

50376
1990
25

N° d'ordre : 1681

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN SPECTROCHIMIE

par

Edmond ABI AAD

"Préparations, caractérisations et aspects catalytiques d'oxydes ternaires à base de cuivre, aluminium et cérium"

Soutenue le 19 janvier 1996 devant la commission d'examen

Membres du Jury :	J.P. BONNELLE	Président
	M. BLANCHARD	Rapporteur
	J.C. CONESA	Rapporteur
	J.C. VEDRINE	Examinateur
	R. HUBAUT	Examinateur
	A. ABOUKAÏS	Examinateur



A mon père, ma mère

mon frère,

et mes sœurs

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 ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur J.P. BONNELLE, pour m'avoir permis d'effectuer ce travail de recherches dans les meilleurs conditions au sein de son laboratoire, et pour avoir accepté de présider ce jury de thèse.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à Monsieur A. ABOUKAÏS, Professeur à l'Université du Littoral, qui a dirigé cette thèse avec beaucoup de dévouement. Il a été pour moi un soutien irremplaçable autant sur le plan scientifique que sur le plan moral tout en m'accordant beaucoup de liberté dans l'orientation de mes recherches.

Mes remerciements vont tout particulièrement à Monsieur R. HUBAUT, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, pour la compétence et la rigueur avec lesquelles il a co-dirigé ce travail et pour sa disponibilité et ses conseils concernant le test catalytique.

Monsieur M. BLANCHARD, Professeur à l'Université de Poitiers et Monsieur J.C. CONESA, Professeur à l'ICP de Madrid (Espagne) ont bien voulu examiner de façon approfondie ce travail et participer au jury de cette thèse. Je tiens à leur présenter, à cette occasion, mes remerciements les plus respectueux.

Je suis très honoré de la présence, dans ce jury, de Monsieur J.C. VEDRINE, Directeur de Recherches à l'IRC (Lyon). Je le remercie vivement pour avoir accepté de porter un jugement sur ce travail.

Je témoigne ma reconnaissance et mon amitié à Messieurs M. GUELTON et F.C. AÏSSI, Professeur et Maître de Conférences à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, pour leurs conseils et leurs encouragements.

Pour l'aide concernant la réalisation et l'interprétation des mesures SPX, mes remerciements vont à Messieurs J. GRIMBLOT et A. RIVES, Professeur et Maître de Conférences à l'Université des Sciences et Technologies de Lille ainsi qu'à Monsieur L. GENGEMBRE, Ingénieur de Recherche CNRS, qui sont intervenus pleinement et en toute sympathie.

Mes remerciements vont également à Messieurs M. CLEMENT, D. CLAEYS et P. VAN DER HEYDEN pour la réalisation ou la maintenance mécanique et électrique.

Ce travail n'aurait pas pu être terminé sans la participation matérielle de Mesdames N. BREMARD, M. CHEVALIER et A. POLLET; je les en remercie sincèrement.

Enfin, un grand merci à tous mes camarades du Laboratoire de Lille et à tous les collègues du Laboratoire de Catalyse et Environnement de l'Université du Littoral, pour leur aide et leur soutien moral toujours présents.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : INTRODUCTION A LA SIMULATION DES SPECTRES RPE.....	9
A. LE FACTEUR g.....	10
B. FORME ET LARGEUR DE RAIE.....	15
C. STRUCTURE HYPERFINE.....	17
D. STRUCTURE FINE.....	18
E. SIMULATION DES SPECTRES RPE.....	23
CHAPITRE II : ETUDE DE LA CERINE.....	27
A. PREPARATION ET CARACTERISATION DE LA CERINE.....	28
1. PREPARATION.....	28
2. CARACTERISATION.....	29
a) Thermogravimétrie.....	29
b) Aires Spécifiques.....	31
c) Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X.....	33
d) Résonance Paramagnétique Electronique.....	38
3. CONCLUSION.....	43
B. LES ELEMENTS DE TRANSITION DANS LA CERINE.....	44
1. PREPARATION.....	44
2. CARACTERISATION PAR RPE.....	45
a) 1. Cu/CeO₂.....	45
a) 2. Simulation des spectres RPE de Cu²⁺ :	
monomère et dimère.....	48

b) 1. Mo/CeO ₂	56
b) 2. Simulation des spectres RPE de Mo ⁵⁺ :	
monomère et dimère.....	59
c) V/CeCO ₂	61
d) Mn/CeO ₂	64
3. MODELE DE FORMATION DES DIMERES ET DES	
MONOMERES DANS CeO ₂	66

CHAPITRE III : PREPARATION ET CARACTERISATION

DES OXYDES TERNAIRES CuCeAl.....	75
A. PREPARATION DE Al ₂ O ₃ PAR LA METHODE SOL-GEL.....	76
B. PREPARATION DES CATALYSEURS.....	78
C. CARACTERISATIONS.....	79
1. SURFACES SPECIFIQUES.....	79
2. DIFFRACTION DES RAYONS X.....	84
3. THERMOGRAVIMETRIE.....	84
a) Etat oxyde.....	85
b) Etat réduit.....	89
4. RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE.....	95
a) Etude des catalyseurs non traités.....	95
b) Etude des catalyseurs calcinés à 400°C.....	98
c) Etude des catalyseurs calcinés à 800°C.....	100
d) Etude de 1Cu1Ce10Al en fonction de la température	
de calcination.....	103
e) Etude de l'état réduit des catalyseurs.....	105
f) Intensités des spectres RPE.....	106
1- Etat oxyde.....	106
2- Etat réduit.....	110
3- Après test catalytique.....	111

5. ANALYSES DE SURFACES.....	111
a) Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X.....	112
1- Etat oxyde.....	113
2- Etat réduit.....	119
3- Après test catalytique.....	120
b) Spectroscopie de rétrodiffusion ionique.....	121
D. CONCLUSION.....	123

CHAPITRE IV : TESTS CATALYTIQUES..... 128

A. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES.....	129
1. REACTIVITE DES OLEFINES SUR CATALYSEURS OXYDES.....	129
2. HYDROGENATION.....	131
3. ISOMERISATION.....	132
B. CONDITIONS EXPERIMENTALES.....	136
C. EXPRESSION DES RESULTATS.....	139
1. CONVERSION.....	139
2. ACTIVITE.....	139
a) Activité intrinsèque.....	139
b) Activité spécifique.....	140
c) Activité par atome de cuivre.....	140
D. HYDROTRAITEMENT DES ALCENES.....	141
1. ETUDE DE L'HEX-1-ENE.....	141
a) Rôle des éléments constituant les catalyseurs.....	141
1- Effet sur l'activité.....	142
2- Effet sur la sélectivité.....	144
b) Rôle de la température de calcination.....	147
1- Effet sur l'activité.....	147
2- Effet sur la sélectivité.....	150
2. ETUDE DES HEX-2-ENES ET HEX-3-ENE.....	152
a) Aspects généraux : activité et sélectivité.....	152

b) Rôle de la température de calcination.....	155
1- Effet sur l'activité.....	155
2- Effet sur la sélectivité.....	157
c) Rôle de la concentration en cuivre.....	159
3. ETUDE DES METHYL-PENTENES.....	160
a) Aspects généraux.....	160
b) Rôle de la température de calcination.....	161
c) Rôle de la concentration en cuivre.....	161
E. MECANISME DE REACTION.....	164
CONCLUSIONS GENERALES.....	180

INTRODUCTION GENERALE

A l'échelle industrielle comme dans les laboratoires de recherche, les oxydes constituent un groupe de catalyseurs très important puisqu'ils peuvent posséder des propriétés acido-basiques, oxydo-réductrices ou les deux à la fois (1-5). Ces solides peuvent être des oxydes simples, des oxydes mixtes ou bien des oxydes multicomposés. Ils peuvent également être massiques ou supportés. Cependant, le grand problème qu'affrontent les chercheurs, pour ces oxydes, notamment les mixtes et les supportés, est la détermination précise de la nature et du nombre des sites actifs qui interviennent en catalyse, ainsi que l'influence des environnements dans lesquels ils se trouvent.

Les oxydes de métaux de transition associés à des cations métalliques tels que ceux issus du zinc, de l'aluminium, du chrome, du thorium et du cérium, ont été largement étudiés dans notre laboratoire (6-22). Les propriétés catalytiques de ces systèmes ont été attribuées à des espèces particulières entourées 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 masse, ces propriétés étant liées à la nature du support utilisé et aux prétraitements subis par les précurseurs oxydes.

La cérine est largement utilisée comme support en catalyse (23-25). Outre les deux degrés d'oxydation du cérium (Ce III et Ce IV), elle est connue pour la formation d'oxydes non stœchiométriques CeO_{2-x} une fois chauffée à de hautes températures ou bien traitée sous atmosphère réductrice (26-30). Ce type d'oxyde, déficient en oxygène, conduit à la présence de vacances anioniques et lui permet d'acquérir des propriétés semi-conductrices (30-35). En effet, ces lacunes sont capables de capter et de relâcher facilement l'oxygène. De plus, il a été montré que la cérine réduite incorpore facilement l'hydrogène (36-38). Enfin, d'après YAO et SUMMERS (1, 39), le cérium retarde le frittage de la phase active et améliore la stabilité thermique de l'alumine γ (40).

L'alumine est, elle aussi, un support très utilisé surtout lorsque, grâce à une préparation spécifique (sol-gel), elle présente une grande surface spécifique et des

propriétés texturales intéressantes pour la catalyse (41-45). Par ailleurs, l'ajout d'aluminium à l'oxyde de nickel et de cérium change notablement ses propriétés catalytiques et peut empêcher la réaction d'isomérisation cis-trans de se faire au cours de l'hydrogénation de l'acide oléique dans les futures huiles alimentaires (20).

Enfin, les oxydes à base de cuivre présentent une excellente sélectivité dans la monohydrogénation des diènes conjugués (9, 14). Alors que, les catalyseurs à base de cérine, comme l'oxyde mixte de nickel et de cérium, bien que moins sélectifs sont plus actifs et présentent ce fameux avantage, lié à l'existence de deux degrés d'oxydation pour le cérium (22).

Notre travail concerne l'étude physico-chimique et catalytique de différents oxydes binaires et ternaires rassemblant les éléments cités ci-dessus (cuivre, cérium et aluminium), dans le but d'associer les propriétés décrites pour chacun d'eux, au sein d'un solide unique.

La première partie de notre étude constituée de deux chapitres est particulièrement tournée vers la physico-chimie des oxydes binaires à base de cérium. La seconde se rapportera davantage aux oxydes binaires et ternaires à base d'aluminium.

Dans le premier chapitre, un rappel théorique sur la RPE, plus particulièrement sur les paramètres mis en jeu dans la simulation des spectres, est présenté. Ce rappel est indispensable pour bien comprendre l'étude effectuée dans le second chapitre.

