc.*, 1975, 122, 255.
- 10 D. J. M. Bevan and J. Kordis, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1964, 26, 1509.
- 11 P. Meriaudeau, J. F. Dutel, M. Dufaux and C. Naccache, in *Metal-Support and Metal Addition Effects in Catalysis*, ed. B. Imelik, C. Naccache, G. Coudurier, H. Praliaud, P. Meriaudeau, P. Gallezot, G. A. Martin and J. C. Vedrine, Elsevier, Amsterdam, 1982, 11, 95.

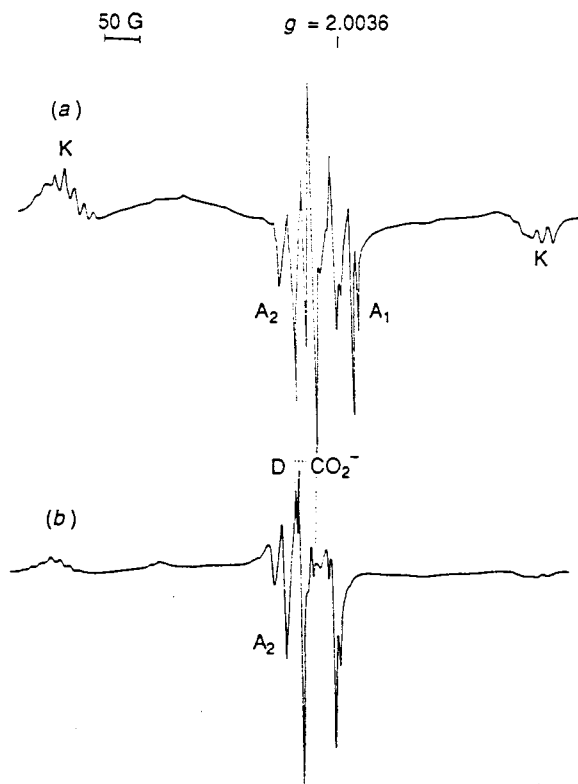


Fig. 6 EPR spectra recorded at room temperature of CuCe oxide (Cu : Ce = 0.01) after adsorption of CO (30 Torr) and calcination at (a) 293 and (b) 573 K

- 12 T. Takahashi in *Physics of Electrolytes*, ed. J. Hladik, Academic Press, Orlando, 1972, vol. 2, p. 989.
- 13 J. L. G. Fierro, J. Soria, J. Sanz and J. M. Rojo, *J. Solid State Chem.*, 1987, **66**, 154.
- 14 H. Tominaga, Y. Ono and T. Kch, *J. Catal.*, 1975, **40**, 197.
- 15 G. Martini, V. Bassetti and M. Ottaviani, *J. Chim. Phys.*, 1980, **77**, 311.
- 16 D. M. Clementz, T. J. Pinnavia and M. M. Mortla, *J. Phys. Chem.*, 1973, **77**, 196.
- 17 J. Peisach and W. E. Blumberg, *Arch. Biochem. Biophys.*, 1974, **165**, 691.
- 18 A. Abou Kais, M. Guelton and J. C. Vedrine, *C. R. Seances Acad. Sci. Ser. 2*, 1991, **313**, 169.
- 19 A. Abou Kais, A. Bennani, C. F. Aissi, G. Wrobel, M. Guelton and J. C. Vedrine, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1992, **88**, 615.
- 20 A. Abou Kais, A. Bennani, C. F. Aissi and M. Guelton, to be published.
- 21 A. Latef, C. F. Aissi and M. Guelton, *J. Catal.*, 1989, **119**, 368.
- 22 M. Dufaux, M. Che and C. Naccache, *C. R. Seances Acad. Ser. C*, 1969, **268**, 2255.
- 23 M. Che, A. J. Tench and C. Naccache, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1974, **70**, 263.
- 24 J. C. Vedrine, A. Abou Kais, J. Massardier and G. Dalmai-Imelik, *J. Catal.*, 1973, **29**, 120.
- 25 W. S. Brey, R. B. Gammage and Y. P. Virmani, *J. Phys. Chem.*, 1971, **75**, 895.
- 26 J. H. Lunsford and J. P. Jayne, *J. Chem. Phys.*, 1966, **44**, 1492.
- 27 C. Naccache, Y. Ben Taarit and M. Boudart, *C. S. Symp. Ser. No. 40, Molecular Sieves II*, Chemical Society, London, 1977, 156.
- 28 P. Moens, F. Callens, P. Matthys, F. Maes, R. Verbeeck and D. Naessens, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1991, **87**, 3137.
- 29 P. Meriaudeau, M. Breisse and B. Claudel, *J. Catal.*, 1974, **35**, 184.
- 30 J. C. Vedrine and C. Naccache, *Chem. Phys. Lett.*, 1973, **18**, 190.
- 31 N. D. Chavylykin, G. M. Zhidomirov and V. B. Kazansky, *Chem. Phys. Lett.*, 1974, **26**, 180.
- 32 B. Claudel, F. Juillet, Y. Trambouze and J. Veron, *Proc. Third Int. Congr. Catal.*, 1964, **1**, 214.

Paper 1/05695F; Received 11th November, 1991

Reprinted from Chemistry of MATERIALS, 1992, 4.
 Copyright © 1992 by the American Chemical Society and reprinted by permission of the copyright owner.

Microwave Frequency Behavior of the EPR Copper(II) Ion Pairs Spectrum Formed in CuCe Oxide

Antoine Aboukais,* Abdelrhani Bennani,
 Cossi Faustin Aissi, Michel Guelton, and
 Jacques C. Vedrine†

Laboratoire de Catalyse Hétérogène
 URA CNRS 402
 Université des Sciences et Technologies de Lille I
 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Received January 24, 1992
 Revised Manuscript Received May 28, 1992

In previous work,¹⁻³ it has been shown, mainly by EPR, that copper-cerium oxides (Cu/Ce = 0.01) contain Cu²⁺ ion pairs. Well-resolved EPR spectra of copper(II) ion pairs have been evidenced at either X-band (9.3 GHz) or Q-band (35 GHz) frequencies. The hyperfine structure of the half-field signal ($\Delta m_s = 2$) and the parallel and the perpendicular components of the normal-field signal ($\Delta m_s = 1$) have been observed. Since the EPR spectra of dimers have been seldom studied at Q-band frequency, the purpose of this work is to show some anomalous behavior of a copper(II) ion pairs spectrum with the variation of the microwave frequency of the spectrometer.

The CuCe Oxide sample with an atomic ratio Cu/Ce = 0.01 was prepared by calcination of the coprecipitated hydroxides of cerium and copper at 1173 K for 3 h under a flow of dry air.

The EPR spectra were obtained with a Varian (V-4502) spectrometer using the X and Q bands as microwave frequencies. The spectra were recorded at 77 and 293 K. The g values were measured in comparison with DPPH ($g = 2.0036$) or directly by measuring the magnetic field H and the microwave frequency ν .

The EPR spectra of CuCe oxide (Cu/Ce = 0.01) recorded at X- and Q-band frequencies are shown in Figure 1. As it was indicated elsewhere,¹⁻³ these well-resolved spectra clearly demonstrate the existence of three signals:

One signal, K, corresponds to copper(II) ion pairs. In fact, the seven components with relative intensities 1:2:3:4:3:2:1 of the hyperfine splitting with two identical nuclei Cu²⁺ of spin $3/2$ observed for g_{\parallel} and g_{\perp} and the weak

† Institut de Recherche sur la Catalyse, CNRS, 2 Avenue Albert Einstein, 69626 Villeurbanne, France

(1) Aboukais, A.; Guelton, M.; Vedrine, J. C. *C. R. Acad. Sci. Paris* 1991, 313 (Série 2), 169.

(2) Aboukais, A.; Bennani, A.; Aissi, C. F.; Wrobel, G.; Guelton, M.; Vedrine, J. C. *J. Chem. Soc., Faraday Trans* 1992, 88, 615.

(3) Aboukais, A.; Bennani, A.; Aissi, C. F.; Wrobel, G.; Guelton, M. *J. Chem. Soc., Faraday Trans* 1992, 88, 1321.

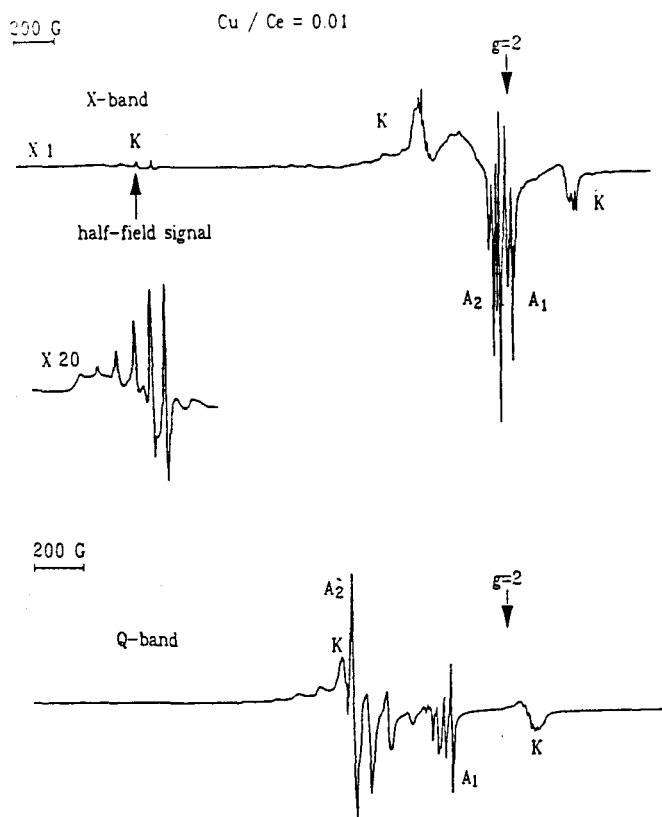


Figure 1. X- and Q-band EPR spectra of CuCe oxide (Cu/Ce = 0.01) recorded at 77 K.

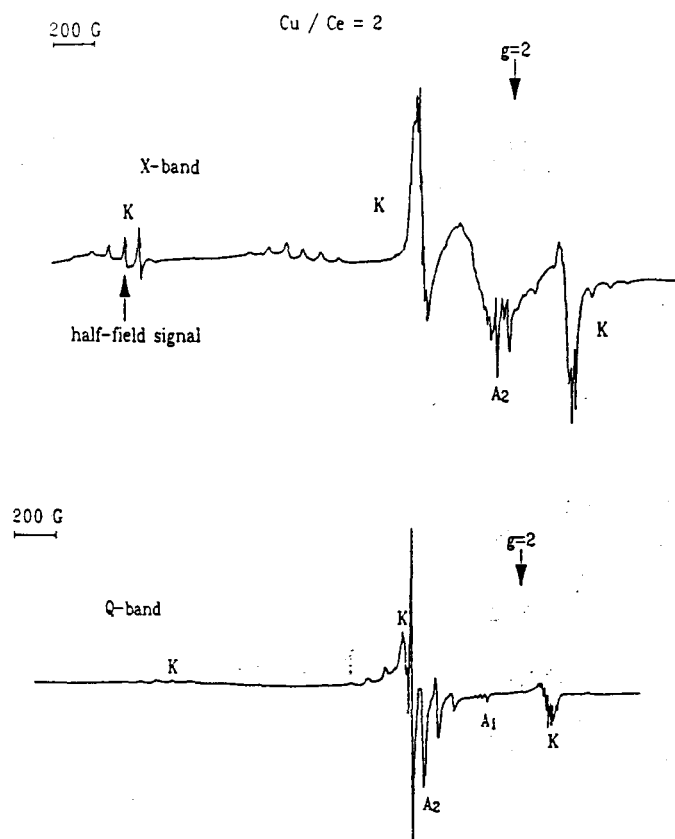


Figure 2. X and Q band EPR spectra of CuCe oxide (Cu/Ce = 2) recorded at 77 K.

signal obtained at half the normal magnetic field intensity, are characteristic of the existence of copper(II) ion pairs. From the intensities ratio measured by double integration of the signals observed at $\Delta m_s = 2$ and $\Delta m_s = 1$, the interion distance between the two Cu^{2+} ions, forming the pair, has been evaluated as 3.4 Å. From the separation of perpendicular and parallel components, directly deduced from spectra of the Figure 1, the zero-field constant D has been found to be equal to 0.066 cm^{-1} . The splitting between the singlet- and the triplet-state J has been also calculated either from the dipolar and pseudodipolar interaction or from the Boltzmann distribution and the Curie law. The value deduced ($J = 52.5 \text{ cm}^{-1}$) was much larger than A_{iso} (0.0037 cm^{-1}) of the K signal.

Two signals, A_1 and A_2 , correspond to isolated monomeric Cu^{2+} ions in CeO_2 . The first one has been correlated with copper(II) species in octahedral sites with a tetragonal distortion. From EPR parameters, it has been shown that these Cu^{2+} monomeric ions (A_1) are the precursors of the copper(II) ion pairs in ceria. The other one (A_2 signal) has been attributed to Cu^{2+} ions localized in surface substitutional sites with a square-pyramidal symmetry.

We have also noticed previously² that the A_2 signal has been obtained at both X- and Q-band frequencies, whereas the half-field signal has been observed only in the X-band spectrum (Figure 1).

When a CuCe oxide sample with an atomic ratio Cu/Ce = 2 was prepared and calcined at 1173 K as indicated previously, the X-band EPR spectrum is mainly formed of the K and A_2 signals, and apparently no trace of the A_1 signal is observed (Figure 2a). Contrary to that observed in CuCe oxide (Cu/Ce = 0.01) X-band spectrum, the relative intensity of the A_2 signal is weaker than K dimer signal. When the Q-band spectrum of this solid is recorded (Figure 2b), the intensity of the A_2 signal becomes larger than K and the A_1 signal is observed with a weak intensity.

From these results it is obvious to deduce that the $A_2(Q)$ signal, obtained at Q band, must not correspond to $A_2(X)$ signal, obtained at X band, as was indicated previously² in the case of Cu/Ce = 0.01. To confirm this it has been demonstrated that the EPR parameters of $A_2(X)$ and $A_2(Q)$ are different, since the separation between A_1 and $A_2(Q)$ is greater in comparison with that of A_1 and $A_2(X)$ when the X band is replaced by the Q band. Since no signal in the X-band spectrum has the same shape and the same splitting constant as that of the $A_2(Q)$ signal, we are then allowed to wonder about the origin of this signal and what happened to the $A_2(X)$ signal in the Q band spectrum.