Dans ce deuxième chapitre, les différentes méthodes de préparation de l'oxyde de cérium ainsi que la caractérisation de ces solides par différentes techniques (thermogravimétrie, SPX et RPE) sont exposées. De plus, le comportement d'éléments de transitions (Cu, V, Mo et Mn) imprégnés sur la cérine est suivi par RPE. La simulation est largement utilisée pour interpréter les signaux observés notamment dans le cas du cuivre-cérium. Les résultats catalytiques obtenus sur ce

binaire (Cu-Ce) seront discutés dans la partie suivante en parallèle avec ceux observés sur les ternaires. Un modèle de formation de dimère sur la cérine est proposé.

La seconde partie commence par le troisième chapitre dans lequel sont détaillées les préparations et les caractérisations physico-chimiques des différents oxydes binaires et ternaires à base d'aluminium. Une étude comparative de tous les solides préparés, permet d'avoir une idée sur l'influence et le comportement de chaque élément constituant le solide vis-à-vis de l'ensemble des propriétés de celui-ci.

Dans le quatrième chapitre, l'étude des propriétés catalytiques de ces solides a été entreprise. Nous avons étudié en particulier la compétition entre hydrogénation et isomérisation de l'hex-1-ène, ainsi que l'étude de l'influence de nombreux paramètres comme la température de calcination, la teneur en cuivre, la présence de cérium ou d'aluminium, et celle des effets électroniques et stériques liés aux réactifs. Pour cela des études ont été effectuées avec les hex-2-ènes, hex-3-ène et des pent-1-ènes substitués. Un mécanisme de réaction est proposé pour expliquer les évolutions des activités et des sélectivités en fonction des paramètres cités ci-dessus.

Enfin, une conclusion générale dans laquelle sont exposés les modèles de structure ainsi que les avantages et les inconvénients de ces oxydes binaires et ternaires du point de vue catalytique, terminera ce mémoire.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) H.C. YAO, Y.F. YU YAO, *J. Catal.*, 1984, 86, 254.
- (2) G. RESOFSZKI, G. GATI, I. HALASZ, *Appl. Catal.*, 1985, 19, 241.
- (3) E.V. LUNINA, G.L. MARKARYAN, O.O. PARENAGO, A.V. FIONOU, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1993, 72, 333.
- (4) A. MARTINEZ-ARIAS, J. SORIA, J.C. CONESA, X.L. SEOANE, A. ARCOYA, R. CATALUNA, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1995, 91, 1679.
- (5) W. LIU, M. FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, *J. Catal.*, 1995, 153, 304.
- (6) S. KASZTELAN, J. GRIMBLOT, J.P. BONNELLE, E. PAYEN, H. TOULHOAT, Y. JACQUIN, *Appl. Catal.*, 1983, 7, 91.
- (7) G. WROBEL, A. D'HUYSSER, J.P. BONNELLE, *Nouv. Chim.*, 1984, 8, 291.
- (8) J.B. NAGY, J. HARMEL, A. ABOUKAÏS, M. GUELTON, E.G. DEROUANE, *J. Catal.*, 1984, 88, 73.
- (9) L. JALOWIECKI, M. DAAGE, J.P. BONNELLE, A.M. TCHEN, *Appl. Catal.*, 1985, 16, 27.
- (10) R. HUBAUT, , M. DAAGE, J.P. BONNELLE, *Appl. Catal.*, 1986, 22, 231.
- (11) L. JALOWIECKI, G. WROBEL, M. DAAGE, J.P. BONNELLE, *J. Catal.*, 1987, 107, 375.
- (12) E. PAYEN, S. KASZTELAN, M. HOUARI, J. GRIMBLOT, J.P. BONNELLE, *Catal. Today*, 1988, 4, 23.

- (13) A. LATEF, C.F. AÏSSI, M. GUELTON, *J. Catal.*, 1989, 119, 368.
- (14) R. HUBAUT, M. DAAGE, J.P. BONNELLE, *J. Mol. Catal.*, 1989, 55, 170.
- (15) R. BECHARA, G. WROBEL, C.F. AÏSSI, M. GUELTON, J.P. BONNELLE, A. ABOUKAÏS, *Chem. Mat.*, 1990, 2, 518.
- (16) R. BECHARA, A. D'HUYSSER, C.F. AÏSSI, M. GUELTON, J.P. BONNELLE, A. ABOUKAÏS, *Chem. Mat.*, 1990, 2, 522.
- (17) A. ABOUKAÏS, R. BECHARA, C.F. AÏSSI, M. GUELTON, *Chem. Mat.*, 1991, 3, 557.
- (18) A. ABOUKAÏS, A. BENNANI, C.F. AÏSSI, G. WROBEL, M. GUELTON, J.C. VEDRINE, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1992, 88, 615.
- (19) R. HUBAUT, J.P. BONNELLE, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1992, 47, 73.
- (20) A. ALOUCHE, R. HUBAUT, J.P. BONNELLE, Ph. DAVIES, D. LAMBERT, *Stud. Surf. Sci. and Catal.*, 1993, 78, 235.
- (21) A. ABOUKAÏS, C.F. AÏSSI, M. DOURDIN, D. COURCOT, M. GUELTON, *Catal. Today*, 1994, 20, 87.
- (22) A. KHERBECHE, A. BENHARREFF, R. HUBAUT, *React. Kinet. Catal. Lett.*, sous presse.
- (23) 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, 1982, Vol. 11, p 95.

- (24) K. S. SIM, L. HILAIRE, F. LE NORMAND, R. TOUROUDE, V. PAUL-BONCOUR, A. PERCHERON-GUEGAN, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1991, 87, 1453.
- (25) J. SORIA, J.C. CONESA, A. MARTINEZ-ARIAS, J.M. CORONADO, *Solid State Ionics*, 1993, 63-65, 755.
- (26) J.L. G. FIERRO, J. SORIA, J. SANZ, M.J. ROJO, *J. Solid State Chem.* 1987, 66, 154.
- (27) M. GUENIN, *Ann. Chim. Paris*, 1973, 8, 147.
- (28) K. OTSUKA, M. HATANO, A. MORIKAWA, *J. Catal.*, 1983, 79, 493.
- (29) R. KÖRNER, N. RICKEN, J. NÖLTING, I. RIESS, *J. Solid State Chem.*, 1989, 78, 136.
- (30) 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.; *Royale Society of Chemistry: Cambridge*, 1992, p 76.
- (31) G.J. VAN HANDEL, R.N. BLUMENTHAL, *J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol.*, 1974, 121, 1198.
- (32) H.L. TULLER, A.S. NOWICK, *J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol.*, 1975, 122, 255.
- (33) P. KOFSTAD, dans *Nonstoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides* ; Wiley-Interscience : New York, 1972.
- (34) D.J.M. BEVAN, J. KORDIS, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1964, 26, 1509.

- (35) G. BRAUER, K.A. GINGERICH, U. HOLTZCHMIDT, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1960, 16, 77.
- (36) T. TAKAHASHI, dans *Physics of Electrolytes*, J. HALDIK, Ed.; Academic Press: Orlando, 1972, Vol. 2, p 989.
- (37) K. GOTO, W. PHUSCHKELL, dans *Physics of Electrolytes*, J. HALDIK, Ed.; Academic Press: Orlando, 1972, Vol. 2, p 540.
- (38) G.G. LIBOWITZ, A.J. MAELAND, dans *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Jr. K.A. GSCHNEIDER, L. EYRING, Ed.; North-Holland: Amsterdam, 1979, Vol. 3, p.323.
- (39) J.C. SUMMERS, S.A. AUSEN, *J. Catal.*, 1979, 58, 131.
- (40) E.C. SU, W.G. ROTHSCHILD, *J. Catal.*, 1986, 99, 506.
- (41) A.R. SAINI, B.G. JOHNSON, F.E. MASSOTH, *Appl. Catal.*, 1988, 40, 157.
- (42) C. SERRE, F. GARIN, G. BELOT, G. MAIRE, *J. Catal.*, 1993, 141, 9.
- (43) E. PONTHEU, E. PAYEN, J. GRIMBLLOT, *J. Non-Crystalline Solids*, 1992, 147-148, 598.
- (44) E. ETIENNE, E. PONTHEU, E. PAYEN, J. GRIMBLLOT, *J. Non-Crystalline Solids*, 1992, 147-148, 764.
- (45) L. LEBIHAN, C. MAUCHAUSSE, E. PAYEN, L. DUHAMEL, J. GRIMBLLOT, *J. Sol-Gel Sci. and Technol.*, 1994, 2, 837.

CHAPITRE I : INTRODUCTION A LA SIMULATION DES SPECTRES RPE

La Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) est largement utilisée dans l'étude des environnements d'espèces paramagnétiques ayant un ou plusieurs électrons non appariés. La nature des informations obtenues peut varier de la simple confirmation de la présence d'une entité paramagnétique à la description détaillée de la symétrie, de l'état d'oxydation, des atomes voisins, du nombre de ligands et de la nature des liaisons d'une espèce paramagnétique donnée. Dans certains cas, les spectres RPE sont difficiles à analyser, particulièrement pour les ions de métaux de transition possédant plusieurs électrons non appariés. En effet, dans ces cas précis, une structure fine apparaît et le système éclate en plusieurs états. En plus de l'effet ZEEMAN, les interactions d'échange isotrope et anisotrope ainsi que les interactions dipolaires doivent être prises en considération pour l'interprétation du spectre RPE. Malgré l'étude approfondie de ces spectres, des points restent inexplicables et on a recours à la simulation, tout en utilisant les données expérimentales, pour mieux comprendre et interpréter les signaux complexes.

I. A. LE FACTEUR g

Soit un électron libre placé dans un champ magnétique H . Le moment magnétique associé à l'électron est:

$$\vec{\mu}_e = -g_e \beta \vec{S}$$

$g_e=2,0023$ est le facteur g de l'électron libre, β est le magnéton de BOHR électronique et S le spin électronique de l'électron.

L'hamiltonien de spin de l'électron libre placé dans un champ magnétique est donc (1):

$$\mathcal{H} = \beta \vec{H} g_e \vec{S} \quad [1. 1]$$

Sous l'action du champ, il y a levée de la dégénérescence des deux états de spins de l'électron $M_S = \pm 1/2$, c'est l'effet ZEEMAN. Les deux sous-niveaux s'écartent d'autant plus que le champ appliqué est grand (fig. I. 1).