The direct comparison of EPR signal obtained in the X- and Q-band spectra allows us to notice that the half-field signal observed at the X band is the only one in the spectrum which can be considered as similar in shape and splitting constant (80 G) to that of the $A_2(Q)$ signal. Are we then allowed to suppose that the $A_2(Q)$ signal is the half-field signal of the Q-band spectrum? To answer this question, it is necessary to have recourse to some theoretical considerations and to the literature of the dimeric spectra.

It has been shown⁴ that if the zero-field splitting D of a dimer is larger than $h\nu$, where ν is the microwave frequency of the spectrometer, it may be impossible to observe an EPR spectrum or only some of the allowed transitions may be observed. On the contrary, if D is less than $h\nu$, the resulting EPR spectrum ($\Delta m_s = 1$ and $\Delta m_s = 2$) shows considerably anisotropy. Since the zero-field splitting D previously calculated from EPR parameters of the copper(II) ion pairs signal (K) of CuCe oxide ($D = 0.066 \text{ cm}^{-1}$)² is less than the X-band frequency (0.3 cm^{-1}) and the Q-band frequency (1.1 cm^{-1}), the allowed and the

(4) Smith, T. D.; Pilbrow, J. R. *Coord. Chem. Rev.* 1974, 13, 173.

forbidden transitions ought to be observed in the K signal and X- and Q-band spectra.

On the other side, it has been demonstrated⁵ that the position of the low-field edge of the half-field signal in a powder spectrum is given by

$$H_{\min}(\Delta m_s = 2) = \frac{1}{2g\beta} \left[(h\nu)^2 - 4 \left(\frac{D^2}{3} + E^2 \right) \right]^{1/2} \quad (1)$$

where ν is the spectrometer operating frequency and D and E are the zero-field splitting parameters. For axial symmetry, $E = 0$.

From eq 1, it is then possible to determine the H_{\min} position of the half-field signal when the X-band frequency is replaced by the Q band. The value obtained ($H = 5813$ G) is shifted more than 250 G to a higher field from that directly obtained ($H = 5558$ G) by the usual equation of Zeeman effect ($h\nu = g\beta H$). Despite this shift, the value obtained corresponds to a magnetic field already recorded by Q band. Since no EPR signal has been observed, it is then possible to suppose that the intensity of this signal can be very weak. In fact, the relative intensity I_{rel} between the signal observed at $\Delta m_s = 2$ and that obtained at $\Delta m_s = 1$ is given by⁵

$$I_{\text{relative}} = \frac{I(\Delta m_s = 2)}{I(\Delta m_s = 1)} = \frac{A}{r^6} \left(\frac{9.1}{\nu} \right)^2 \quad (2)$$

A is a constant ($A = (21 \pm 2) \times 10^{-6}$), r is the interion distance, and ν is the microwave frequency. From eq 2, the I_{rel} will be decreased approximately 15 times less when the X band is replaced by the Q band. But, despite this decrease, the sensitivity of the EPR spectrometer remains able to detect such intensity of signal if this latter exists. Then, no trace of the half-field signal has been evidenced even with the highest gain on the spectrometer. The absence of the half-field signal in the Q-band spectrum, where should it exist, allows us to suppose that a shift has occurred.

To our knowledge, generally, no shift of the half-field signal does occur from the low magnetic field to the high field, when the X-band frequency has been replaced by the Q band. In fact, in the case of CuTh oxide,^{6,7} a dimer and monomers have been evidenced by EPR. One of signals is similar to $A_2(X)$ obtained in CuCe oxide. Despite that the thoria and the ceria have the same crystallographic structure, the $A_2(Q)$ signal was not obtained in CuTh oxide when the X band was replaced by the Q band.

However, in one particular case, a significant case of one low-field signal had been obtained by Jones et al.⁸ in copper acetate monohydrate. Indeed, this latter compound had been widely studied by Bleaney and Bowers.⁹ The EPR spectrum of Cu^{2+} ion pairs coupled via an antiferromagnetic exchange interaction to form a singlet ground state and a thermally accessible ($J = -260 \text{ cm}^{-1}$) triplet state. A signal at low magnetic field had been observed in the X-band EPR spectrum. When the experiment on copper acetate monohydrate was repeated at Q-band frequency by Jones et al., the low-field signal significantly shifted to a higher field with a concomitant splitting of the lines and significant increase of the signal intensity. But, in that case, the low-field signal observed at X-band frequency, in copper acetate, by Bleaney and Bowers is similar to that obtained from the superconducting oxides below T_c .¹⁰ Therefore, the significant shift of this signal observed by Jones et al. at Q-band frequency has been explained by the superconductivity properties. However, this low-field signal is completely different from the half-field signal of the CuCe oxide samples, and then it is not allowed to suppose that the half-field signal, observed at the X-band spectrum, can shift with the microwave frequency.

In conclusion, the origin and the nature of the $A_2(Q)$ signal remain unresolved, and if we suppose that this signal is different than $A_2(X)$ signal, a particular theoretical work should be necessary to explain that. In addition, measurements have to be made at intermediate frequencies (between X and Q bands) and at low temperatures (4.2 K) to follow the behavior of the dimer spectrum and specifically the $A_2(Q)$ signal.

Registry No. Cu^{2+} , 15158-11-9; copper cerium oxide, 12525-67-6.

(5) Eaton, S. S.; More, K. M.; Sawant, B. M.; Eaton, G. R. *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 6560.

(6) Bechara, R.; Wrobel, G.; Aissi, C. F.; Guelton, M.; Bonnelle, J. P.; Aboukais, A. *Chem. Mater.* 1990, 2, 518.

(7) Bechara, R.; D'Huysser, A.; Aissi, C. F.; Guelton, M.; Bonnelle, J. P.; Aboukais, A. *Chem. Mater.* 1990, 2, 522.

(8) Jones, R.; Janes, R.; Armstrong, R.; Singh, K. K.; Edwards, P. P.; Keeble, D. J.; Harrison, M. R. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1990, 86, 683.

(9) Bleaney, B.; Bowers, K. D. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 1952, 214, 451.

(10) Khachatryan, K.; Wekber, E. R.; Tejedor, P.; Stacy, A. M.; Portis, A. M. *Phys. Rev.* 1987, B36, 8309.

120: 117889j Vanadium-51 solid-state NMR study of the dehydration of the heteropoly acid $H_4PVMo_{11}O_{40}$ and its salt $Na_{1,5}H_{2,5}PVMo_{11}O_{40}$. Guelton, M.; Taouk, B.; Ghoussoub, D.; Bennani, A.; Abou-Kais, A.; Decressain, R.; Rigole, M.; Barbaux, Y.; Fournier, M.; Herve, G. (Lab. Catal. Heterog. Homogene, Univ. Sci. Tech. Lille Flandres-Artois, F-59655 Villeneuve d'Ascq, Fr.). *Colloq. Fr.-Maghreb Catal.*, 1st 1990 (Pub. 1993), 2, 249-55 (Fr). Edited by Ghorbel, A. Inst. Rech. Catal.: Villeurbanne, Fr. 12-Molybdovanadophosphoric acid (with one V atom inside the Keggin unit) and the corresponding acid sodium salt ($Na_{1,5}H_{2,5}$) lose the Brønsted acidity (water elimination) at about 320°. In the case of the pure heteropoly acid dehydration, ^{51}V solid state NMR shows the formation of tetracoordinated V(V) species outside the Keggin unit (B signal), whereas no such NMR signal is obsd. during dehydration of the acid sodium salt; in that case, the sodium counterion inhibits the vanadium(V) coordination no. modification obsd. for the pure heteropoly acid.

249

ETUDE PAR R.M.N. DU ^{51}V EN PHASE SOLIDE DE LA DESHYDRATATION DE L'HETEROPOLYACIDE $H_4PVMo_{11}O_{40}$ ET DE SON SEL $Na_{1,5}H_{2,5}PVMo_{11}O_{40}$

M. GUELTON¹, B. TAOUK¹, D. GHOUSSOUB¹, A. BENNANI¹, A. ABOU-KAIS¹, R. DECRESSAIN², M. RIGOLE¹, Y. BARBAUX¹, M. FOURNIER³, G. HERVE³.

¹Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène (URA 402, CNRS), Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres-Artois, F- 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France.

²Laboratoire de Dynamique des Cristaux Moléculaires (URA 801, CNRS) Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres-Artois, F- 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France.

³Laboratoire de Physicochimie Inorganique (URA 419, CNRS), Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France.

RESUME

L'acide 12-molybdovanadophosphorique contenant un seul atome de vanadium dans la structure de Keggin, ainsi que son sel acide de sodium ($Na_{1,5}H_{2,5}$) perdent leur eau de constitution vers 320°C, entraînant un départ d'atomes d'oxygène de l'unité de Keggin. Dans le cas de l'acide, la RMN ^{51}V du solide montre la formation lors de cette déshydratation d'une quantité importante de vanadium (V) tétracoordiné extérieur aux unités de Keggin (signal RMN B). Dans le cas du sel acide de sodium, aucun signal de type B n'apparaît lors de la déshydratation et ceci montre que le sodium inhibe la modification de la sphère de coordination du vanadium observée avec l'acide.

ABSTRACT

12-molybdovanadophosphoric acid (with one vanadium atom inside the Keggin Unit), and the corresponding acidic sodium salt ($Na_{1,5}H_{2,5}$) lose the Brønsted acidity (water elimination) at about 320°C. In the case of the pure heteropolyacid dehydration, ^{51}V solid state NMR shows the formation of an important amount of tetracoordinated vanadium (V) species outside the Keggin Unit (B signal), whereas no such B NMR signal is observed during dehydration of the acidic sodium salt: in that case, the sodium counter-ion inhibits the vanadium (V) coordination number modification observed in the case of the pure heteropolyacid.

INTRODUCTION

Les hétéropolyacides possédant la structure de Keggin sont à la fois d'excellents catalyseurs hétérogènes utilisés dans d'importantes applications industrielles (par exemple l'oxydation sélective de la méthacroléine en acide méthacrylique), et des composés modèles intéressants pour étudier la nature des sites actifs (réf.1,2).

L'introduction d'atomes de vanadium dans l'unité de Keggin affaiblit l'acidité

de Bronsted (réf.3), et rend donc théoriquement ces catalyseurs plus sélectifs en oxydation.

L'acide $H_4PVMo_{11}O_{40}$ est étudié dans ce travail. Ce système contient de l'eau de cristallisation et de l'eau de constitution (acidité de Bronsted). Cette dernière est éliminée vers $320^\circ C$ en provoquant un départ d'atomes d'oxygène de la structure de Keggin. La nature exacte du composé chimique obtenu reste très controversée : en particulier, sur la base de résultats de RPE de V^{4+} , différents modèles ont été proposés (réf 4-6). Cependant, dans les conditions de cette déshydratation, la majorité des atomes de vanadium est dans l'état V^V , et la RPE n'analyse donc qu'une faible partie du vanadium.

La RMN ^{51}V du solide permet de mettre en évidence les modifications de l'environnement des sites V^V (symétries tétraédrique ou octaédrique plus ou moins distordues) dans les catalyseurs à base de vanadium en fonction des préparations ou des traitements (réf. 7-10).

L'étude directe des sites V^V par cette technique dans de tels systèmes présente un réel intérêt sur le plan de la catalyse; dans cet ordre d'idées, il a été montré que la salification des acides 12-molybdovanadophosphoriques avec des ions alcalins modifie à la fois le processus de déshydratation et les propriétés catalytiques de ces systèmes (réf. 11).

Le but de ce présent travail est de comparer la déshydratation de l'acide $H_4PVMo_{11}O_{40}$ et de son sel acide $Na_2,5H_{1,5}PVMo_{11}O_{40}$ par RMN ^{51}V du solide.

PARTIE EXPERIMENTALE

Préparation et traitement des échantillons

L'acide $H_4PVMo_{11}O_{40}$ a été préparé selon la même méthode que celle présentée dans la réf. 6. Le sel acide de sodium est obtenu par neutralisation partielle par la soude, suivie d'une évaporation conduisant à la cristallisation du composé.

Avant les analyses en RMN, les échantillons sont traités sous flux d'air sec (10 l.h^{-1}). La vitesse de programmation pour la montée en température est de $200^\circ C$ par heure et la durée des paliers à chaque température est 1 heure.

RMN ^{51}V

Les spectres ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre CXP 100 Brüker travaillant à 26,289 MHz (durée de l'impulsion $1,2 \mu s$, 40.000 accumulations, temps de répétition 0,7 s, fenêtre spectrale 125 KHz).

Des soustractions entre les signaux d'induction libre de l'échantillon et de la sonde vide sont systématiquement effectuées afin d'éliminer les signaux résiduels de la tête de mesure. Un "insert" de type "selle de cheval" permettant l'étude

des échantillons en tube de 10 mm de diamètre sous atmosphère contrôlée a été utilisé. Les glissements chimiques sont repérés par rapport à la référence VOCl_3 liquide ($\delta = 0$).

RESULTATS ET DISCUSSION

L'analyse thermogravimétrique a montré lors d'une précédente étude (réf. 5) que l'acide $\text{H}_4\text{PVMO}_{11}\text{O}_{40}$ déshydraté à 200°C a perdu pratiquement toute son eau de cristallisation. Il présente alors un spectre RMN ^{51}V (Figure 1) assez voisin de celui de V_2O_5 , caractéristique d'un V^{V} en réseau rigide possédant une symétrie octaédrique distordue axialement (réf. 7,8). Il s'agit d'un signal A intense (-300 ppm) accompagné par un petit signal assez large A' (-1200 ppm). Ce spectre ($\text{A}+\text{A}'$) peut qualitativement s'interpréter comme une superposition de l'effet dû à l'anisotropie de déplacement chimique et de l'effet quadrupolaire au premier ordre (réf. 7,8).