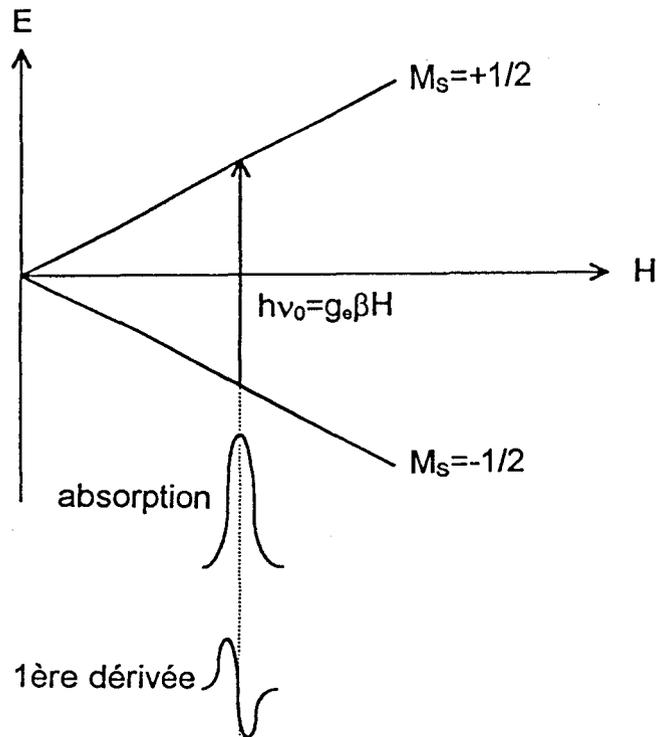


Figure I. 1. Levée de dégénérescence des niveaux d'énergie d'un électron libre sous l'action d'un champ magnétique.

Une transition dipolaire magnétique sera observée entre ces deux sous-niveaux à condition que, pour un champ appliqué H , on irradie l'échantillon avec un rayonnement électromagnétique de fréquence ν satisfaisant la condition de résonance $\Delta E = h\nu$, h étant la constante de PLANCK et ΔE l'énergie d'absorption nécessaire pour faire passer l'électron du niveau énergétique fondamental au niveau excité. ΔE représente également la séparation énergétique entre les deux sous-niveaux:

$$\Delta E = +\frac{1}{2} g_e \beta H - \left(-\frac{1}{2} g_e \beta H\right) = g_e \beta H$$

d'où

$$h\nu = g_e \beta H \quad [I. 2]$$

Les appareils de RPE fonctionnent à fréquence constante et le balayage est réalisé en fonction du champ. Donc, pour une fréquence donnée (bande X; $\nu \sim 9,3$ GHz), l'électron va résonner à un champ H bien défini.

En réalité, l'électron n'est jamais complètement libre. Il appartient toujours à une orbitale d'une espèce paramagnétique dans un environnement de symétrie donnée. L'électron est donc en interaction avec son atome ou sa molécule et avec la matrice. Interviennent alors le couplage spin-orbite et la levée de dégénérescence des niveaux d'énergies de l'électron libre par le champ cristallin. L'énergie de l'électron peut être décrite par l'hamiltonien de spin suivant :

$$\mathcal{H} = \underbrace{\lambda \vec{L}\vec{S}}_{\text{couplage spin-orbite}} + \underbrace{\beta\vec{H}(\vec{L} + g_e\vec{S})}_{\text{effet Zeeman orbital}} \quad [I. 3]$$

\vec{L} étant le moment cinétique orbital et λ la constante de couplage spin-orbite qui est plus ou moins grande suivant l'importance de ce couplage; celle-ci dépend de l'état de valence de l'élément et sa valeur est déterminée par spectroscopie atomique.

Par analogie avec la relation [I. 1], on peut écrire :

$$\mathcal{H} = \beta\vec{H}\vec{g}_{\text{eff}}\vec{S} \quad [I. 4]$$

à condition de remplacer g_e par un tenseur \vec{g} effectif (2) qui tient compte de toutes les perturbations induites à l'électron du fait de son appartenance à une matrice.

D'après l'hamiltonien de spin défini en [I. 4] et la théorie de perturbation, les valeurs propres du tenseur g suivant une direction donnée i peuvent être calculées d'après (3) :

$$g_{ii} = g_e - 2\lambda \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0|L_i|n\rangle\langle n|L_i|0\rangle}{E_n - E_0} \quad [I. 5]$$

où L_i est le moment cinétique orbital suivant la direction i, $|0\rangle$ et $|n\rangle$ sont les états fondamental et excité respectivement et E_0 et E_n les énergies correspondantes.

g_{eff} sera inférieur ou supérieur à g_e suivant que λ est positif ou négatif respectivement (4). Les valeurs propres du tenseur g_{eff} (g_{xx} , g_{yy} et g_{zz}) varient selon l'orientation du champ magnétique par rapport aux axes du potentiel cristallin. La description de ce tenseur peut se faire par un ellipsoïde (5) où Ox , Oy et Oz sont les trois axes du potentiel cristallin d'un monocristal (fig. I. 2). Le champ magnétique appliqué H est dans la direction OZ qui fait un angle θ avec Oz et dont la projection dans le plan (xOy) fait un angle ϕ avec l'axe Ox . g_{xx} , g_{yy} et g_{zz} étant les valeurs propres du tenseur g suivant les axes Ox , Oy et Oz respectivement, g_{eff} peut être défini comme une fonction de θ et ϕ (6) :

$$g_{\text{eff}} = \left[g_{xx}^2 \sin^2 \theta \cos^2 \phi + g_{yy}^2 \sin^2 \theta \sin^2 \phi + g_{zz}^2 \cos^2 \theta \right]^{\frac{1}{2}} \quad [I. 6]$$

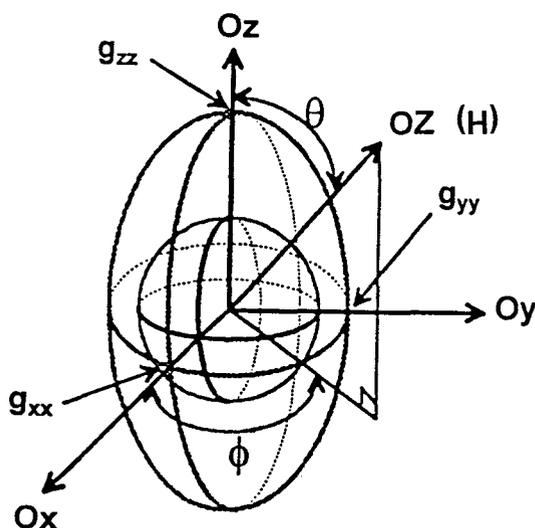


Figure I. 2. Ellipsoïde représentant le tenseur g .

Pour un monocristal, on observera une résonance à trois valeurs de H différents (H_{xx} , H_{yy} et H_{zz}) qui correspondent à trois valeurs de g (g_{xx} , g_{yy} et g_{zz}) suivant que le champ H est orienté parallèlement à Ox ($\theta = \pi/2$; $\phi = 0$), Oy ($\theta = \pi/2$; $\phi = \pi/2$) ou Oz ($\theta = 0$). Par contre, dans le cas d'une poudre, les spins sont orientés au hasard et dans toutes les directions ; en conséquence, le spectre RPE observé est une superposition des raies (7) de toutes les orientations possibles ($0 < \theta < \pi/2$) et ($0 < \phi < \pi/2$).

Le nombre de valeurs observées pour le tenseur g , indique la symétrie dans laquelle se trouve l'espèce paramagnétique étudiée. Le cas le plus simple étant celui d'une symétrie parfaite; octaédrique, tétraédrique ou sphérique, g est isotrope ($g_{xx} = g_{yy} = g_{zz} = g_{iso}$) et de ce fait, les termes en θ et ϕ dans l'expression de g_{eff} n'interviennent plus. Le signal RPE observé est isotrope et symétrique (fig. I. 1).

Pour une symétrie axiale et en considérant que Oz est l'axe de symétrie, le spectre d'absorption présente deux maxima (fig. I. 3.a) correspondant à $g_{zz} = g_{||}$ et $g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp}$. De plus, l'expression de g_{eff} sera indépendante de ϕ (8), et on obtient :

$$g_{eff} = [g_{\perp}^2 \sin^2 \theta + g_{||}^2 \cos^2 \theta]^{\frac{1}{2}} \quad [I. 7]$$

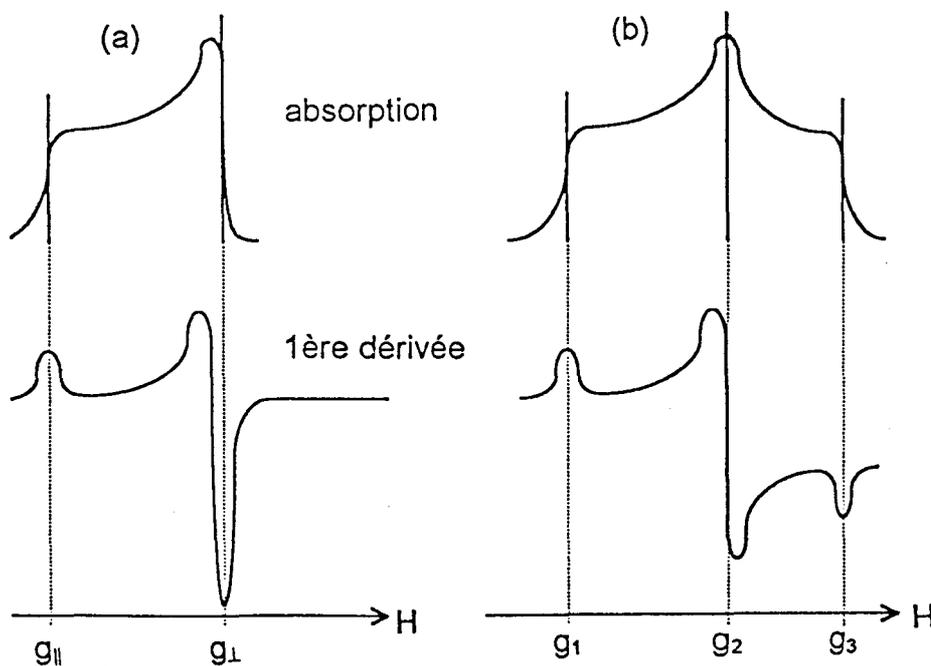


Figure I. 3. Spectre d'absorption et sa première dérivée pour (a) une symétrie axiale et (b) une symétrie orthorhombique.

Enfin, pour une anisotropie totale de g ou bien une symétrie orthorhombique, les trois valeurs propres du tenseur g suivant les trois directions sont distinctes $g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$ (fig. I. 3. b), g_{eff} est fonction de θ et de ϕ [équ. I. 6].

I. B. FORME ET LARGEUR DE RAIE

Les formes des raies sont déterminées par les types d'interaction entre le spin électronique et son environnement, tandis que les largeurs de raies dépendent fortement de plusieurs facteurs tels que le temps de relaxation spin-réseau, la température ou encore la concentration de l'espèce paramagnétique. Un spectre de poudre étant la superposition des raies élémentaires données par toutes les cristallites, sa forme dépendra de celle de chacune des raies élémentaires. En général, si le milieu est homogène, l'allure de la raie sera lorentzienne (9). Par contre, les raies observées pour un système non homogène sont d'allure gaussienne.

La mise en équation de la forme de raie a fait l'objet de nombreux travaux (6, 7, 10-12). D'après l'expression de g_{eff} dans le cas d'une symétrie axiale [l. 7], en supposant que le solide polycristallin considéré présente les caractéristiques suivantes :

- * les angles θ sont distribués au hasard,
- * les interactions hyperfines sont nulles,
- * la raie RPE individuelle a une forme lorentzienne ou gaussienne,
- * la largeur de la raie RPE individuelle est indépendante de θ ,
- * l'anisotropie est faible, c'est à dire que :

$$\Delta H_{\text{an}} = |H_{\perp} - H_{\parallel}| \ll H_0, H$$

et en posant :

H_0 : champ de résonance au centre de la raie individuelle.

H : champ de résonance en un point quelconque de la raie.

$f(H-H_0)$: forme de la raie individuelle.

ΔH_i : la mi-largeur à mi-hauteur de la raie individuelle lorentzienne;

$\frac{1}{2}\sqrt{\text{Log}2}$ de la largeur à mi-hauteur de la raie individuelle gaussienne.

LEBEDEV (12) a montré que la forme de la raie est donnée par :

$$I(H) = \int_{H_{\perp}}^{H_{\parallel}} f\left(\frac{H-H_0}{\Delta H_i}\right) (H_0 - H_{\perp})^{-\frac{1}{2}} dH_0 \quad [I. 8]$$

avec

$$f\left(\frac{H-H_0}{\Delta H_i}\right) = \begin{cases} (\pi^{1/2} \Delta H_i)^{-1} \exp\left(-\left(\frac{H-H_0}{\Delta H_i}\right)^2\right) & : \text{gaussienne} \\ (\pi \Delta H_i)^{-1} \left[1 + \left(\frac{H-H_0}{\Delta H_i}\right)^2\right]^{-1} & : \text{lorentzienne} \end{cases}$$

en posant:

$$\delta = \frac{\Delta H_{an}}{\Delta H_i} \quad x = \frac{H - H_{\perp}}{\Delta H_i} \quad y = \frac{H_0 - H_{\perp}}{\Delta H_i}$$

δ étant le facteur d'anisotropie. La forme de la raie enveloppe est donnée par:

$$I(x) = \int_0^{\delta} f(x-y)y^{-1/2} dy \quad [I. 9]$$

Dans le cas où la largeur de la raie dépend de θ , McCALLEY et al. (13) ont élaboré une relation entre cette largeur et l'angle θ dans le cas d'une symétrie axiale :

$$\sigma(\theta) = \left(\sigma_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + \sigma_{\perp}^2 \sin^2 \theta\right)^{1/2} \quad [I. 10]$$

σ_{\perp} et σ_{\parallel} étant les mi-largeurs à mi-hauteur (lorentzienne) ou aux points d'inflexion (gaussienne) des raies d'absorption perpendiculaire et parallèle.

I. C. STRUCTURE HYPERFINE

Si le spin nucléaire I de l'ion n'est pas nul, une interaction entre celui-ci et le spin électronique est possible. Ce couplage électron-noyau est dit hyperfin. Chaque sous-niveau de spin électronique sera décomposé en $2I+1$ sous-niveaux nucléaires correspondant aux $2I+1$ valeurs de M_I . Les transitions permises en RPE sont $\Delta M_S = \pm 1$ et $\Delta M_I = 0$. Par exemple, l'ion Cu^{2+} a un spin électronique $S=1/2$ et un spin nucléaire $I=3/2$. Dans le cas d'une structure hyperfine, on observera quatre raies au lieu d'une (fig. I. 4). Cette interaction électron-noyau se manifeste dans l'hamiltonien de spin par l'ajout d'un terme qui fait intervenir le tenseur de couplage hyperfin A (14):

$$\mathcal{H} = \beta \vec{H}_{\text{eff}} \vec{S} + \underbrace{\vec{S} \vec{A} \vec{I}}_{\text{couplage hyperfin}} \quad [\text{I. 11}]$$

Les valeurs propres du tenseur A seront A_x , A_y et A_z . Suivant que la symétrie est totale, axiale ou orthorhombique, les valeurs propres seront $A_x = A_y = A_z = A_{\text{iso}}$, $A_x = A_y = A_{\perp} \neq A_{\parallel} = A_z$ et $A_x \neq A_y \neq A_z$, respectivement.

En plus du couplage hyperfin de contact (isotrope) représenté par le tenseur A , il existe une interaction hyperfine dipolaire (anisotrope), généralement désignée par le tenseur B . Ce dernier couplage résulte de l'influence du dipôle du noyau sur le dipôle de l'électron. La connaissance des valeurs propres de B permet d'évaluer le caractère p de l'orbitale contenant l'électron non apparié (15). En effet, l'hamiltonien correspondant à l'interaction hyperfine dipolaire s'annule pour une orbitale de type sphérique.

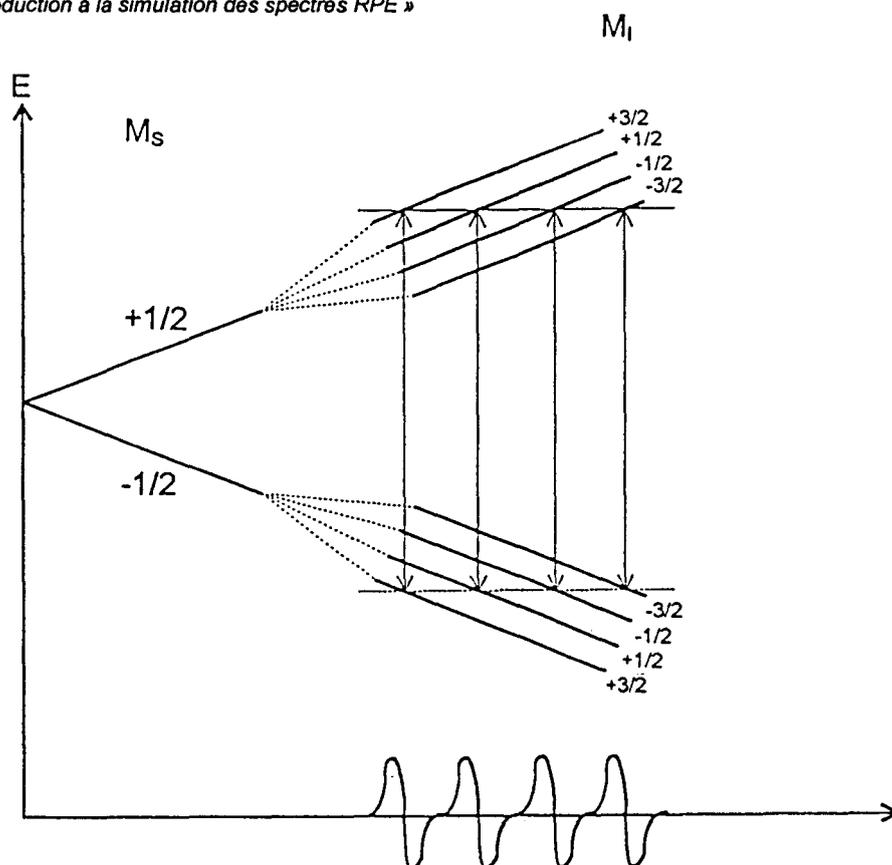


Figure I. 4. Transitions RPE permises correspondant à une interaction hyperfine d'un électron avec un noyau de spin $I = 3/2$ (cas d'une symétrie parfaite)

I. D. STRUCTURE FINE

Les spectres RPE sont parfois très complexes et difficiles à interpréter, particulièrement pour les ions des métaux de transition possédant plusieurs électrons non appariés.

Le cas le plus simple et le plus fréquemment rencontré étant celui des dimères, nous nous intéresserons de plus près à leur étude théorique. Lorsque deux ions paramagnétiques sont suffisamment proches, un couplage entre leurs deux électrons célibataires se produit. Chacun ayant un spin $S=1/2$, cela conduit à deux états: un état singulet diamagnétique ($S=0$) et un état triplet paramagnétique ($S=1$). Selon la nature des espèces constituant le dimère, l'état triplet peut être fondamental ou excité; il en est de même pour l'état singulet. La figure I. 5 représente le

diagramme énergétique pour deux électrons couplés et les transitions possibles. Les transitions entre l'état singulet et l'état triplet sont interdites ($\Delta S=1$).

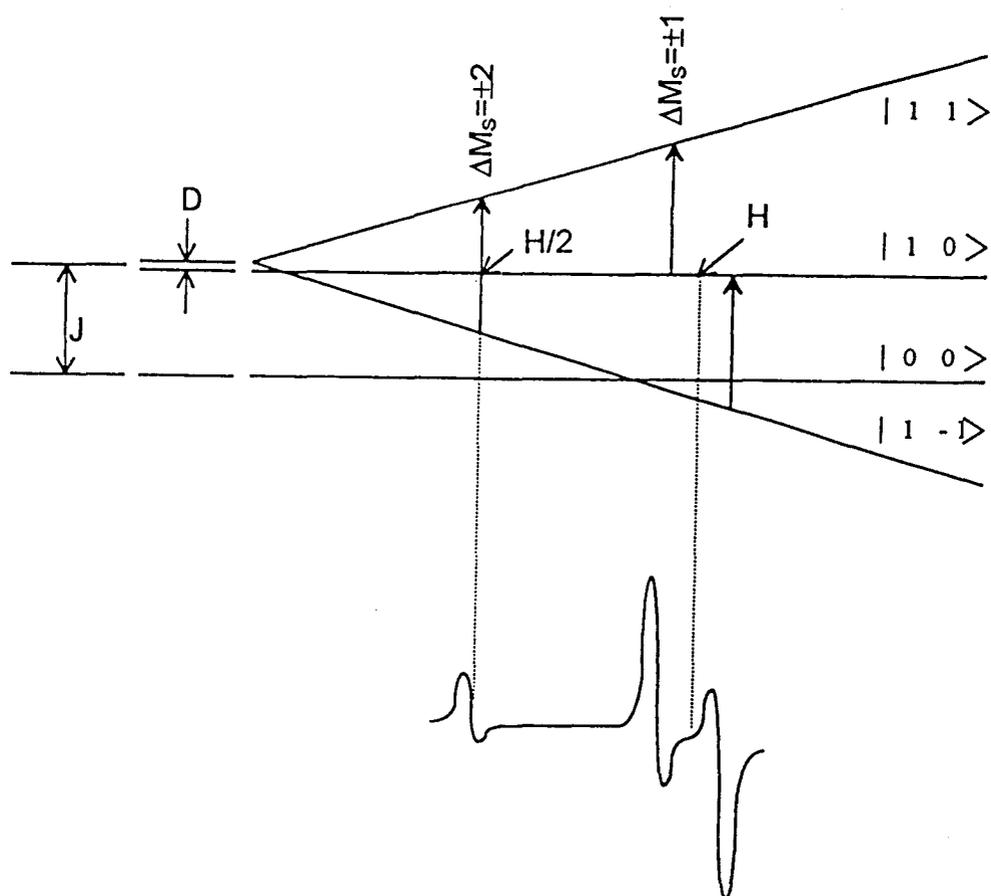


Figure I. 5. Niveaux d'énergie pour deux électrons en interaction.