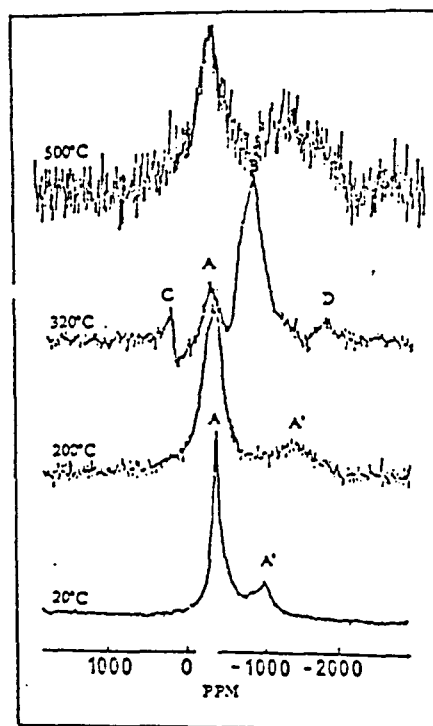


Figure 1

Spectres RMN ^{51}V (enregistrés à 295 K) obtenus avec l'hétéropolyacide $\text{H}_4\text{PVMO}_{11}\text{O}_{40}$ après traitement sous air sec à différentes températures.

Le spectre RMN initial de l'acide non déshydraté a la même allure (Figure 1), mais les composantes A et A' sont plus fines et plus rapprochées. Ceci est dû à la présence d'une grande quantité de molécules d'eau (on forme un hydrate à 29

H₂O lorsque l'on prépare ce composé par cristallisation à 4°C). La mobilité de ces molécules d'eau explique l'allure du spectre RMN ⁵¹V observé dans ce cas. On peut noter qu'en milieu encore plus humide, ce spectre évolue totalement vers un signal fin isotrope voisin de - 530 ppm, correspondant exactement à la position du signal de V^V du composé en solution.

Lorsque l'eau d'acidité est éliminée par chauffage à 320°C (réf. 5), l'intensité du signal A (+A') chute considérablement, et il apparaît un signal B dont le maximum se situe vers -720 ppm, avec un petit épaulement vers -550 ppm (Figure 1). La déshydratation totale des unités de Keggin entraîne formellement le départ de deux atomes d'oxygène par unité; les résultats de RMN permettent d'affirmer que le vanadium est directement touché par cette perte d'oxygène. Il est alors possible d'imaginer un modèle dans lequel le vanadium resterait dans la structure de Keggin, mais sous une forme tétracoordinée très distordue possédant deux lacunes d'oxygène. Cependant, dans un tel environnement il devrait exister un important gradient de champ électrique au niveau de l'ion V^V et le spectre RMN correspondant devrait subir un élargissement quadrupolaire au second ordre considérable (réf. 7,8); or, ceci n'est pas observé pour le signal B.

D'autre part, la relative étroitesse de ce signal ne peut pas non plus être liée à l'existence d'un mouvement rapide des lacunes d'oxygène autour du vanadium, ni à la mobilité du vanadium lui-même. En effet, des mesures RMN ⁵¹V à température variable dans l'état déshydraté à 320°C (Figure 2) montrent que l'allure du signal B n'évolue pratiquement pas lorsque le spectre est enregistré à 190 K ou à 345 K. Il est peu probable que si une telle mobilité existe, elle ne soit pas du tout modifiée dans ce domaine de température.

Le signal B est donc probablement attribuable à un ion V^V en réseau rigide en symétrie tétraédrique un peu distordue (réf. 7-10), le dédoublement du signal (-550, -720 ppm) pouvant être dû en partie à un léger effet quadrupolaire au second ordre. A titre de comparaison, le vanadium dans la structure NH₄VO₃ en réseau rigide est caractérisé à cette fréquence par deux pics plus écartés (-440, -810 ppm) (réf. 12). Les premiers moments de ces signaux sont respectivement -680 ppm pour le signal B et -605 ppm pour NH₄VO₃ (réf. 7).

Enfin, il convient de noter que l'évolution du spectre RMN ⁵¹V observée lors de la déshydratation à 320°C peut être inversée sous l'effet de l'eau, mais très lentement : une réhydratation pendant 48 h dans un saturateur à 20°C est nécessaire pour faire disparaître le signal B et restaurer totalement le spectre RMN initial A+A' (réf. 12); le produit obtenu possède alors à nouveau toutes les caractéristiques analytiques de l'hétéropolyacide initial (réf. 13). La faible réactivité des espèces V^V responsables du signal B plaide bien en faveur de réarrangements structuraux importants intervenant lors de la déshydratation à 320°C et de la réhydratation.

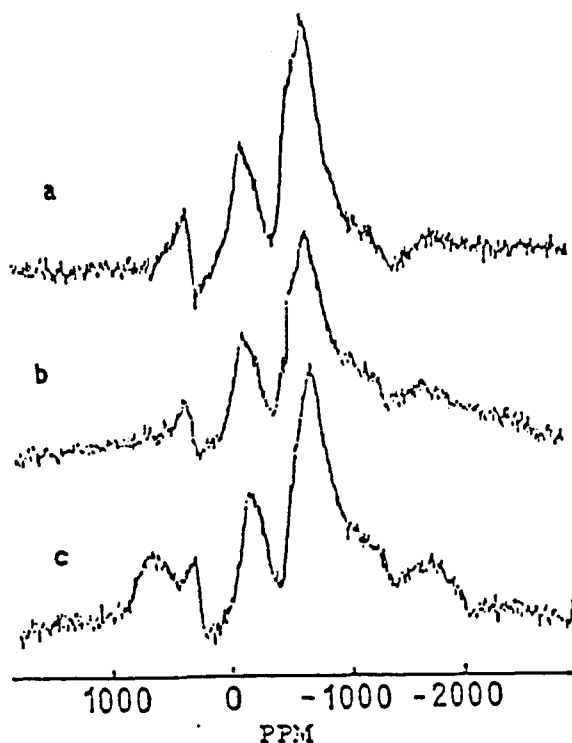


Figure 2

Spectres RMN $51V$ de l'hétéropolyacide $H_4PYMo_{11}O_{40}$ traité sous air sec à $320^\circ C$, enregistrés à 190 K (a), 295 K (b), 345 K (c).

En conclusion, il apparaît vraisemblable que le signal B correspond à des espèces tétracoordinées légèrement distordues, qui ne peuvent donc pas rester à l'intérieur de la structure de Keggin. Une très grande proportion de V^V quitte par conséquent les unités de Keggin lors de la déshydratation à $320^\circ C$ de l'acide 12-molybdovanadophosphorique. Ce phénomène est réversible sous l'effet de l'eau à température ambiante, mais très lentement.

On peut également remarquer qu'il apparaît sur les spectres RMN relatifs à cet état anhydre, deux petits signaux C et D pratiquement symétriques par rapport au signal B; ces signaux semblent être dus à une interaction dipolaire électronique $V^{5+} \dots V^{4+}$, la distance calculée entre ces deux ions étant alors de 0,85 nm (réf. 13).

Enfin, un chauffage à $500^\circ C$ fait chuter considérablement l'intensité du spectre

RMN (Figure 1) (beaucoup plus de V^{IV} sont alors détectés par RPE). Le spectre RMN résiduel correspond en majorité à V_2O_5 (-300 ppm) obtenu par décomposition irréversible de l'hétéropolyacide.

Dans le cas du sel acide de sodium $Na_{1,5}H_{2,5}PVMo_{11}O_{40}$, aucune modification notable de la symétrie des V^V n'est observée par RMN lors de la déshydratation : le signal A reste intense jusqu'à 350°C (Figure 3), et il chute en intensité en s'élargissant fortement après chauffage à 400°C, confirmant ici encore la décomposition irréversible en oxydes.

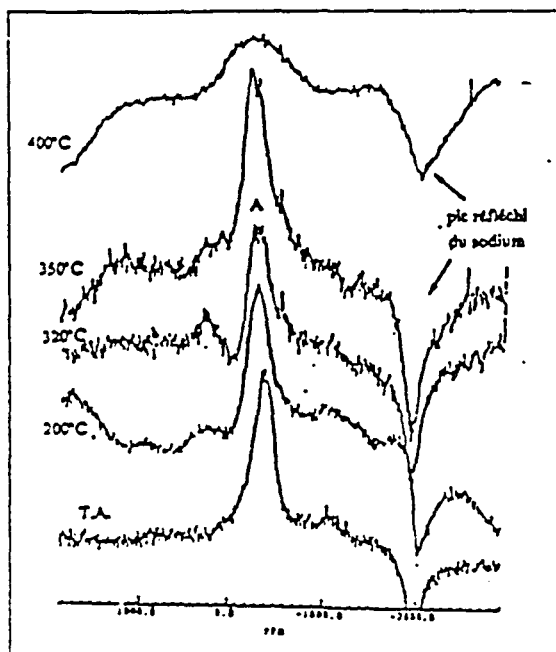


Figure 3

Spectres RMN ^{51}V (enregistrés à 295 K) obtenus avec le sel acide de sodium $Na_{1,5}H_{2,5}PVMo_{11}O_{40}$ après traitement sous air sec à différentes températures.

A 320°C, il est donc très probable, compte tenu de la discussion précédente, que les V^V restent en totalité à l'intérieur des unités de Keggin dans le cas du sel acide de sodium. La structure du composé doit être cependant fortement modifiée dans l'état anhydre par le départ d'atomes d'oxygène (en moyenne 1,25 atome par unité de Keggin pour ce sel acide, c'est à dire 1 atome pour certaines unités et 2 atomes pour d'autres). A partir de ces considérations, on peut proposer des modèles de déshydratation pour les sels acides à différents teneurs en sodium (réf. 13).

En conclusion, la modification de la sphère de coordination des V^V observée en RMN dans le cas de H₄PVMo₁₁O₄₀ montre qu'il existe dans l'état anhydre obtenu à 320°C des V^V tétracoordinés extérieurs aux unités de Keggin, alors que la présence du contre-ion Na⁺ inhibe ce phénomène. Ces observations sont directement corrélables avec le comportement catalytique de ces deux solides (réf. 13).

REFERENCES

- 1 M. Misono, Catal. Rev. Sci. Eng. 29, (1987), 269.
- 2 M. Misono, T. Okuhara, N. Mizuno, Successful Design of Catalysts, ed. T. Inui (Elsevier, Amsterdam, 1988), p267.
- 3 a) K. Brückman, J. Haber, E. Servicka, Faraday Discuss. Chem. Soc. 87, (1989), 173. b) E. Servicka, E. Broclawik, K. Brückman, J. Haber, Catal. Lett. 2, (1989), 351.
- 4 a) H.G. Jerschke, E. Alsdorf, H. Fichtner, W. Hancke, K. Jancke, G. Ohlmann, Z. Anorg. Allg. Chem. 526, (1985), 73. b) R. Fricke, H.G. Jerschke, G. Ohlmann, J. Chem. Soc. Faraday Trans 1, 82, (1986), 3491.
- 5 C. Feumi-Jantou, Thèse Univ Paris VI, 1989.
- 6 M. Fournier, C. Feumi-Jantou, C. Rabia, G. Hervé, M.J. Bartoli, P. Courtine M. Kermarec, D. Olivier, M. Bettahar, Actes du 1^{er} Colloque Franco-Maghrébin sur la Catalyse, 1990.
- 7 L.R. Le Coustumer, B. Taouk, M. Le Meur, E. Payen, M. Guelton, J. Grimblot, J. Phys. Chem. 92, (1988), 1230.
- 8 B. Taouk, M. Guelton, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, J. Phys. Chem. 92, (1988), 6700.
- 9 H. Eckert, I.E. Wachs, J. Phys. Chem. 93, (1989), 6796.
- 10 H. Eckert, G. Deo, I.E. Wachs, A.M. Hirt, Colloids and Surfaces 45, (1990), 347.
- 11 G. Centi, V. Lena, F. Trifiro, D. Ghoussoub, C.F. Aïssi, M. Guelton, J.P. Bonnelle, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 86, (1990), 2775.
- 12 B. Taouk, Thèse Univ. Lille 1, 1988.
- 13 D. Ghoussoub, Thèse Univ. Lille 1990.

Ce travail a été soutenu financièrement par la société ATOCHEM et le CNRS.

CARACTERISATION ET EFFET DE REDUCTION DES OXYDES MIXTES DE CUIVRE ET DE CERIUM : ETUDE PAR R.P.E.

Antoine Aboukais, Abdelrhani Bennani, Cossi Faustin Aïssi et Michel Guelton.

Laboratoire de catalyse homogène et hétérogène, U.R.A. C.N.R.S. N°402, Université des sciences et technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cédex, France.

RESUME:

Des catalyseurs d'oxydes mixtes de cuivre et de cérium, de rapport atomique 0,01 ont été étudiés par R.P.E. Un signal de paires de cuivre bien résolu a été observé. Trois sites différents des ions Cu^{2+} à la surface du solide ont été mis en évidence: une paire d'ions Cu^{2+} , son précurseur monomère et un troisième site substitutionnel. Les paires d'ions Cu^{2+} et leurs précurseurs sont facilement réduits par H_2 , C_2H_4 ou CO . En chauffant les solides en présence de H_2 ou C_2H_4 , un complexe H_xCuCeO_2 a été obtenu avant la réduction effective des ions Cu^{2+} . Après la réduction, des ions Ce^{3+} ont été mis en évidence près de la surface du solide. Par adsorption de CO , des radicaux CO_2^- ont été formés à la surface du catalyseur.

ABSTRACT:

Copper-cerium oxide samples prepared with an atomic ratio $\text{Cu}/\text{Ce} = 0.01$ have been studied by EPR. A well resolved EPR spectrum of copper(II) ion pairs has been observed. Three different copper sites have been evidenced on the catalyst surface: a pair of Cu^{2+} ions, their precursors and a substitutional copper site. The first ones are easily reducible by H_2 , C_2H_4 and CO . A bronze-like complex (H_xCuCeO_2) has been obtained before the beginning of the effective reduction of Cu^{2+} by heating the solid in the presence of hydrogen or ethene. Ce^{3+} ions have been evidenced near the solid surface during the reduction. By adsorption of CO molecules, CO_2^- radicals have been formed on the catalyst surface.

INTRODUCTION:

La résonance paramagnétique électronique (R.P.E.) peut être utilisée pour caractériser les propriétés physico-chimiques des sites actifs présents dans les solides et obtenir des informations sur l'oxydation et la réduction par des molécules sondes. En particulier, sont intéressantes en catalyse les réactions qui ont lieu entre les sites à la surface du solide et les substrats ou entre des espèces adsorbées et une phase gaz.

Le cuivre, associé à d'autres éléments comme le zinc, l'aluminium ou le chrome [1-3] dans des structures oxydes bien définies, a été largement utilisé comme catalyseur surtout dans l'hydrogénation des diènes en monoènes. La plupart de ces études concerne l'existence de réservoirs d'hydrogène à l'état réduit des catalyseurs.

Dans ce travail est présentée une étude R.P.E. des oxydes mixtes de cuivre et de cérium. Une grande attention a été apportée aux paires de cuivre(II) formées d'ions d^9 similaires. En effet, le spectre R.P.E. de ces catalyseurs montre l'existence d'une paire de cuivre(II) dont les composantes perpendiculaires présentent une très bonne résolution. On a pu également établir une corrélation entre les ions Cu^{2+} précurseurs des paires de cuivre(II) et ces dimères, ceci grâce à la caractérisation par R.P.E. des différentes espèces de cuivre(II) et leurs interactions avec des molécules sondes comme H_2 , O_2 , C_2H_4 ou CO .

121: 43903f Characterization and effect of reduction of mixed oxides of copper and cerium: EPR study. Aboukais, Antoine; Bennani, Abdelrhani; Aïssi, Cossi Faustin; Guelton, Michel (Lab. Catal. Homogene Heterogene, Univ. Sciences Technol. Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq, Fr.). *J. Soc. Alger. Chim.* 1993, 3S(2), 143-53 (Fr). Copper-cerium oxide samples prepd. with an at. ratio $\text{Cu}/\text{Ce} = 0.01$ have been studied by EPR. A well resolved EPR spectrum of copper(II) ion pairs has been obsd. Three different copper sites have been evidenced on the catalyst surface: a pair of Cu^{2+} ions, their precursors and a substitutional copper site. The first ones are easily reducible by H_2 , C_2H_4 and CO . A bronze-like complex (H_xCuCeO_2) has been obtained before the beginning of the effective redn. of Cu^{2+} by heating the solid in the presence of hydrogen or ethene. Ce^{3+} ions have been evidenced near the solid surface during the redn. By adsorption of CO mols., CO_2^- radicals have been formed on the catalyst surface.

PARTIE EXPERIMENTALE:

Préparation des solides:

Le solide est préparé par calcination à 1173 K sous un flux d'air sec des hydroxydes obtenus par coprécipitation à température ambiante des nitrates de cuivre et de cérium par NaOH.

Réduction des catalyseurs:

Les échantillons sont mis sous vide (10^{-5} torr) pendant deux heures. L'adsorption et les mesures de pression sont effectués dans un compartiment à volume constant auquel peut être attaché un tube R.P.E.. Avant l'adsorption d' H_2 , O_2 , C_2H_4 et CO, les gaz sont passés dans l'azote liquide.

Mesures R.P.E.:

Les spectres R.P.E. ont été enregistrés à 77 et 293 K avec un spectromètre VARIAN (V4502) aux fréquences micro-ondes 9,3 GHz (bande X) et 35 GHz (bande Q). En bande X les valeurs de g sont mesurées par comparaison à celle de la DPPH ($g=2,0036$), en bande Q elles sont déterminées à partir des valeurs du champ magnétique et de la fréquence micro-onde.

PARTIE THEORIQUE:

Les systèmes contenant deux électrons célibataires ont été largement étudiés par les physiciens et les chimistes [6-9]. Lorsque la distance entre les ions d'une paire devient suffisamment faible, le couplage entre ces deux électrons est fort et les propriétés magnétiques du système sont équivalentes à celles d'ions paramagnétiques avec $S=1$. Le système obtenu possède alors deux états: un état triplet qui est paramagnétique ($S=1$) et un état singulet qui est diamagnétique ($S=0$). Tenant compte des interactions d'échange anisotrope, des interactions d'échange isotrope et des interactions nucléaires, le spectre R.P.E. de l'état triplet peut être décrit en utilisant l'hamiltonien de spin:

$$H = H_1 + H_2 + S\bar{D}S + JS_1S_2 \quad (1)$$

avec

$$H_i = \sum_{i=1,2} (\beta H \bar{g}_i S_i + S_i \bar{A}_i I_i) \quad (2)$$

où:

- H_1 et H_2 : hamiltoniens de spins des ions 1 et 2.
- H : champ magnétique appliqué.

- \bar{A}_i et \bar{g}_i : tenseurs d'interaction hyperfine et du facteur spectroscopique de l'ion i .
- S : spin total.
- S_1 et S_2 : spins des ions 1 et 2.
- I : spin nucléaire.
- J : séparation entre l'énergie de l'état singulet et l'état triplet (échange isotrope).
- \bar{D} : tenseur d'interaction dipolaire (séparation entre l'énergie des composantes $M_s = \pm 1$ et $M_s = 0$ de l'état triplet en champ nul).

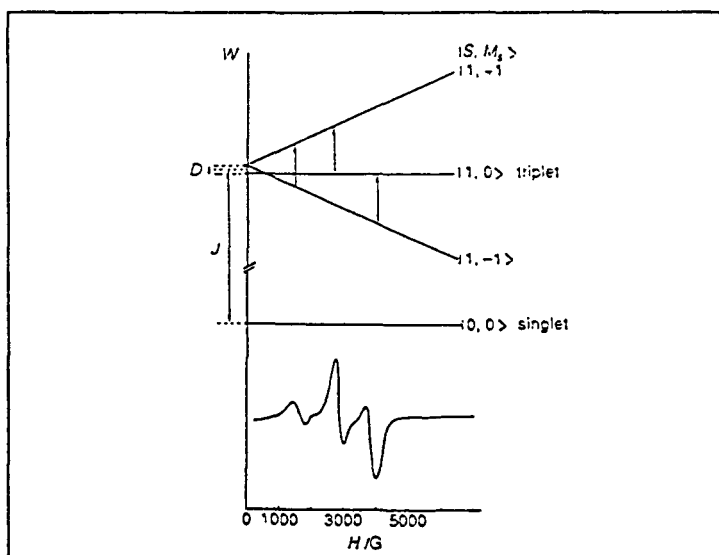


Fig.1 Diagramme des niveaux d'énergie des spins de deux électrons en interaction.

La distance interionique dans une paire peut être calculée [10] à partir de l'intensité relative entre le signal observé pour $\Delta m_s = 2$ (transition interdite) et celui observé pour $\Delta m_s = 1$ (transition permise):

$$I_{rela} = \frac{I(\Delta m_s = 2)}{I(\Delta m_s = 1)} = \frac{A}{r^6} \left(\frac{9,1}{\nu} \right)^2 \quad (3)$$

avec:

- A : constante = $21\pi^2$.

- r : distance interionique en Å

- ν : fréquence micro-onde en GHz.

RESULTATS ET DISCUSSION:

R.P.E.

La Fig.2 présente le spectre R.P.E. en bande X d'un échantillon d'oxyde de cuivre et de cérium ($\text{Cu/Ce}=0,01$) obtenu en fonction de la température de calcination sous un flux d'air sec [5]. Jusqu'à 773 K, le spectre est caractéristique d'ion d^9 ($g_{\parallel} > g_{\perp} > g_e$) et peut être attribué à des ions Cu^{2+} isolés [11-13]. La structure hyperfine augmente avec la température de calcination. La largeur des signaux est caractéristique d'ions Cu^{2+} entourés de molécules d'eau. Cette largeur s'atténue lorsque la température de calcination augmente, indiquant le départ d'eau [14].

A partir de 873 K, apparaît un doublet de chaque côté du signal central. L'intensité de ce signal augmente avec la température de calcination et devient très bien résolu à 1173 K.

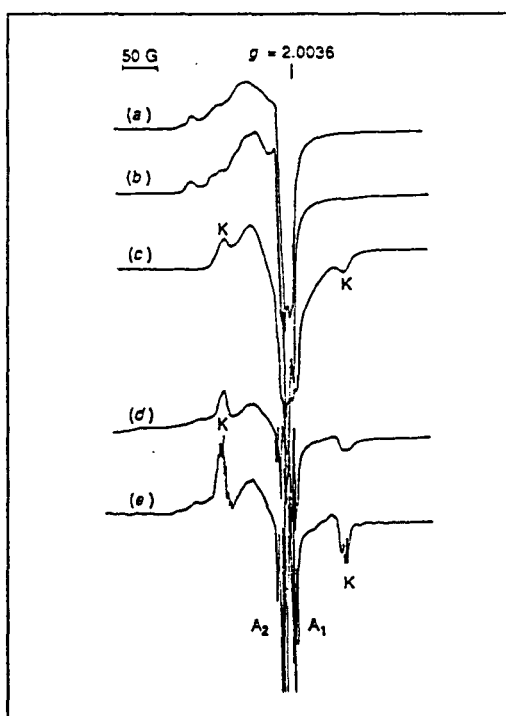


Fig.2 Evolution du spectre R.P.E. d'un échantillon CuCeO ($\text{Cu/Ce}=0,01$) en fonction de la température de calcination : (a)293, (b)673, (c)873, (d)973 et (e)1173 K.

Le spectre obtenu pour l'échantillon calciné à 1173 K [4](Fig.3) est constitué à champ normal (autour de $g=2$), de deux signaux séparés par 700 G environ (signal K) et encadrant un signal central complexe, composé de raies fines: A_1 et A_2 . Comparé à des spectres obtenus pour des échantillons contenant des ions Cu^{2+} isolés [12,15,16] et/ou des paires d'ions Cu^{2+} [17-19], ce spectre apparaît beaucoup mieux résolu.

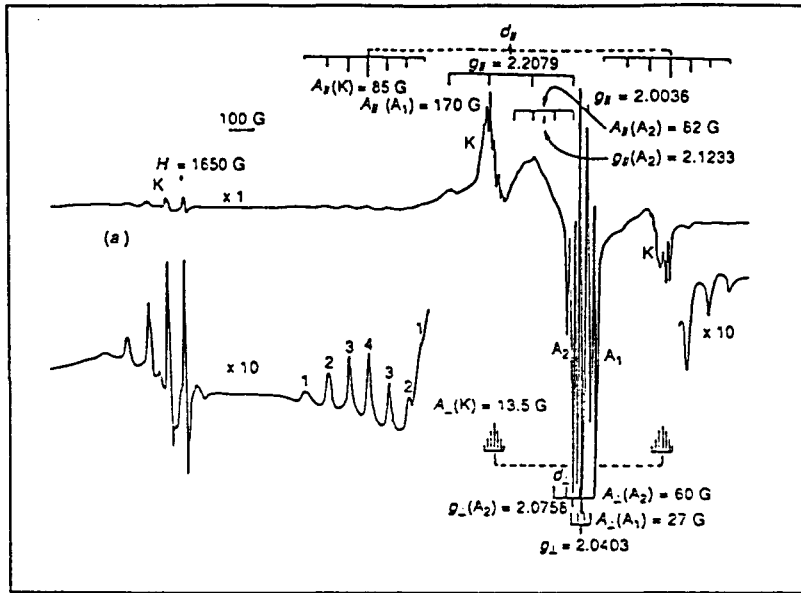


Fig.3 Signal R.P.E. en bande X (9,3 GHz) observé à 77 K d'un échantillon CuCeO (Cu/Ce=0,01).

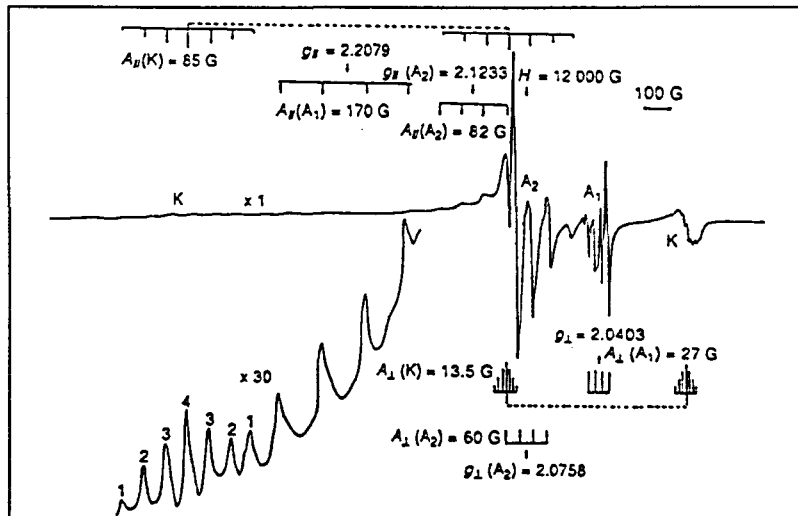


Fig.4 Signal R.P.E. en bande Q (35 GHz) observé à 77 K d'un échantillon CuCeO (Cu/Ce=0,01).

Dans le but d'obtenir plus d'informations, le spectre R.P.E. en bande Q a été également enregistré [4](Fig.4). Les spectres R.P.E. en bande X et en bande Q montrent l'existence de trois groupes de signaux: A₁, A₂ et K.

Les signaux A₁ et A₂, dont les composantes perpendiculaires possèdent quatre raies chacun, correspondent à des ions Cu²⁺ isolés dans le dioxyde de cérium. Les paramètres R.P.E. (Tableau 1), de ces deux signaux sont caractéristiques d'échantillons polycristallins contenant des ions Cu²⁺ en symétrie axiale. Les valeurs des tenseurs g et A pour le signal A₁ sont proches de celles d'ions Cu²⁺ dans des sites octaédriques avec une distorsion tétragonale [20,21], alors que les paramètres R.P.E. du signal A₂ sont proches de ceux de complexes de cuivre en structure pyramidale carrée plane [22,23].

signal	$g_{//}$	g_{\perp}	g_{iso}	$A_{//}(G)$	$A_{\perp}(G)$	$A_{iso}(G)$
A1	2,2079	2,0403	2,0962	170	27	74,6
A2	2,1233	2,0758	2,0916	82	40	54
K	2,2079	2,0403	2,0962	85	13,5	37,3

Tableau 1: Paramètres R.P.E. des différents signaux observés pour l'oxyde CuCeO (Cu/Ce=0,01).