La transition $\Delta M_S = \pm 2$ dans l'état triplet est également interdite, elle est cependant observée et grâce à cette dernière, l'existence de dimères est confirmée. En tenant compte des interactions d'échange isotrope et anisotrope entre les deux électrons et des interactions dipolaires et nucléaires, le système peut alors être décrit par l'hamiltonien de spin (16) :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + \underbrace{\vec{S}_1 \vec{D} \vec{S}_2}_{\text{interaction d'échange anisotrope}} + \underbrace{J \vec{S}_1 \vec{S}_2}_{\text{interaction d'échange isotrope}} \quad [I. 12]$$

où \vec{S} est le spin électronique total, \vec{S}_1 et \vec{S}_2 sont les spins électroniques des deux ions 1 et 2. J est la constante d'interaction d'échange isotrope ou la séparation énergétique entre l'état singulet et l'état triplet. J est négatif pour les interactions antiferromagnétiques et positif dans le cas contraire. D est la constante d'interaction d'échange anisotrope, elle représente également la séparation entre les composantes ($M_S=0$ et $M_S=\pm 1$) de l'état triplet à un champ magnétique nul. D peut être la somme d'une interaction pseudo-dipolaire et une autre purement dipolaire : $D = D_{ex} + D_{dip}$. \mathcal{H}_1 et \mathcal{H}_2 sont les hamiltoniens de spin des ions 1 et 2, qui tiennent compte des interactions hyperfines :

$$\mathcal{H}_{i=1,2} = \sum_{j=x,y,z} \left(\beta \bar{g}_j \vec{S}_i \cdot \vec{H}_j + \vec{S}_i \cdot \vec{A}_j \vec{I}_{ij} \right) \quad [I. 13]$$

où 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 des tenseurs g , D et A est axiale, l'hamiltonien de spin s'écrit:

$$\mathcal{H} = g_{//} \beta H_z S_z + g_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y) + A_{//} S_z I_z + A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y) + D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + JS_1 S_2 \quad [I. 14]$$

D étant défini par:

$$D_{ex} = -\frac{1}{8} J \left[\frac{1}{4} (g_{//} - 2)^2 - (g_{\perp} - 2)^2 \right] \quad \text{et} \quad D_{dip} = -\left(g_{//}^2 + \frac{1}{2} g_{\perp}^2 \right) \frac{\beta^2}{r^3} \quad [I. 15]$$

Dans le cas où $J < 0$, $D_{ex} > 0$. D_{dip} est toujours négatif.

D peut être déterminé expérimentalement à partir de la séparation entre les deux composantes parallèles ou perpendiculaires dans le cas d'une structure fine.

$$d_{//} = \frac{2D}{g_{//}\beta} \quad d_{\perp} = \frac{D}{g_{\perp}\beta} \quad [I. 16]$$

La constante d'interaction d'échange isotrope (J) peut être calculée en étudiant la variation de l'intensité du signal de dimère en fonction de la température. La population de l'état triplet va dépendre de la loi de distribution de BOLTZMANN et de la loi de CURIE selon l'expression :

$$\frac{2S+1}{T} e^{-\frac{J}{kT}} \quad [I. 17]$$

S étant le spin électronique total, dans le cas de deux électrons non appariés S=1,

$$\frac{3}{T} e^{-\frac{J}{kT}}$$

k est la constante de BOLTZMANN et T est la température de l'enregistrement du spectre. Notons que, dans le cas des dimères, si l'intensité du signal croît avec l'augmentation de la température, l'état singulet sera l'état fondamental. Par contre, l'état triplet sera l'état fondamental si cette intensité décroît. J peut également être déterminé à partir de l'équation [I. 15].

De plus, il a été démontré (16) que la forme d'un spectre de dimères est en étroite relation avec la distance interionique entre les deux ions constituant le dimère et avec l'interaction dipolaire entre eux. Pour une distance interionique donnée, le spectre se déplace vers les champs faibles quand l'interaction dipolaire augmente, et dans certains cas, le signal à champ moitié disparaît.

La distance interionique (r) dans une paire d'ions peut être calculée à partir des intensités relatives observées pour les transitions à champ moitié $\Delta M_S = \pm 2$ (interdite) et à champ normal $\Delta M_S = \pm 1$ (permise) et ceci suivant l'équation (17,18) :

$$\frac{I(\Delta M_S = \pm 2)}{I(\Delta M_S = \pm 1)} = \frac{A}{r^6} \quad [I. 18]$$

où r est exprimé en Å et A est une constante qui dépend de la fréquence du spectromètre (ν en GHz) et des valeurs de g du dimère (19) :

$$A = (19,5 + 10,9\Delta g) \left(\frac{9,1}{\nu} \right)^2 \quad [I. 19]$$

avec $\Delta g = |g_{\max} - g_{\min}|$

Dans le cas où le spectre RPE présente une structure fine bien résolue, la distance interionique (r) peut être calculée directement à partir de la valeur d'interaction dipolaire en utilisant l'équation simplifiée (17,18) :

$$D = D_{dip} = \frac{3g_{iso}\beta}{2r^3} = 1,39 \times 10^4 \left(\frac{g_{iso}}{r^3} \right) \quad [I. 20]$$

où D est en Gauss et r en Å. Cette dernière équation n'est valable que dans le cas où la constante d'interaction d'échange anisotrope D est égale à la constante d'interaction dipolaire D_{dip} .

Dans le cas des ions possédant plusieurs électrons non appariés, le système peut éclater en deux ou plusieurs états, le nombre d'états dépendant du nombre d'électrons libres. Par exemple, les ions Mn^{2+} caractérisés par un haut spin (5 électrons non appariés) possèdent un état sextuplé ($2S+1=6$) alors que ceux caractérisés par un bas spin (1 électron non apparié) possèdent un état doublet ($2S+1=2$). L'état sextuplé est généralement identifié par la présence du signal RPE avec sa structure hyperfine à champ normal ($g=2$) et à faibles champs ($g=4,3$ et $g=9,4$). De plus, à champ normal, des transitions interdites ($\Delta M_I = \pm 1$) peuvent être observées quand la constante d'interaction dipolaire n'est pas nulle. En effet, l'intensité relative I_R pour les transitions :

$|M_S, M_I\rangle \quad |M_S-1, M_I\rangle \quad (\text{permise})$

et

$|M_S, M_I-1\rangle \quad |M_S-1, M_I\rangle \quad (\text{interdite})$

où M_S et M_I sont les nombres quantiques magnétiques, électronique et nucléaire, respectivement, peut être exprimée comme suit (20) :

$$I_R = \frac{I(\Delta M_I = \pm 1)}{I(\Delta M_I = 0)} = \left(\frac{3D \sin 2\theta}{4g\beta H_0} \right)^2 \left[1 + \frac{S(S+1)}{3M_S(M_S-1)} \right]^2 [I(I+1) - M_I^2 + M_I] \quad [I. 21]$$

où S est le spin électronique total et I le spin nucléaire total; H_0 le champ magnétique correspondant à la transition entre les niveaux de spins; $I(\Delta M_I = \pm 1)$ et $I(\Delta M_I = 0)$ représentent respectivement les intensités des transitions interdites et permises; θ est l'angle entre le champ magnétique appliqué et l'axe Oz du monocristal étudié. Comme les valeurs de θ varient entre 0 et $\pi/2$, dans un spectre de poudre, $\sin^2 2\theta$ peut être remplacé par 8/15.

Enfin, la formule de BLEANY et RUBINS (21), utilisée pour l'étude des formes de spectres RPE (22), peut également être employée pour calculer D :

$$\Delta H = \left(\frac{2D^2}{H_i} \right) \left\{ 1 + \left(\frac{16}{H_i} \right) \frac{(H_i - 8AM_I)^2}{(9H_i - 64AM_I)} \right\} \quad [I. 22]$$

où ΔH est la largeur moyenne des raies correspondantes aux transitions permises, H_i étant H_{iso} du signal à champ normal et A la constante du couplage hyperfin.

I. E. SIMULATION DES SPECTRES RPE

L'application de la résonance paramagnétique électronique à l'étude des solides polycristallins est souvent limitée par la complexité des spectres observés. Beaucoup de catalyseurs sont dans ce cas; ils sont constitués par une poudre microcristalline et lorsqu'ils présentent un spectre de RPE, l'identification des espèces

paramagnétiques s'y avère parfois difficile. L'hamiltonien de spin exprimant une anisotropie importante du facteur g et du couplage hyperfin donne, en effet, naissance à un spectre de poudre dont l'allure ne peut pas être prévue de façon très précise, sauf si l'on simule par le calcul le spectre observé expérimentalement. L'intérêt de la simulation est donc double: elle permet d'une part de vérifier qu'un hamiltonien de spin donné, associé à une espèce paramagnétique que l'on suppose être responsable d'un spectre de poudre, engendre bien ce spectre et d'autre part, de déterminer de façon précise les paramètres de cet hamiltonien de spin, ainsi que les largeurs de raies.

Les simulations de spectres ont été effectuées sur un P.C. 486 / 66 MHz à partir d'un programme interactif élaboré par CHACHATY et al. (23, 24). Le programme est basé sur les études théoriques d'IWASAKI (25) où une perturbation du second ordre est utilisée dans le traitement de l'hamiltonien de spin, dans le cas le plus général.

Les largeurs et les formes de raies ont été calculées d'après les équations établies par McCALLEY et al. (13). Pour un spectre de poudre ($0 < \theta < \pi/2$ et $0 < \phi < \pi/2$), on peut faire le calcul jusqu'à 360 valeurs de θ et de ϕ dans le but d'améliorer la résolution du spectre. Un élargissement supplémentaire lorentzien ou gaussien, indépendant des orientations, peut être introduit par une convolution du spectre final.

Dans le cas où les raies sont complètement indépendantes des orientations, le spectre d'absorption peut être simulé par simple (lorentzienne ou gaussienne) ou double (lorentzienne et gaussienne) convolution d'un histogramme dont les éléments, proportionnés par les probabilités de transitions et les intensités relatives (structure hyperfine), sont centrés au champ de résonance H_r .