Le signal K est attribué à des paires de cuivre(II). En effet l'observation des sept composantes dues au couplage hyperfin entre deux noyaux identiques de spin $I=3/2$, avec les intensités relatives 1-2-3-4-3-2-1 et d'un signal faible à la moitié du champ magnétique normal, est caractéristique de l'existence de paires de cuivre(II). Le signal observé à champ magnétique faible correspond à la transition interdite ($\Delta m_s = 2$), alors que celui observé à champ magnétique normal correspond à la transition permise ($\Delta m_s = 1$).

Le rapport des intensités $I_{r,iso}$ a été calculé par double intégration des signaux observés à $\Delta m_s = 2$ et $\Delta m_s = 1$. Dans ce cas, on obtient $I_{r,iso}=0,0133$, d'où nous tirons d'après l'équation (3), la distance qui sépare les deux ions Cu²⁺, qui est de 3,4 Å Cette distance est plus petite que le paramètre de maille de CeO₂ (5,4 Å).

De plus, il a été montré que si les deux ions d'une paire sont équivalents, et que leur axe de symétrie est le même que celui du monomère, avec de plus $J \gg A_{iso}$, la valeur de g du spectre de ces deux espèces doit être alors la même et les valeurs du tenseur A du dimère doivent être les moitiés de celles du monomère [24,25]. Or, dans le cas des oxydes de cuivre et de cérium, la valeur de J(-52 cm⁻¹) est nettement supérieure à celle de A_{iso}(0,0037 cm⁻¹), les valeurs du tenseur g des signaux A₁ et K sont identiques, celles du tenseur A, pour le signal A₁ (A_{iso}=74,6 G) sont exactement le double de celles observées pour le signal K (A_{iso}=37,3 G). Le dimère est donc formé de deux ions Cu²⁺ équivalents à celui responsable du signal A₁, qui seul peut

être le précurseur du dimère.

Lorsque la calcination du solide est faite sous un flux d'hélium (absence d'oxygène) au lieu d'air sec, la résolution des composantes perpendiculaires du signal K disparaît et celle des composantes parallèles diminue (Fig.5). La calcination sous hélium n'est donc pas suffisante pour disperser les paires de cuivre(II). La grande résolution des composantes perpendiculaires du signal K est donc probablement due au couplage entre les deux électrons de la paire à travers un ou plusieurs atomes d'oxygène. Cette grande résolution est également corrélée à la faible distance entre les deux ions Cu^{2+} du dimère et au fait qu'ils sont équivalents, contrairement à ce qui a été observé dans le cas des catalyseurs d'oxydes mixtes de cuivre et de thorium [17] où le dimère est formé de deux ions non équivalents séparés de $5,1 \text{ \AA}$ et dont le spectre R.P.E. n'est pas aussi bien résolu.

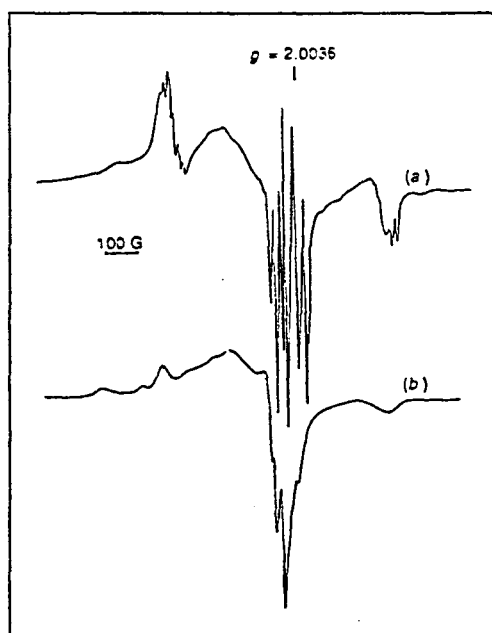


Fig.5 Spectres R.P.E. d'un échantillon CuCeO ($\text{Cu/Ce} = 0.01$) calciné à 1173 K (a) sous flux d'air sec; (b) sous flux d'hélium.

Réduction des oxydes sous H_2 ou C_2H_4

La réduction des échantillons calcinés à 1173 K [5], sous atmosphère d'hydrogène (10 torr) ou d'éthylène (30 torr) à température ambiante, n'a pas affecté les intensités des différents signaux R.P.E.. Par contre, entre 373 K et 573 K, toutes les raies du signal A_2 sont dédoublées en trois composantes, ce qui peut être dû à une interaction entre les ions Cu^{2+} (A_2) et deux atomes d'hydrogène ($I=1/2$) des molécules H_2 ou C_2H_4 adsorbées (Fig.6). Ce type d'interaction a été proposé pour d'autres complexes H_2 -métal obtenus par adsorption d'hydrogène ou d'alcènes à température ambiante [26-28]. De plus, il a été montré [29] qu'en chauffant CeO_2 sous atmo-

sphère d'H₂, une grande quantité d'hydrogène est incorporé dans le "bulk", ce qui produit des espèces chimisorbées avant la réduction totale du solide. On peut donc attribuer l'apparition du triplet (signal A₂) à la formation d'un "bronze" à la surface du solide suivant la réaction:

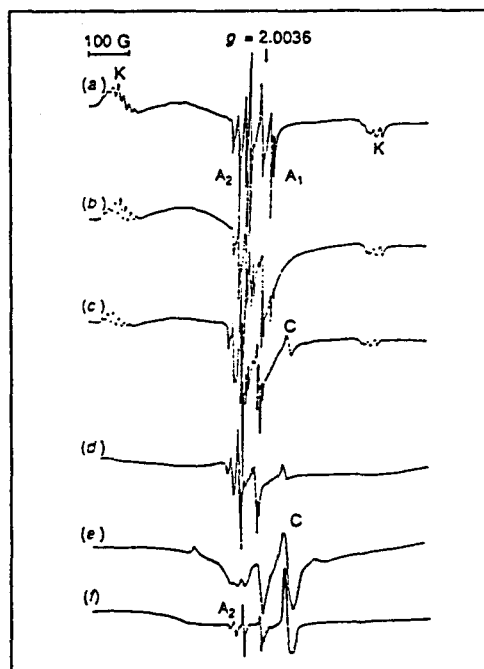
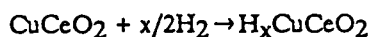


Fig.6 Evolution du spectre R.P.E. d'un échantillon CuCeO (Cu/Ce=0,01) au cours d'un traitement redox en fonction de la température: (a)293, (b)373, (c)573 et (d)973 K,(e)adsorption d'O₂ (100 torr), (f)désorption d'O₂ à température ambiante.

Lorsque la température de réduction augmente, les intensités des signaux A₁ et K diminuent et ces signaux disparaissent complètement à 973 K. Par contre, le signal A₂ reste intact, même à haute température, mais le triplet disparaît à 673 K.

De plus, durant la réduction, un nouveau signal R.P.E. ($g_{\perp} = 1,957; g_{\parallel} = 1,924$) appelé C apparaît. Son intensité augmente lorsque la température de réduction passe de 573 à 973 K et ses paramètres R.P.E. sont similaires à ceux attribués à des ions Ce³⁺ [27,29].

L'adsorption d'oxygène à température ambiante provoque l'augmentation de l'intensité du signal C, l'apparition d'un autre signal ($g_{\perp} = 2,0157; g_{\parallel} = 2,0040$) caractéristique d'espèces O₂⁻ [28,30] et la disparition du signal A₂. L'augmentation de l'intensité du signal C en présence d'oxygène montre que les ions Ce³⁺ sont stabilisés dans le bulk du solide près de la surface. La formation d'ions Ce³⁺ semble être liée à la formation de vacances d'oxygène ou de groupements OH durant la réduction.

La disparition du signal A₂ lors de l'adsorption d'oxygène à température ambiante peut s'expliquer par une forte interaction dipolaire entre l'oxygène et les ions Cu²⁺ responsables du

signal A_2 . Ce dernier est complètement régénéré lors de la désorption d' O_2 . Les ions Cu^{2+} (A_2) sont donc présents à la surface. Comme ils sont inertes à la réduction, ils sont probablement localisés dans des sites substitutionnels à la surface du solide.

Adsorption de CO

L'adsorption de CO (30 torr) à température ambiante sur les oxydes de cuivre et de cérium préalablement calcinés à 1173 K [5], n'a provoqué aucune évolution des intensités ou des largeurs des différents signaux R.P.E. (Fig.7)

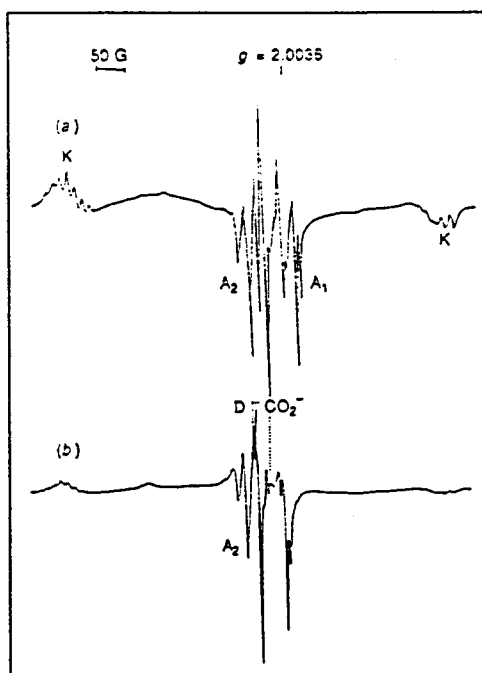
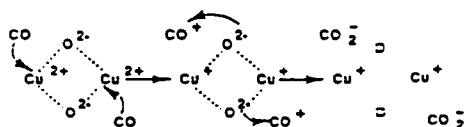


Fig.7 Spectre R.P.E. d'un échantillon $CuCeO$ ($Cu/Ce=0,01$) après adsorption de CO à: (a)293 et (b)573 K.

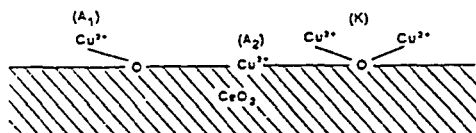
Par contre, à 573 K les intensités des signaux A_1 et K diminuent, le signal A_2 reste inchangé et un nouveau signal appelé D apparaît. Les paramètres R.P.E. du signal D sont caractéristiques des radicaux CO_2^- [31-34].

Du fait que les intensités des signaux A_1 et K diminuent après adsorption de CO, un produit possible formé suite à la réduction du solide est CO^+ . Mais la durée de vie de ce radical est trop courte pour être détecté par R.P.E. car il peut réagir avec O^{2-} pour donner CO_2^- suivant le mécanisme:



CONCLUSION

Ce travail a permis de mettre en évidence par R.P.E. différents types de sites des ions Cu^{2+} dans un oxyde mixte de cuivre et de cérium de rapport atomique $\text{Cu}/\text{Ce} = 0,01$. Des signaux de paires de cuivre(II) intenses et très bien résolus ont été observés. Cette grande résolution suggère que ces paires soient formées de deux ions Cu^{2+} équivalents et séparés par un atome d'oxygène. La distance interionique de $3,4 \text{ \AA}$ est faible comparée à celle observée pour d'autres dimères (CuThO). Le signal d'un des deux monomères observés (A_1) et du dimère ont les mêmes valeurs de g, alors que celles des constantes de couplage hyperfin pour le dimère sont exactement les moitiés de celle de ce monomère A_1 . Ceci montre que ces deux espèces (dimère et monomère A_1) sont probablement dans le même type d'environnement. La distance entre les deux ions du dimère est plus faible que le paramètre de maille CeO_2 ($5,41 \text{ \AA}$). De plus la disparition des signaux des dimères et de leurs précurseurs A_1 lors de la réduction par H_2 ou C_2H_4 montre que ces espèces sont présentes à la surface du solide. Toutes ces observations ont permis d'établir le modèle suivant:



Au début de la réduction, un complexe de bronze H_xCuCeO_2 a été obtenu. Ce complexe disparaît au cours de la réduction et des ions Ce^{3+} ont été formés dans le "bulk" près de la surface du solide, alors que le monomère A_2 ne se réduit pas. Par adsorption de CO , des radicaux CO_2^- ont été mis en évidence à la surface des oxydes CuCeO .

REFERENCES :

- [1] R.Bechara, G.Wrobel, M.Daage and J.P.Bonnelle, *Appl. Catal.*, 1985, 16, 15.
- [2] L.Jalowiecki, G.Wrobel, M.Daage and J.P.Bonnelle, *Appl. Catal.*, 1987, 107, 375.
- [3] G.Wrobel, L.Jalowiecki and J.P.Bonnelle, *New J. Chem.*, 1987, 11, 715.
- [4] A.AbouKaïs, A.Bennani, C.F.Aïssi, G.Wrobel, M.Guelton and J.C.Vedrine, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1992, 88(4), 615.
- [5] A.AbouKaïs, A.Bennani, C.F.Aïssi, G.Wrobel and M.Guelton, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1992, 88(9), 1321.
- [6] A.Carrington and A.D.McLachlan, *Introduction to Magnetic Resonance*, Harper and Row, New York, 1964.
- [7] A.Abragam and B.Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Clarendon, Oxford, 1970.