Pour des questions de commodité, les spectres correspondant aux transitions $\Delta M_S = \pm 1$ et $\Delta M_S = \pm 2$ seront calculés séparément et additionnés par la suite en respectant les intensités relatives de chaque composante du spectre.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) M. BERSOHN, J.C. BAIRD, *An Introduction to EPR*, W. A. BENJAMIN Eds, New York, 1966.
- (2) A. CARRINGTON, A.D. McLACHLAN, *Introduction to Magnetic Resonance*, HAPER, ROW Eds, New York, 1967.
- (3) M. CHE, Y. BEN TAARIT, *Adv. in Colloid and Interface Sci.*, 1985, 23, 179.
- (4) G.E. PAKE, *Paramagnetic Resonance*, W. A. BENJAMIN Eds, New York, 1962.
- (5) J.F. NYE, *Physical Properties of Crystals*, Oxford Press, London, 1957.
- (6) F.K. KNEUBUHL, *J. Chem. Phys.*, 1960, 33, 1074.
- (7) M. CHE, J.C. VEDRINE, C. NACCACHE, *J. Chim. Phys.*, 1969, 66, 579.
- (8) B. BLEANY, *Phil.Mag.*, 1951, 4, 441.
- (9) D.E. O'REILLY, J.H. ANDERSON, *Magnetic Properties* dans «*Physics and Chem. of Orga. Solid State*», Vol. II; D. FOX, M. M. LABES, A. WEISSBERGER Eds, Interscience, New York, 1965.
- (10) J.W. SEARL, R.C. SMITH, S.J. WYARD, *Proc. Phys. Soc.*, 1961, A 78, 1174.
- (11) F.K. KNEUBUHL, B. NATTERER, *Helv. Phys. Acta.*, 1961, 34, 710.
- (12) Y.S. LEBEDEV, *Zh. Strukt. Khim.*, 1963, 4, 19.
- (13) R.C. McCALLEY, F.J. SHIMSHICK, H.M. McCONNELL, *Chem. Phys. Letters*, 1972, 13, 115.

- (14) A. ABRAGAM, M.H.L. PRICE, *Proc. Roy. Soc.*, London, 1951, A 205, 135.
- (15) R.J. MORTON, *Chem. Rev.*, 1964, 64, 453.
- (16) T.D. SMITH, J.R. PILBROW, *Coord.Chem. Rev.*, 1974, 13, 173.
- (17) S.S. EATON, K.M. MORE, B.M. SAWANT, G.R. EATON, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105, 6560.
- (18) S.S. EATON, G.R. EATON, C.K. CHANG, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107, 3177.
- (19) R.E. COFFMAN, A. PEZESHK, *J. Magn. Reson.*, 1986, 70, 21.
- (20) H. ABRAGAM, B. BLEANEY, dans «*Résonance Paramagnétique Electronique des Ions de Transition*», Presse Univ. de France, Paris, 1971, p 194-213.
- (21) B. BLEANEY, R.S. RUBINS, *Proc. Phys. Soc.*, 1961, 77, 103
- (22) V. BELTRAN-LOPEZ, J. CASTRO-TELLO, *J. Magn. Reson.*, 1980, 39, 437.
- (23) C. CHACHATY, *J. Chim. Phys.*, 1985, 85, 621.
- (24) C. CHACHATY, E. SOULIE, C. WOLF, *J. Chim. Phys.*, 1991, 88, 153.
- (25) M. IWASAKI, *J. Magn. Res.*, 1974, 16, 417.

CHAPITRE II : ETUDE DE LA CERINE

II. A. PREPARATION ET CARACTERISATION DE LA CERINE

Comme l'alumine, le dioxyde de titane et la silice, la cérine (CeO_2) est un support très utilisé en catalyse (1-4). En effet, le cérium, qui est le plus abondant des lanthanides, se distingue par sa faculté de donner deux catégories de composés correspondant à deux degrés d'oxydation différents : Ce(III) et Ce(IV) (5).

L'hydroxyde céreux $\text{Ce}(\text{OH})_3$, préparé à partir d'un sel de Ce(III) et d'une base, s'oxyde à l'air en $\text{Ce}(\text{OH})_4$ (5). Ce dernier, par déshydratation vers 500°C , conduit à la cérine.

La cérine cristallise dans le système cubique type fluorine avec un paramètre de maille de $5,41 \text{ \AA}$ (6-7). Chauffée à de hautes températures ou traitée sous atmosphère réductrice, la cérine est reconnue pour sa formation d'oxydes sous stoechiométriques CeO_{2-x} (4,8-14). Cette structure défectueuse en oxygène fait de l'oxyde un puissant électrolyte solide (8,15,16).

Toutes ces propriétés combinées avec celles de l'hydrogénation d'un métal de transition tel que : Ni, Pt, Cu,... laissent penser que la cérine pourrait être un des supports les plus performants dans des réactions catalytiques bien définies (2-4).

II. A. 1. PREPARATION

Les solides ont été préparés par précipitation de l'hydroxyde de cérium, à partir du nitrate de Ce(III) hydraté, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et d'une base versée goutte à goutte dans la solution de nitrate chauffée à 65°C , jusqu'à $\text{pH} = 11$. L'hydroxyde ainsi obtenu est récupéré par filtration, lavé plusieurs fois à l'eau distillée, puis séché dans une étuve à 80°C pendant vingt heures.

Trois bases différentes ont été utilisées (NH_4OH , KOH et NaOH) pour la préparation de l'hydroxyde de cérium. De plus, une méthode analogue à celle employée par A.BENNANI dans le cadre de sa thèse (17) a été mise en oeuvre. Elle consistait à verser goutte à goutte la solution de nitrate de cérium dans une solution

de soude concentrée, préalablement chauffée à 65°C; le lavage était ensuite réalisé avec de l'eau distillée chaude.

Les différentes méthodes utilisées pour la préparation des solides sont regroupées dans le tableau II. 1.

Composé	Agent Précipitant	pH	Température	Mode de Précipitation
1	NH ₄ OH 1N	11	65°C	base versée dans la solution de nitrate
2	KOH 1N	11	65°C	base versée dans la solution de nitrate
3	NaOH 1N	11	65°C	base versée dans la solution de nitrate
4	NaOH 1N	12-13	65°C	solution de nitrate versée dans la base
5	KOH 1N	12-13	65°C	solution de nitrate versée dans la base

Tableau II. 1. Méthodes de préparation de l'hydroxyde de cérium.

II. A. 2. CARACTERISATION

II. A. 2. a) Thermogravimétrie

L'évolution thermique des solides a été étudiée par thermogravimétrie (TG) en utilisant une microbalance de type SARTORIUS 4433 MP8 à double compartiment. Dans le premier est placée une nacelle de quartz contenant 40 à 50 mg d'échantillon non traité et dans le second, le contreponds est réalisé avec du quartz servant de témoin. Le système est chauffé sous flux gazeux (air sec ou argon sous un débit de 3 à 4 l h⁻¹) en utilisant un gradient de montée en température de 1°C min⁻¹, de la température ambiante jusque 900°C.

La figure II. 1 représente le pourcentage de perte de masse en fonction de la température de calcination pour le composé 1 préparé avec NH₄OH. Une première perte de 5,31% en masse, enregistrée entre la température ambiante et 270°C, peut être attribuée au départ de l'eau physisorbée et à la décomposition des nitrates résiduels dans le solide (1). Une seconde de 3,89% observée entre 270°C et 900°C

peut être due à la déshydratation du solide. La perte totale étant de 9,20%. Des résultats similaires ont été obtenus pour les composés 2, 3, 4 et 5.

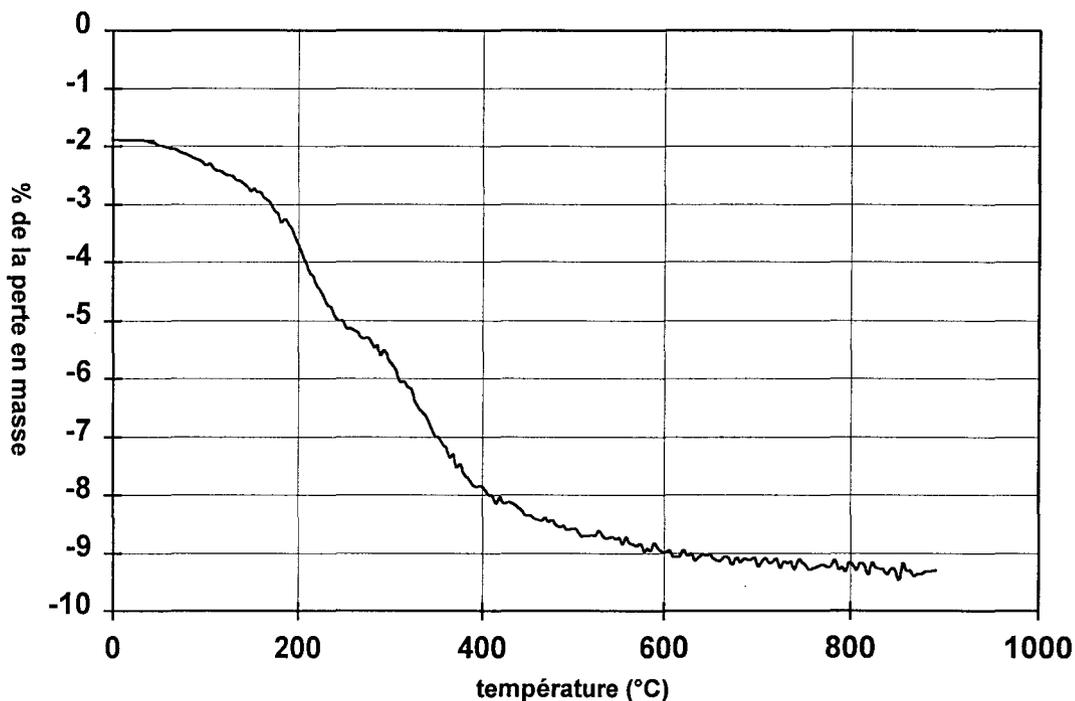


Figure II. 1. Décomposition thermique sous air sec de l'hydroxyde de cérium préparé par NH_4OH .

L'hydroxyde de cérium étant préparé à partir d'un sel de Ce(III), on peut donc supposer que l'hydroxyde est sous la forme $\text{Ce}(\text{OH})_3$. La perte théorique de sa déshydratation

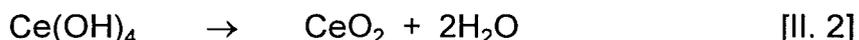


devrait être de 9,94%. Cette valeur est proche de la valeur obtenue expérimentalement (9,20%). Cependant, la perte expérimentale sous argon est du même ordre (9,31%), alors que cette réaction ne se fait que sous oxygène, la réaction [II. 1] ne semble donc pas responsable de la perte expérimentale.