- [8] T.D.Smith and J.R.Pilbrow, *Coord. Chem. Rev.*, 1974, 13, 173.
- [9] C.P.Keijzers, *Electron Spin Resonance*, The Chemical Society, London, 1987, vol. 1,p. 10B.
- [10] S.S.Eaton, K.M.More, B.M.Sawant and G.R.Eaton, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105, 6560; S.S.Eaton, G.R.Eaton and C.K.Chang, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107, 3177.
- [11] H.Tominaga, Y.Ono and T.Kch, *J. Catal.*, 1975, 40, 197.
- [12] G.Martini, V.Basesti and M.F.Ottaviani, *J. Chem. Phys.*, 1980, 77, 311.
- [13] D.M.Clemenz, T.J.Pinnavia and M.M.Mortla, *J. Phys. Chem.*, 1973, 77, 196.
- [14] J.Peisach and W.E.Blumberg, *Arch. Biochem. Biophys.*, 1974, 165, 691.
- [15] R.Bechara, G.Wrobel, C.F.Aïssi, M.Guelton, J.P.Bonnelle and A.Aboukaïs, *Chem. Mater.*, 1990, 2, 518.
- [16] M.G.Alonso-Amigo and S.Schlick, *J. Phys. Chem.*, 1986, 90, 6353.
- [17] R.Bechara, A.D'Huysser, C.F.Aïssi, M.Guelton, J.P.Bonnelle and A.Aboukaïs, *Chem. Mater.*, 1990, 2, 522; A.Aboukaïs, R.Bechara, D.Goussoub, C.F.Aïssi, M.Guelton and J.P.Bonnelle, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1991, 87, 631.
- [18] J.C.Conesa and J.Soria, *J. Phys. Chem.*, 1987, 82, 1575.
- [19] M.Amara, L.Gengembre and D.Olivier, *Appl. Catal.*, 1988, 41, 141.
- [20] R.H.Sands, *Phys. Rev.*, 1955, 99, 1222.
- [21] H.R.Gersmann and J.D.Swalen, *J. Chem. Phys.*, 1962, 36, 3221.
- [22] R.S.Eachus and W.G.McDugle, *Inorg. Chem.*, 1973, 12, 1561.
- [23] L.K.White and R.L.Belfort, *Chem. Phys. Lett.*, 1976, 37, 553.
- [24] R.M.Dupeyre, H.Lemaire and A.Rassat, *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, 87, 3771.
- [25] P.Meriaudeau, B.Clerjaud and M.Che, *J. Phys. Chem.*, 1983, 87, 3872.
- [26] A.Latef, C.F.Aïssi and M.Guelton, *J. Catal.*, 1989, 119, 368.
- [27] M.Dufaux, M.Che and C.Naccache, *C. R. Seances Acad. Ser. C*, 1969, 268, 2255.
- [28] M.Che, A.J.Tench and C.Naccache, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1974, 70, 263.
- [29] J.L.G.Fierro, J.Soria, J.Sanz and J.M.Rojo, *J. Solid state Chem.*, 1987, 66, 154.
- [30] J.C.Vedrine, A.Aboukaïs, J.Massardier and G.Dalmai-Imelik, *J. Catal.*, 1973, 29, 120.
- [31] W.S.Brey, R.B.Gammage and Y.P.Virmani, *J. Phys. Chem.*, 1971, 75, 895.
- [32] J.H.Lunsford and J.P.Jayne, *J. Chem. Phys.*, 1966, 44, 1492.
- [33] C.Naccache, Y.Ben Taarit and M.Boudart, *C. S. Symp. Ser. No 40, Molecular Sieves II*, Chemical Society, London, 1977, 156.
- [34] P.Moens, F.Callens, P.Matthys, F.Maes, R.Verbeeck and D.Naessens, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1991, 87, 3137.

Transition-metal Ion Dimers formed in CeO₂: an EPR Study

Edmond Abi-Aad, Abdelrhani Bennani and Jean-Pierre Bonnelle

Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène, URA CNRS 402, Université des Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Antoine Aboukais*

Laboratoire de Catalyse et Environnement, Université du Littoral, 17 Avenue Blériot, 62100 Calais Cedex, France and URA CNRS 402

MeCeO oxides (Me = Cu²⁺, Mn²⁺, V⁴⁺, Mo⁵⁺), with an atomic ratio Me/Ce = 0.1, have been prepared by impregnation of ceria (CeO₂) with the corresponding Me salt. Subsequently, the solids were oxidized or reduced at given temperatures. An EPR study evidenced the presence of dimers in the solids. A fine structure was obtained for CuCeO and MoCeO oxides. The signal at half magnetic field intensity ($\Delta m_s = \pm 2$), characteristic of dimers, was present in all the MeCeO oxides with a hyperfine structure for Cu²⁺, Mn²⁺ or V⁴⁺ ions. From the relative intensity of the half-field and the normal-field signals characterizing the dimer spectrum, the distance between the Me ions has been calculated. For CuCeO and MoCeO oxides, monomer ions have been evidenced as precursors of the dimers. The dimer spectrum of Mo⁵⁺ ions has been only observed at 77 K and not at room temperature. In all cases, the dimers are located in oxygen vacancies near Ce³⁺ ions, present in the solid before the introduction of transition-metal ions.

Ceria has the fluorite, CaF₂, structure, space group *Fm3m*, with eight-coordinate cations and four-coordinate anions. When calcined at high temperatures under air or oxygen and doped with other cations, ceria exhibits a large deviation from its CeO₂ stoichiometric composition.¹⁻⁴ Oxygen vacancies are created in the solid. Such vacancies are mobile and form the dominant point defect involved in transport behaviour; oxygen diffusion is fast, whereas cation diffusion is slow.

It has been demonstrated recently⁵ that when Ce(OH)₃, freshly prepared by precipitation from cerium(III) nitrate and NaOH, is calcined under air at high temperature (1073 K), CeO₂ is mainly formed but a small amount of Ce₂O₃ remains stable in the bulk of the solid. Moreover, after calcination, O₂⁻ species, bound to Ce⁴⁺ ions, are detected in the solid.

In addition, it has been shown^{6,7} that when Cu²⁺ ions are introduced into solid CeO₂ by a coprecipitation method and calcined under air at high temperature (1073 K), dimers of the cations are formed on unknown sites and Ce³⁺ and O₂⁻ ions are not produced.

In order to investigate the nature of the sites and the mechanism of dimer formation in CeO₂, other cations such as Mo⁵⁺, V⁴⁺ and Mn²⁺ are introduced into the solid following the same procedure as described for Cu²⁺ ions. The product was studied by EPR.

Theory

EPR is widely used to give information on the nature and the environment of paramagnetic species having one or more unpaired electrons, either in the bulk or on the surface of various solids. In some cases, EPR spectra are complex to analyse, particularly for transition-metal ions possessing more than one unpaired electron or for dimers or trimers of paramagnetic ions. Indeed, in such spectra, a fine structure exists and the system splits into more than one state. Apart from the Zeeman effect, an EPR spectrum is interpreted by taking into account isotropic exchange interaction, anisotropic exchange interaction and dipole-dipole interaction between the unpaired electrons.

In the case of dimers formed by two ions each possessing an unpaired electron, the system splits into two states: a triplet state (*S* = 1) and a singlet state (*S* = 0). Only the triplet

state is paramagnetic. Dependent upon the nature of the species forming the dimers, the energetic level of the triplet state can be higher or lower than that of the singlet state. The fine structure arising from the triplet state is characterized, in the normal magnetic field domain, by two signals obtained from $\Delta m_s = \pm 1$ and, in the half magnetic field, by one signal produced by forbidden transitions ($\Delta m_s = \pm 2$). In general, it has been demonstrated⁸ that the form of the dimer spectrum is closely related to the distance between the two ions forming the dimer and to the magnitude of the dipolar interaction between them. For a given interion distance, the spectrum shifts to a low field when the dipolar interaction increases and, in certain cases, the half-field signal disappears.

From the relative intensity between the signal observed at $\Delta m_s = \pm 2$ and that obtained at $\Delta m_s = \pm 1$, the interion distance in the pair can be calculated from:⁹

$$\frac{I(\Delta m_s = 2)}{I(\Delta m_s = 1)} = \frac{A}{r^6} \quad (1)$$

where *A*, depending on the nature of the ions, can be calculated from $\Delta g = |g_{\parallel} - g_{\perp}|$ and the measuring microwave frequency from:¹⁰

$$A = [19.5 + 10.9\Delta g][9.1/\nu]^2 \quad (2)$$

When fine structure is manifested in the EPR dimer spectrum, the interion distance can be calculated directly from the measured zero-field splitting by using a simplified equation:⁹

$$D = D_{\text{dip}} = 3g_{\text{iso}}\beta/2r^3 = 1.39 \times 10^{-4}(g_{\text{iso}}/r^3) \quad (3)$$

where *D* is in G and *r* is in Å. This latter equation is only applied when the zero-field splitting, *D*, is equal to the dipole-dipole interaction, *D*_{dip}.

D can be determined from the EPR spectrum when fine structure is observed. Indeed, the separation of the two perpendicular components or of the two parallel components is given by the following equations:

$$d_{\perp} = D/g_{\perp}\beta \quad \text{and} \quad d_{\parallel} = 2D/g_{\parallel}\beta \quad (4)$$

The isotropic exchange interaction constant, *J*, can be calculated by studying the variation of the dimeric spectrum intensity with temperature. The population of the triplet state will be governed by the Boltzmann distribution and the Curie

law following the equation:

$$\frac{3}{\tau} \exp(-J/kT) \quad (5)$$

where k is the Boltzmann constant. Note that, in the case of dimers, the singlet state becomes fundamental when the intensity of the dimer spectrum increases with temperature and the triplet state becomes fundamental when the intensity decreases.

J can be determined from the following equation:

$$D_{ex} = -\frac{1}{8}J\left[\frac{1}{4}(g_{\parallel} - 2)^2 - (g_{\perp} - 2)^2\right] \quad (6)$$

where $D_{ex} = D - D_{dip}$ (D_{ex} is the pseudo-dipolar interaction).

For ions possessing more than one unpaired electron, the system splits into two or more states. The number of states depends on the number of electrons. For example, the Mn^{2+} ions, characterized by a high spin level (having five unpaired electrons), possess a sextet state ($2S + 1 = 6$) whereas those characterized by a low spin level (one unpaired electron) have a doublet state ($2S + 1 = 2$). The sextet state is generally identified by the presence of signals, with their hyperfine structure, in the normal ($g = 2$) and low ($g = 4.3$ and $g = 9.4$) magnetic fields. In addition, in the domain of normal-field signal nuclear forbidden lines ($\Delta m_I = \pm 1$) can appear when the zero-field splitting is different from zero, dependent on the magnitude of D relative to the electronic Zeeman term. The deviation of the electric field in the crystal from spherical symmetry in S state ions is reflected by this parameter. Indeed, the relative intensity, I_R , for the transitions:

$$|m_s, m_I\rangle |m_s - 1, m_I\rangle \quad (\text{allowed})$$

and

$$|m_s, m_I - 1\rangle |m_s - 1, m_I\rangle \quad (\text{forbidden})$$

where m_s and m_I are the electronic and nuclear magnetic quantum numbers, respectively, can be expressed as follows:¹¹

$$I_R = \frac{I(\Delta m_I = \pm 1)}{I(\Delta m_I = 0)} = \left(\frac{3D \sin 2\theta}{4g\beta H_0}\right)^2 \left[1 + \frac{S(S+1)}{3m_s(m_s-1)}\right]^2 [I(I+1) - m_I^2 + m_I] \quad (7)$$

where S and I are the total electronic and nuclear spins, respectively; H_0 is the magnetic field corresponding to the transition between spin levels; $I(\Delta m_I = \pm 1)$ and $I(\Delta m_I = 0)$ represent the surfaces of the forbidden lines and the six lines due to allowed transitions, respectively; θ is the angle between the magnetic field and the axis of the crystal studied. As the value of θ varies between 0 and $\pi/2$ in a powder spectrum, it can be approximated by the replacement of $\sin^2 2\theta$ with $8/15$.

Furthermore, the formula of Bleany and Rubins,¹² which had been used for the study of the EPR lineshape in polycrystalline samples,¹³ can also be employed to calculate D :

$$\Delta H = \left(\frac{2D^2}{H_i}\right) \left\{1 + \left(\frac{16}{H_i}\right) \frac{(H_i - 8Am_I)^2}{(9H_i - 64Am_I)}\right\} \quad (8)$$

where ΔH is the average width of lines corresponding to allowed transitions, H_i is the H_{iso} of the normal signal and A is the splitting constant of the spectrum.

Experimental

Ceria was prepared by precipitation of cerium hydroxide with concentrated NaOH solution from cerium(III) nitrate hexahydrate, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ followed by calcination under a flow of dried air at 1073 K for 6 h.

By impregnation of ceria (CeO_2) with suitable concentrations of aqueous solutions of copper nitrate, vanadyl oxalate, ammonium molybdate and manganese nitrate, catalysts of copper, vanadium, molybdenum and manganese supported on CeO_2 were prepared with an atomic ratio $Me/Ce = 0.1$.

Samples of $MeCe$ oxides were placed in a microflow reactor, heated at a given temperature under an oxidizing flow (air) or a reducing flow (H_2 or nitrogen). The microflow reactor was assembled with an EPR quartz tube into which the catalyst could be transferred under the same atmosphere. In some experiments, the reduced catalyst was reoxidized in flowing air at a given temperature.

EPR spectra were recorded with a Varian E9 spectrometer operating in the X band (9.3 GHz) and using 100 kHz modulation. All spectra were recorded at room temperature and 77 K at a microwave power sufficiently small to avoid saturation effects. The g values were measured relative to 'strong pitch' ($g = 2.0028$).