Il a déjà été démontré que $\text{Ce}(\text{OH})_3$ s'oxyde à l'air et à température ambiante en $\text{Ce}(\text{OH})_4$, ce qui donne une couleur jaune au solide (5). Tous nos composés sont

de couleur jaune après séchage, et par la suite, la présence de $\text{Ce}(\text{OH})_4$ est confirmée. De plus, la quantité de $\text{Ce}(\text{OH})_3$ dans les composés ne peut être que négligeable.

En considérant que la totalité de l'hydroxyde est sous forme de $\text{Ce}(\text{OH})_4$, sa transformation en CeO_2 peut se faire en absence d'oxygène, contrairement à $\text{Ce}(\text{OH})_3$, et suit la réaction :



D'après la réaction [II. 2], la perte théorique doit atteindre 17,29%. Cette valeur est considérablement supérieure à la valeur expérimentale. La différence entre les deux valeurs peut s'expliquer par une déshydratation partielle de l'hydroxyde en CeO_2 lors de son séchage en étuve. Par conséquent, le produit séché est un mélange de $\text{Ce}(\text{OH})_4$ et CeO_2 comportant une faible quantité de $\text{Ce}(\text{OH})_3$; cette suggestion pourra être confirmée par l'étude RPE.

En considérant que $\text{Ce}(\text{OH})_4$ et CeO_2 sont les principaux constituants du solide séché, et puisque la perte expérimentale due à la déshydratation est de 3,89% (1), les proportions d'oxyde et d'hydroxyde peuvent être définies d'après la réaction [II. 2], le solide serait constitué d'environ 22,5% de $\text{Ce}(\text{OH})_4$ et 77,5% de CeO_2 .

II. A. 2. b) 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 en une monocouche à la surface du solide.

Dans le tableau II.2., sont répertoriées les valeurs des aires spécifiques obtenues pour les différents solides non traités (*après séchage à l'étuve*) et après calcination à 800°C sous air sec pendant deux heures.

Composé	Non Traité	Calciné à 800°C, 2 h
1	63 m ² g ⁻¹	2 m ² g ⁻¹
2	76 m ² g ⁻¹	4 m ² g ⁻¹
3	36 m ² g ⁻¹	1 m ² g ⁻¹
4	153 m ² g ⁻¹	14 m ² g ⁻¹
5	152 m ² g ⁻¹	12 m ² g ⁻¹

Tableau II. 2. Variation de l'aire BET des solides suivant la méthode de préparation.

On constate que les composés 4 et 5, préparés différemment et lavés abondamment à l'eau chaude, conservent des surfaces spécifiques plus importantes que les autres composés. De ce fait, on s'intéressera de plus près à la variation de l'aire spécifique en fonction de la température de calcination pour le composé 4 à partir duquel seront effectuées les imprégnations abordées dans la deuxième partie de cette étude. Une chute importante de l'aire spécifique est observée avec l'augmentation de la température de calcination (tableau II.3.), elle peut être causée par le bouchage des pores d'adsorption et plus vraisemblablement par la cristallisation du solide qui conduit à l'obtention de particules plus grosses.

Température de calcination	Aire BET (m ² g ⁻¹)
non traité	153
400°C	116
600°C	86
800°C	14

Tableau II. 3. Variation de l'aire BET du composé 4 en fonction de la température de calcination.

II. A. 2. c) Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (SPX)

Les spectres SPX ont été enregistrés sur un spectromètre de type KRATOS AEI ES 200 B. La source de RX utilisée est la raie $K\alpha$ de l'aluminium ($h\nu = 1486,6$ eV). Le calcul de l'énergie se fait par rapport à celle d'un élément de référence: C1s à 285 eV. Les échantillons sont broyés en fine poudre et pressés sur une lame d'indium. L'enregistrement des spectres 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 :

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

I est l'intensité d'une raie d'un élément donné; n_A/n_B le rapport atomique des deux espèces A et B; σ est la section de capture dont la valeur est donnée par les tables de SCOFIELD (18), λ est le libre parcours moyen et T le facteur de transmission du spectromètre. Pour le spectromètre utilisé, la transmission est proportionnelle à l'énergie cinétique de l'électron éjecté (E_c) et le libre parcours moyen (λ) est proportionnel à $(E_c)^{0,8}$ (19), d'où :

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{n_A}{n_B} \frac{\sigma_A}{\sigma_B} \left(\frac{E_{cA}}{E_{cB}} \right)^{1,8}$$

La figure II. 2 représente le spectre SPX des niveaux $Ce3d_{3/2}$ et $Ce3d_{5/2}$ observé pour le composé 3 après séchage. Ce spectre est composé de six pics pointés à des énergies de liaison (E_L) de 882,5; 888,7; 898,2; 900,2; 907,6 et 916,5 ($\pm 0,2$) eV. Il a été observé pour tous les échantillons indépendamment de leur méthode de préparation. En outre, des spectres similaires ont été observés pour la cérine pure (2,20-22).

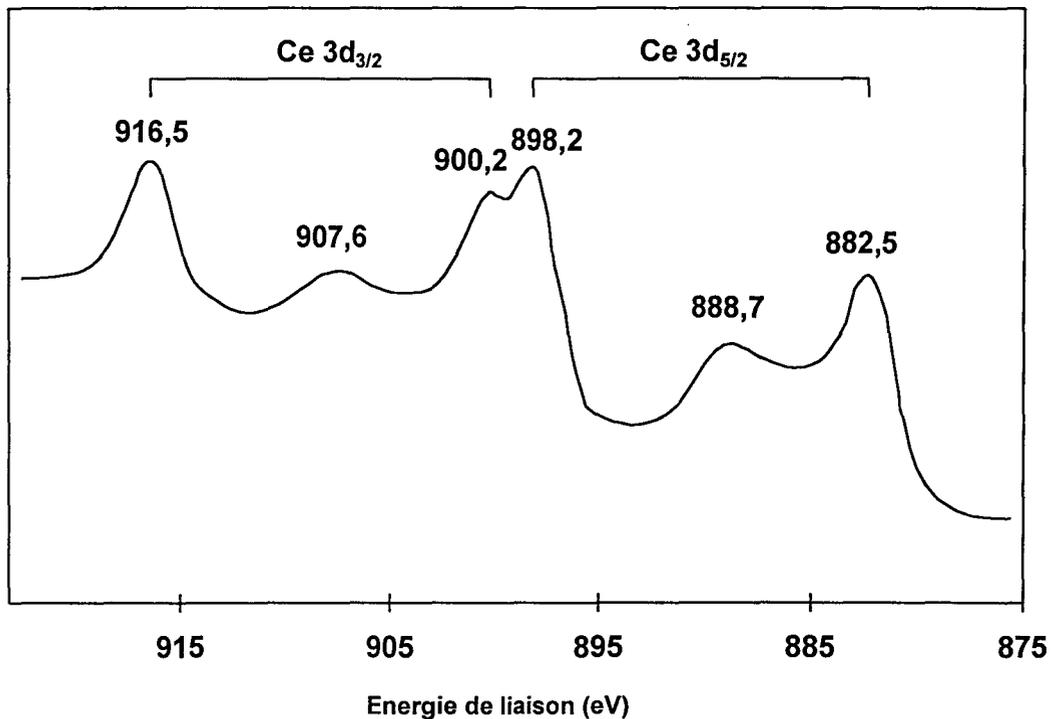


Figure II.2. Spectre SPX du niveau Ce3d du composé 3 non traité.

Les composés à base de cérium sont connus pour la complexité de leurs photopics, ceci étant dû à l'hybridation et à l'occupation partielle des orbitales 4f du cérium par les orbitales des ligands. Malgré les nombreuses études théoriques et expérimentales (20-29) effectuées depuis les premiers travaux de BURROUGHS et al. (30), les attributions absolues des photopics n'ont pas été établies et la controverse subsiste toujours. Il a été démontré que le spectre SPX du niveau Ce3d de composés à base de Ce⁴⁺ peut être résolu en six composantes. Dans le cas où des espèces Ce³⁺ sont présentes, quatre composantes supplémentaires apparaissent (22-23). Selon G.M. INGO (31), CeO₂ et Ce₂O₃ peuvent être caractérisés respectivement par des photopics d'énergie de liaison: 882,5 et 916,5 eV, et 885 et 903,7 eV, qui sont considérés comme les empreintes digitales des oxydes Ce⁴⁺ d'une part et Ce³⁺ d'autre part. Les origines de tous ces pics ont été discutées dans les travaux de KOTANI et al.(22), où un modèle proposé par ANDERSON est utilisé afin de mettre en évidence des impuretés dans les bandes de valence.

Ainsi, les pics observés sur nos spectres peuvent être attribués à l'espèce Ce^{4+} en comparaison avec les résultats reportés dans la littérature (2,22,23), et aucun signal relatif à des espèces Ce^{3+} n'a été constaté. De plus, HARRISON et al. (32) confirment que la variation du rapport $Ce(III)/Ce(IV)$, mise en évidence à la surface du solide analysée, affecte sérieusement les valeurs absolues des E_L du niveau $Ce3d$. Notons qu'aucun déplacement n'a été observé sur les valeurs des E_L de nos spectres SPX $Ce3d$ avant et après calcination des solides à $800^\circ C$ sous air sec pendant deux heures, et par conséquent, le seul état d'oxydation du cérium en surface est le $Ce(IV)$. Ces résultats vont être confirmés par l'étude du spectre SPX du niveau $O1s$.

En raison de la complexité de son spectre, plusieurs auteurs préfèrent ne pas utiliser le niveau $3d$ du cérium pour des mesures quantitatives (31) alors que d'autres (20,21,23) ont élaboré différentes méthodes pour quantifier le rapport de concentration $Ce(III)/Ce(IV)$ en surface d'un solide donné. En fait, l'analyse de la cérine pure montre que la contribution du pic satellite ($\sim 916,5$ eV) représente 13,4% de l'intensité totale du signal $Ce3d$ (20). Cette contribution a été calculée dans le cadre de notre étude ; les résultats sont regroupés dans le tableau II.4 et rejoignent les observations de J.Z. SHYU (20).

rapport d'intensité	Composé 1		Composé 2		Composé 3	
	non traité	calciné	non traité	calciné	non traité	calciné
$I_{Ce3d_{sat}} / I_{Ce3d_{tot}}$	0,135	0,134	0,137	0,136	0,141	0,135
I_{Ce3d} / I_{Ce4d}	1,45	1,45	1,22	1,21	1,44	1,02

Tableau II. 4. Rapports des intensités des signaux SPX $Ce3d$ et $Ce4d$.