Results and Discussion

CeO_2

EPR spectra of CeO_2 have been studied previously.⁵ Fig. 1 shows the spectrum recorded at 77 K for cerium hydroxide calcined under dry air at 673 K. Two different signals, D and A, have been assigned to Ce^{3+} ions during the calcination. The D signal ($g_{\perp} = 1.967$; $g_{\parallel} = 1.940$) has been attributed to

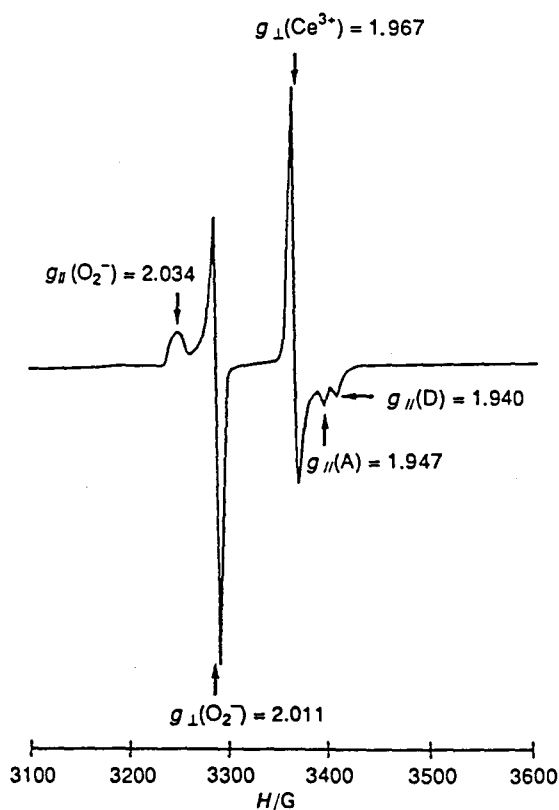


Fig. 1 EPR spectrum, recorded at 77 K, of cerium hydroxide calcined under a flow of dried air at 673 K

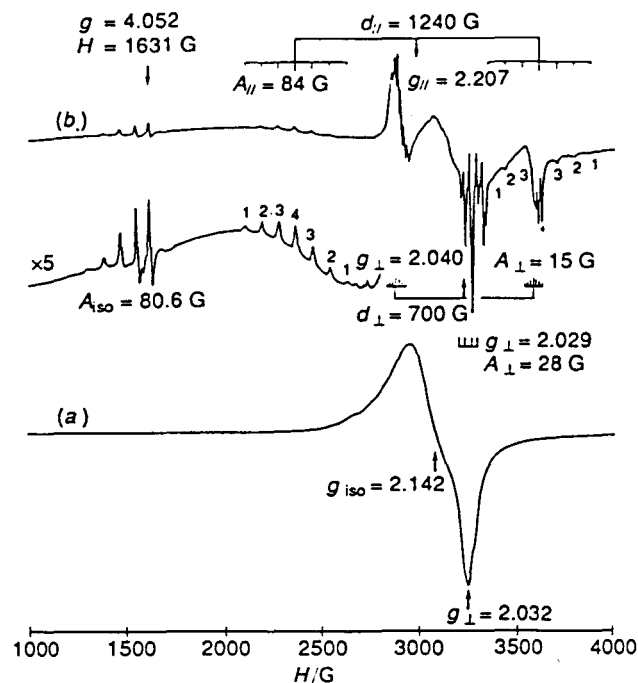


Fig. 2 EPR spectra, recorded at 77 K, of CuCeO_2 ($\text{Cu/Ce} = 0.1$): (a) untreated sample; (b) calcined under a flow of dried air at 1073 K

$\text{Ce}(\text{OH})_3$ species with easily removable ligands and the A signal ($g_{\perp} = 1.967$; $g_{\parallel} = 1.947$) to Ce_2O_3 stabilized by some lattice defects. The intensity of the D signal decreases with the calcination temperature whereas that of the A signal

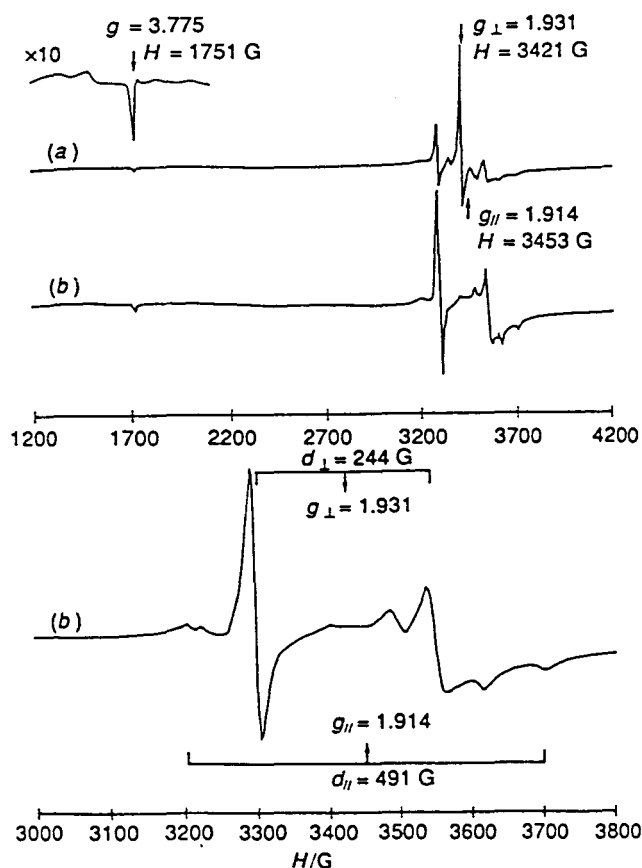


Fig. 3 EPR spectra, recorded at 77 K, of MoCeO_2 ($\text{Mo/Ce} = 0.1$): (a) heated under a flow of nitrogen at 1073 K, (b) reoxidized under air at room temperature

increases. In addition to the signals A and D, a signal characterized by $g_{\parallel} = 2.034$ and $g_{\perp} = 2.011$ appears with increase in calcination temperature. The parameters of this latter signal are characteristic of O_2^- species.^{1,14,15} The intensity of this latter signal reaches two maxima at 673 and 873 K and drastically decreases at high temperatures (1073 K). It has been demonstrated¹ that the appearance of large signals of O_2^- indicates the availability of an important number of electrons, probably arising from Ce^{3+} ions in lattice positions, capable of being transferred to O_2 molecules and that the O_2^- species are located on surface Ce^{4+} ions with both oxygen nuclei equidistant from the surface.¹⁵

The EPR spectra of the untreated samples show a decrease in intensity and then disappearance of the Ce^{3+} and O_2^- signals when copper(II) and other metal ions are introduced into the solid as described above. The signals disappear totally for copper concentrations higher than $\text{Cu/Ce} = 0.05$ and if a higher calcination temperature is used then they disappear for lower copper concentrations.

CuCeO_2

The EPR spectrum obtained for the untreated CuCeO_2 sample [Fig. 2(a)] consists of the superimposition of two signals: the first, with poorly resolved hyperfine structure ($g_{\perp} = 2.032$), is characteristic of Cu^{2+} ions with an axial symmetry¹⁶ and the other is isotropic, centred at $g_{\text{iso}} = 2.142$ with peak-to-peak width of ca. 200 G and can be assigned to clusters of copper(II) ions.¹⁷ No trace of Ce^{3+} and O_2^- signals were detected.

Fig. 2(b) shows the EPR spectrum of CuCeO_2 after calcination of the solid at 1073 K. The spectrum is similar to that obtained for CuCeO_2 with $\text{Cu/Ce} = 0.01$ ^{6,7} and does not change when the impregnated copper concentration is varied. As has already been described, the spectrum consists of two peaks separated by ca. 700 G on each side of a complex central signal composed of several narrow lines and centred at $g \approx 2$. The central signal, formed by sets of four narrow lines (parallel and perpendicular components) consists of one signal and not two, as obtained for the ratio $\text{Cu/Ce} = 0.01$. This signal, characterized by $g_{\parallel} = 2.237$, $g_{\perp} = 2.029$, ($g_{\text{iso}} = 2.098$), $A_{\parallel} = 170$ G and $A_{\perp} = 28$ G ($A_{\text{iso}} = 75.3$ G) is due to the presence of isolated Cu^{2+} ions in ceria. The high resolution of the two peaks and the presence of resolved six line and five line groups on the low-field side of the lowest of these peaks and near the strong high field, respectively can be due to the presence in ceria of copper(II) ion pairs. Indeed, the seven components, with relative intensities 1 : 2 : 3 : 4 : 3 : 2 : 1, of the hyperfine structure with two identical nuclei of spin 3/2 clearly visible for $g_{\parallel} = 2.207$, $g_{\perp} = 2.040$, ($g_{\text{iso}} = 2.096$), $A_{\parallel} = 84$ G and $A_{\perp} = 15$ G ($A_{\text{iso}} = 38$ G) and the weak signal observed at just half the normal magnetic field intensity are characteristic of the existence of copper(II) ion pairs. The weak signal corresponds to the forbidden transition ($\Delta m_s = \pm 2$), whereas the signal observed at the normal magnetic field corresponds to the allowed transition ($\Delta m_s = \pm 1$). Since the spectra corresponding to Cu^{2+} ion monomers and dimers have approximately the same g tensor values and the A tensor values of the dimeric spectrum are half those corresponding to monomeric ions, this indicates that the monomeric Cu^{2+} ions are the precursors of dimers and have the same environment.

The high resolution of the half-field signal has also been observed. The centre of the hyperfine lines has a g value of 4.052 and a splitting constant of 80.6 G. This latter value is close to the A_{iso} (75.3 G) of the Cu^{2+} ion monomers.

From eqn. (1) the interion distance between the two Cu^{2+} ions forming the dimer has been estimated to be 3.4 Å and

from the variation of the dimer intensity with the recording temperature of the EPR spectrum [eqn. (5)], the values: $J = 52 \text{ cm}^{-1}$, $D = 0.066 \text{ cm}^{-1}$ have been found.

MoCeO₂

The EPR spectrum of untreated MoCeO₂ is characterized by the presence of the Ce³⁺ signal already obtained in CeO₂. This signal disappears when the solid is heated under a flow of nitrogen (1073 K) and a new spectrum appears [Fig. 3(a)]. The spectrum consists of a doublet separated by *ca.* 244 G and situated on each side of a central signal centred at $g \approx 1.93$. At low magnetic field ($g = 3.775$), a weak signal intensity is also observed. The presence of this latter signal and the doublet (fine structure) are characteristic of the existence of Mo⁵⁺ ion pairs in the solid. The weak signal corresponds to the forbidden transition ($\Delta m_s = \pm 2$) whereas, the doublet observed at the normal magnetic field corresponds to the allowed transitions ($\Delta m_s = \pm 1$).

The axial symmetry signal observed at $g_{\perp} = 1.931$ and $g_{\parallel} = 1.914$ is characteristic of a d¹-like ion and can be assigned to Mo⁵⁺ ion monomers. Similar spectra were obtained in matrices containing such species.¹⁸⁻²¹ The EPR spectrum is observed only at 77 K and not at room temperature. Kazanskiy and co-workers²¹ have attributed the absence of the EPR spectrum at room temperature to Mo⁵⁺ ions in tetrahedral coordination since the spin-lattice relaxation is short at this temperature. However, Martini²⁰ has suggested that the tetrahedral sites of Mo⁵⁺ ions are not observable in EPR even at 77 K and Che and co-workers¹⁸⁻¹⁹ have suggested that a strong distortion of such sites can be observed in EPR. Therefore, it is normal to assume that the Mo⁵⁺ ions in CeO₂ possess tetrahedral symmetry or strongly distorted octahedral symmetry with one or two oxygen vacancies.

Reoxidation of the reduced MoCe oxide samples, at room temperature under air, lead to complete disappearance of the monomer signal and reduction of the dimer signal intensity [Fig. 3(b)]. It seems, then, that the isolate Mo⁵⁺ ions are more accessible to oxidation than the Mo⁵⁺ ion pairs. From Fig. 3(b), the values of $g_{\parallel} = 1.914$ and $g_{\perp} = 1.931$ of the dimer signal were determined by measuring the magnetic field at the centre of the two perpendicular and parallel components, respectively. These values are identical to those obtained in the monomer signal. Consequently, monomers and dimers of Mo⁵⁺ ions are located in the same type of environment and, moreover, the monomers are the precursors of the dimers.

In addition, from eqn. (1), the interion distance between two Mo⁵⁺ has been calculated to be 3.15 Å. This value is close to that obtained for copper dimers. The zero-field splitting, $D = 0.0225 \text{ cm}^{-1}$, has been measured from the fine structure of the spectrum. Since the EPR signals of Mo⁵⁺ monomers and dimers were not observed at room temperature, determination of the J value from eqn. (5) was impossible. However, from eqn. (3) and (6) the D_{dip} , D_{ex} and J have been calculated to be -0.0772 , 0.0997 and 274.7 cm^{-1} , respectively.

VCeO₂

As in the case of MoCeO₂, a freshly prepared VCeO₂ sample shows only one signal characteristic of Ce³⁺ ions similar to that obtained for CeO₂. After calcination of the solid at 1073 K under a flow of nitrogen, the EPR spectrum consists of a broad signal ($\Delta H = 1200 \text{ G}$) superposed on a second weak signal with a poorly resolved complex hyperfine structure. When the solid is then reduced, under a flow of hydrogen at

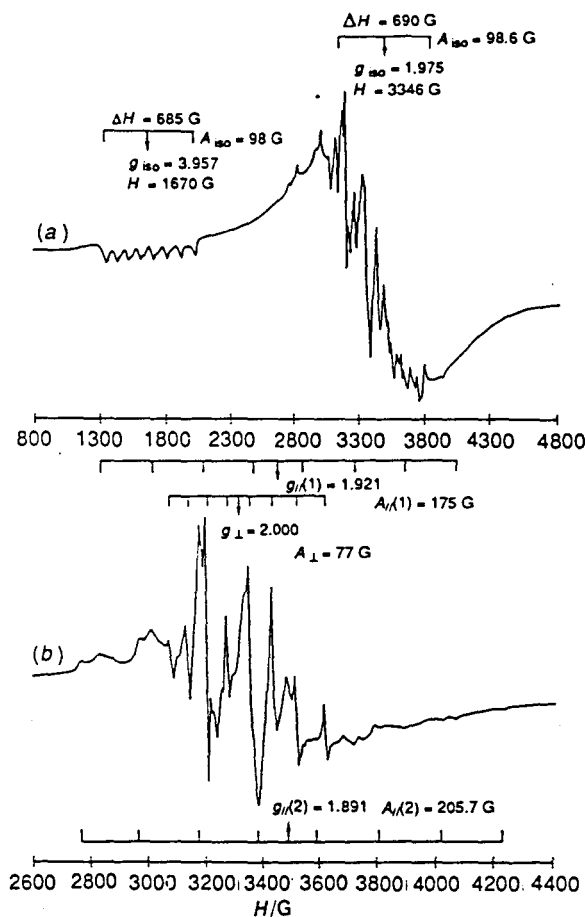


Fig. 4 EPR spectra, recorded at 77 K, of VCeO₂ (V/Ce = 0.1) heated under a flow of nitrogen at 1073 K and reduced under a flow of hydrogen at 773 K for (a) 1 h and (b) 6 h

773 K, the width of the broad signal decreases ($\Delta H = 690 \text{ G}$) and the hyperfine structured signal becomes more intense and well resolved with time (Fig. 4). This hyperfine structure derives from the interaction of free electrons of V⁴⁺ ions (3d¹) with the magnetic nuclear moment of ⁵¹V ($I = 7/2$), giving rise to an eight-fold hyperfine splitting of all anisotropic components. Indeed, similar signals of V⁴⁺ species in different matrices²²⁻²⁴ have already been obtained. The broad signal is due to the presence of V⁴⁺ ions in the solid clusters, where the dipolar interaction is significant. The decrease in the width and the intensity is due to a dispersion of V⁴⁺ clusters in the form of isolated species. Two different sites of V⁴⁺ ions have been identified: the first is characterized by $g_{\parallel}(1) = 1.921$, $g_{\perp} = 2.000$ ($g_{\text{iso}} = 1.974$), $A_{\parallel}(1) = 175 \text{ G}$ and $A_{\perp} = 77 \text{ G}$ ($A_{\text{iso}} = 109.7 \text{ G}$) and the other by $g_{\parallel}(2) = 1.891$, $g_{\perp} = 2.000$ ($g_{\text{iso}} = 1.964$), $A_{\parallel}(2) = 205.7 \text{ G}$ and $A_{\perp} = 77 \text{ G}$ ($A_{\text{iso}} = 119.9 \text{ G}$). The EPR parameters are characteristic of V⁴⁺ ions in octahedral symmetry strongly distorted and surrounded by one or more oxygen vacancies.^{25,26} Moreover, in the half-field intensity of the spectrum, a well resolved hyperfine structure signal was obtained at $g = 3.957$ with a splitting constant, $A_{\text{iso}} = 98 \text{ G}$. This signal becomes more intense and well resolved when the solid is reduced further. The presence of the half-field signal with A_{iso} similar to that obtained in the normal magnetic field is characteristic of V⁴⁺ ion dimers in VCeO₂.

From eqn. (1), the distance between the two V⁴⁺ ions has been found to be 3.7 Å. This value is close to that obtained for Cu²⁺ ion dimers (3.4 Å). The small difference may be due to the difference in the ionic radii of V⁴⁺ and Cu²⁺, 0.63 and

0.72 Å, respectively. It is then obvious to deduce that the vanadium ions locate in CeO_2 in identical sites to those found for copper and molybdenum ions.

In addition, from eqn. (5), the value of $J = 13.69 \text{ cm}^{-1}$ was determined. Since the ratio of the half-field signal intensities obtained at 77 and 293 K ($I_R = 0.32$) is larger than the theoretical value obtained using the Curie law alone ($I_R = 0.2627$), then the singlet-state level is the fundamental state of the vanadium dimers.

The absence of fine structure in the VCeO_2 spectrum and the fifteen lines arising from the coupling between the two V^{4+} ions and their nuclear spins $I = 7/2$ which exist in the parallel and perpendicular components of normal and half magnetic signals can be due either to some physical parameters such as the zero-field splitting, the exchange coupling constant, the dipolar interaction and the interion distance, which can disturb the formation of this structure, or to the formation of a dimer formed by one V^{4+} ion and one paramagnetic species such as Ce^{3+} . The first hypothesis seems to be the more probable. Indeed, in several samples²⁷⁻³⁰ containing dimers, the fine structure was absent from the spectrum and the half-field signal is the image of the normal magnetic field signal or is represented by a simple isotropic signal. Chao and Lunsford²⁷ have suggested two types of dimers: the first gives fine and hyperfine structures at normal and half-field signals and the other gives isotropic signals at normal and half-field. Iwazumi and co-workers²⁸ have supposed that the shape and the length of the bridge joining the two ions that form the dimer are responsible for the shape of the EPR spectrum.

When the vanadium content increases ($\text{V}/\text{Ce} = 0.5$), the signal at half magnetic field is not observed and the hyperfine structure of the normal-field signal disappears. Only, an isotropic signal centred at $g = 1.96$ is observed.

MnCeO₂ Samples

Fig. 5(a) shows the EPR spectrum obtained from the untreated MnCeO_2 sample. The spectrum consists of a broad signal with a peak to peak distance of ca. 590 G with $g_{\text{iso}} = 2.006$ superimposed on a weak-intensity signal with a hyperfine structure of six lines centred at the same value of g . When the solid is calcined under a flow of dried air at 1073 K, the intensity of the broad signal decreases, whereas that of the hyperfine-structured signal increases and becomes more resolved ($A_{\text{iso}} = 94 \text{ G}$) [Fig. 5(b)]. Similar spectra have already been obtained in different matrices³¹⁻³⁵ and assigned to Mn^{2+} ions located in sites with distorted octahedral symmetry. The presence in the half-field domain of a weak signal with six-fold hyperfine splitting ($g_{\text{iso}} = 4.055$; $A_{\text{iso}} = 94 \text{ G}$) can result from a fine structure arising from the existence in the solid of Mn^{2+} dimers or from the sextet state resulting from the coupling of five electrons of Mn^{2+} ($S = 5/2$). Indeed, five nuclear forbidden lines, $\Delta m_I = \pm 1$, are detected in the spectrum and their intensities are relatively weak compared with those of the normal magnetic field signal ($\Delta m_I = 0$). It is already known¹¹ that the forbidden lines appear only when D is not equal to zero and their intensities are proportional to this parameter. From eqn. (7) and (8) the value of D has been calculated to be 0.011 cm^{-1} and from eqn. (3) and (6) the J value was found to be $3.3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$. The large value of J explains why the intensity of the spectrum follows the Curie law without taking into account the Boltzmann distribution. In addition, it has been demonstrated³³ that for a spectrum arising from the sextet state, signals at $g \approx 2, 4.3$ and 9.3 are observed whereas, in our case the signal at $g \approx 9.3$ was not obtained. Consequently, it is difficult to confirm if the spec-

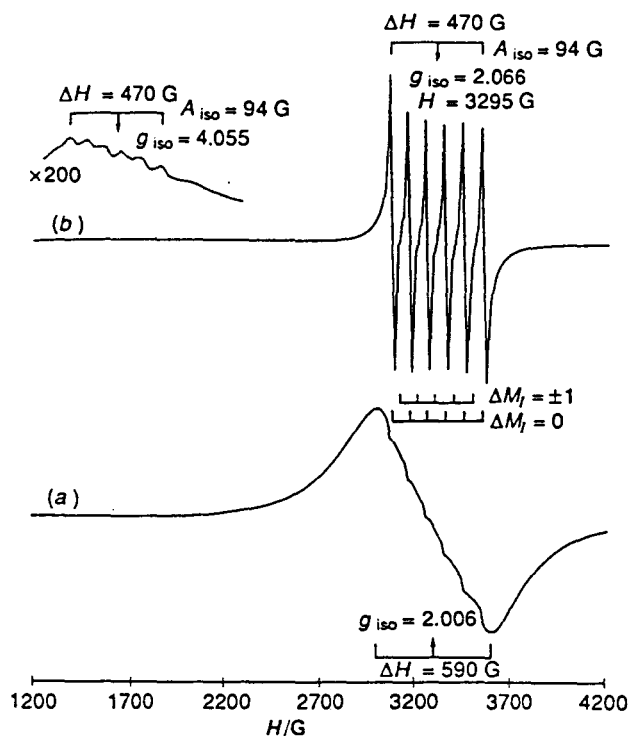


Fig. 5 EPR spectra, recorded at 77 K, of MnCeO_2 ($\text{Mn}/\text{Ce} = 0.1$): (a) untreated sample; (b) calcined under a flow of dried air at 1073 K

trum of Mn^{2+} ions corresponds to Mn^{2+} dimer or to a sextet state of such ions.

Conclusion

CeO_2 is a good support for giving fine structure for paramagnetic transition metal ions. This structure can be obtained by coupling either between two electrons arising from two ions each with a single electron or between two or more electrons from one ion. The formation of dimers can arise from the presence of O_2^- and Ce^{3+} ions in the solid before the introduction of the transition metals. Indeed, the detection of Ce^{3+} in CeO_2 calcined at 1073 K under a flow of dried air was unexpected. Its disappearance with O_2^- ions when the transition metals are introduced into the solid seems to confirm the location of two ions near Ce^{3+} bridged by oxygens of O_2^- as in the mechanism illustrated in Fig. 6. Since Cu^{2+} , V^{4+} and Mo^{5+} ions each possess an unpaired electron, the dimers formed are located in identical sites in

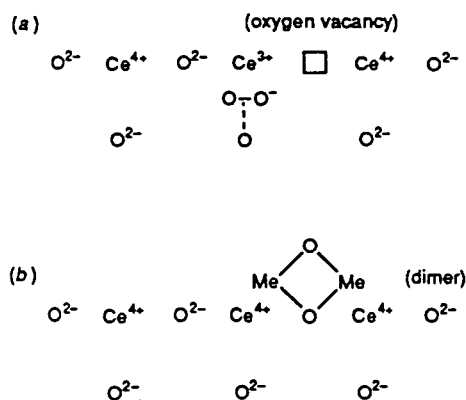


Fig. 6 Schemes representing the formation of (a) O_2^- and Ce^{3+} in CeO_2 in the absence of transition-metal ions and (b) transition-metal ion dimers after impregnation

CeO₂, which lead to similar interion distances for the dimers. In all cases, the singlet state is the fundamental level of the dimer. The values of *J* and *D* change with the nature of the transition-metal ions. In the case of Mn²⁺ ions, the fine structure arising from the coupling of electrons can be due either to the formation of dimers or to coupling between the five unpaired electrons of the Mn²⁺ ion.

References

- J. L. G. Fierro, J. Soria, J. Sanz and M. J. Rojo, *Solid State Chem.*, 1987, **66**, 154.
- P. G. Harrison, D. A. Creaser, B. A. Wolfendale, K. C. Waugh, M. A. Morris and W. C. Mackrodt, in *Catalysis Surface Characterisation*, ed. T. J. Dines *et al.*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1992, p. 76.
- K. Otsuka, M. Hatano and A. Morikawa, *J. Catal.*, 1983, **79**, 493.
- R. Körner, N. Ricken, N. Nölting and I. Riess, *J. Solid State Chem.*, 1989, **78**, 136.
- E. Abi-Aad, R. Bechara, J. Grimblot and A. Aboukaïs, *Chem. Mater.*, 1993, **5**, 793.
- A. Aboukaïs, A. Bennani, C. F. Aïssi, G. Wrobel, M. Guelton and J. C. Vedrine, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1992, **88**, 615.
- A. Aboukaïs, A. Bennani, C. F. Aïssi, G. Wrobel and M. Guelton, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1992, **88**, 1321.
- T. D. Smith and J. R. Pilbrow, *Coord. Chem. Rev.*, 1974, **13**, 173.
- S. S. Eaton, K. M. More, B. M. Sawant and G. R. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 6560; S. S. Eaton, G. R. Eaton and C. K. Chang, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 3177.
- R. E. Coffman and A. Pezeshk, *J. Magn. Reson.*, 1986, **70**, 21.
- H. Abragam and B. Bleaney, *Résonance Paramagnétique Electronique des Ions de Transition*, Presse Universitaires de France, Paris, 1971, p. 194–213.
- B. Bleaney and R. S. Rubins, *Proc. Phys. Soc.*, 1961, **77**, 103.
- V. Beltran-Lopez and J. Castro-Tello, *J. Magn. Reson.*, 1980, **39**, 437.
- M. Che, J. F. J. Kibblewhite and A. J. Tench, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1973, **69**, 857; M. Che and A. J. Tench, *Adv. Catal.*, 1983, **32**, 1.
- X. Zhang and K. J. Klabunde, *Inorg. Chem.*, 1992, **31**, 1706.
- M. Akimoto, K. Shima, H. Ikeda and E. Echigoya, *J. Catal.*, 1984, **86**, 173; G. Scholz, R. Lück, R. Stöber, H. J. Lunk and F. Ritschi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1991, **87**, 717.
- S. Fujiwara, S. Katsumata and T. Sèki, *J. Phys. Chem.*, 1967, **71**, 115.
- A. R. Gonzalez-Elipe, C. Louis and M. Che, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1982, **78**, 1297.
- M. Che, J. McAtteer and A. J. Tench, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1978, **74**, 2378; P. Meriaudeau, B. Clerjaud and M. Che, *J. Phys. Chem.*, 1983, **87**, 3872.
- J. Martini, *J. Magn. Reson.*, 1974, **15**, 262.
- B. N. Shelimov, A. N. Pershin and V. B. Kazanskii, *J. Catal.*, 1980, **64**, 426.
- G. Centi, S. Parathoner, F. Trifiro, A. Aboukaïs, C. F. Aïssi and M. Guelton, *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 2617.
- F. Cavani, G. Centi, E. Foresti, F. Trifiro and G. Busca, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1988, **84**, 237.
- M. Che, B. Canosa and A. R. Gonzalez-Elipe, *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**, 618.
- H. B. Gray, *Inorg. Chem.*, 1962, **1**, 111; M. Narayama, C. S. Nasami and L. Evans, *J. Catal.*, 1983, **79**, 237.
- A. Davidson and M. Che, *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 9909.
- C. C. Chao and J. H. Lunsford, *J. Chem. Phys.*, 1972, **57**, 2890.
- S. Kawata, H. Yokoi and M. Iwaizumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 1990, **63**, 3414.
- M. Valko, M. Melnik, H. Morris, R. F. Bilton and P. Pelikan, *Chem. Phys. Lett.*, 1991, **183**, 372.
- E. Crusson-Blouet, A. Aboukaïs, C. F. Aïssi and M. Guelton, *Chem. Mater.*, 1992, **4**, 1129.
- S. I. Chan, B. M. Fung and H. Lutje, *J. Chem. Phys.*, 1967, **47**, 2121.
- F. W. Breivagel and V. Sarkissian, *J. Chem. Phys.*, 1968, **48**, 2442.
- J. W. H. Schreurs, *J. Chem. Phys.*, 1978, **69**, 1978.
- O. J. Rubio, P. Munoz, O. J. Boldu, Y. Chen and M. M. Abraham, *J. Chem. Phys.*, 1979, **70**, 633.
- J. Lech, A. Slezak and I. Bojko, *Phys. Status Solidii*, 1979, **54**, 735; 1984, **126**, 371.

Paper 4/042061; Received 11th July 1994