Des analyses semi-quantitatives ont été effectuées pour chaque composé (1;2;3;4;5) dans le but d'étudier l'effet du traitement thermique sur la surface. Pour le composé 4, préparé avec NaOH et lavé à l'eau distillée chaude, l'analyse de surface ne révèle aucune présence de sodium dans les deux échantillons: non traité et calciné. De plus, le rapport I_{Ce3d}/I_{Ce4d} reste inchangé avant et après calcination. Par contre, dans le cas du composé 3, lavé à l'eau froide, le rapport atomique

$n_{\text{Na}} / n_{\text{Ce}}$ passe de zéro pour l'échantillon non traité à 1,36 après calcination à 800°C pendant deux heures, et le rapport d'intensité $I_{\text{Ce3d}}/I_{\text{Ce4d}}$ décroît de 1,44 à 1,02 (tableau II. 4). Ces derniers résultats peuvent être expliqués par la migration du sodium en surface après calcination ce qui rend difficile l'éjection des électrons du niveau Ce3d.

Pour le composé 2, préparé avec KOH et lavé à l'eau froide, le rapport d'intensité $I_{\text{Ce3d}}/I_{\text{Ce4d}}$ reste approximativement le même avant et après calcination (tableau II. 4). Ce comportement peut être expliqué par la faible présence de potassium sur la surface après calcination ($n_{\text{K}} / n_{\text{Ce}} = 0,17$) comparé à celle du sodium. De ce fait, il est plus judicieux de laver les solides fraîchement préparés avec de l'eau distillée chaude afin d'éliminer tout résidu alcalin provenant de l'agent précipitant (KOH, NaOH). Quelle que soit la méthode de préparation de l'hydroxyde de cérium à partir de NH_4OH , aucune variation dans le rapport $I_{\text{Ce3d}}/I_{\text{Ce4d}}$ n'a été observée avant et après calcination (tableau II. 4). De plus, l'analyse de surface et l'analyse élémentaire ne révèlent la présence d'aucune impureté.

Des informations complémentaires peuvent également être obtenues grâce à l'étude des spectres SPX du niveau 1s de l'oxygène (O1s). En effet, le photopic O1s des composés à base de cérium a fait l'objet de plusieurs études (28,29,33). Dans notre cas, et pour les composés 1 et 2, préparés respectivement avec NH_4OH et KOH, ces spectres (fig. II. 3) présentent deux composantes. Une première, à faible E_L vers $529,3 \pm 0,2$ eV, est attribuée à des espèces oxydes, et une deuxième, à forte E_L ($531,7 \pm 0,2$ eV) peut être due à des espèces hydroxyles et/ou des espèces hydratées par l'air ambiant. Le photopic de forte E_L est toujours moins intense que celui des espèces oxydes. Pour le composé 4, préparé avec NaOH et lavé à l'eau chaude, des résultats identiques à ceux ci-dessus ont été enregistrés (fig. II. 4 a,a'). Par contre, une augmentation significative de l'intensité du pic à $\sim 531,7$ eV est observée après calcination du solide (fig. II. 4 b, b') dans le cas du composé 3 (préparé avec NaOH et lavé à l'eau froide). Ce comportement peut être relié à la migration du sodium à la surface après calcination, ce qui, dans le cas précis, peut favoriser très probablement la présence des hydroxydes en surface.

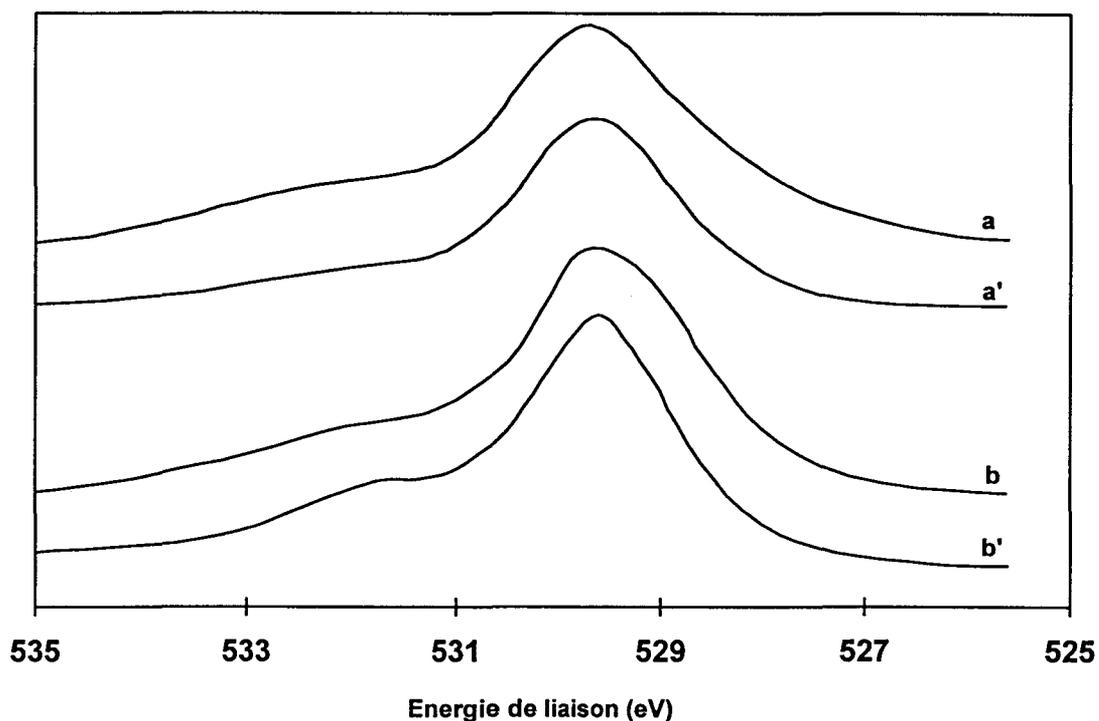


Figure II. 3. Spectres SPX du niveau O1s pour les composés (a) 1 et (b) 2. (a, b) non traités; (a', b') calcinés à 800°C pendant deux heures.

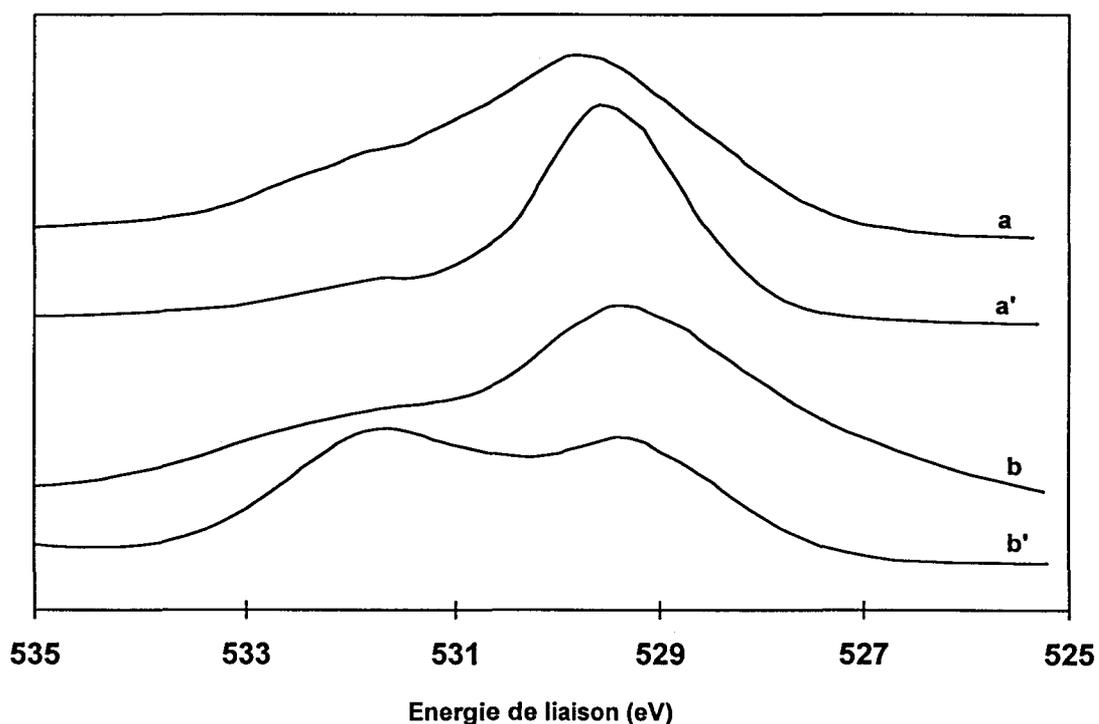


Figure II. 4. Spectres SPX du niveau O1s pour les échantillons préparés avec NaOH et lavés à l'eau (a) chaude, (b) froide. (a, b) non traités; (a', b') calcinés à 800°C pendant deux heures.

Enfin, il est important de préciser que le photopic à $E_L 529,3 \pm 0,2$ eV attribué à des espèces oxydes est caractéristique de CeO_2 selon PRALINE et al. (29), qui ont attribué les pics à $E_L 529,6$ et $530,3$ eV, à CeO_2 et Ce_2O_3 respectivement. Ces résultats confirment donc la présence d'une seule espèce Ce en surface: l'espèce Ce^{4+} .

II. A. 2. d) Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)

Les mesures RPE ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre VARIAN E9 muni d'une double cavité fonctionnant à une fréquence de l'ordre de 9,3 GHz (bande X). Le champ magnétique a été modulé à 100 kHz. Tous les spectres ont été enregistrés avec une puissance micro-onde suffisamment faible de façon à éviter la saturation du signal. Le facteur g a été déterminé par rapport à une référence «strong pitch» (de la suie déposée sur KCl) dont le signal possède une valeur $g=2,0028$. Tous les spectres ont été enregistrés à $-196^\circ C$ et à température ambiante.

La figure II. 5. a) représente le spectre RPE enregistré à $-196^\circ C$ pour l'hydroxyde de cérium préparé avec NH_4OH et calciné à $400^\circ C$ sous un flux d'air sec pendant deux heures. Ce spectre est similaire à celui observé dans le cas de CeO_2 réduit (1,4) et peut être attribué à des ions Ce^{3+} [ions f^1 ; $g_e > g_\perp > g_\parallel$]. Apparemment, le spectre est formé par deux signaux superposés : A ($g_\perp = 1,967$; $g_\parallel = 1,947$) et D ($g_\perp = 1,967$; $g_\parallel = 1,940$). Pour l'échantillon non traité, l'intensité du signal A est négligeable par rapport à celle du signal D (fig. II. 6). L'intensité du signal D décroît progressivement avec l'augmentation de la température de calcination pour disparaître complètement vers $800^\circ C$. Par contre, l'intensité du signal A croît lentement avec l'augmentation de température de calcination. Elle stagne à partir de $800^\circ C$ tout en restant inférieure à l'intensité initiale du signal D (figure II. 6).

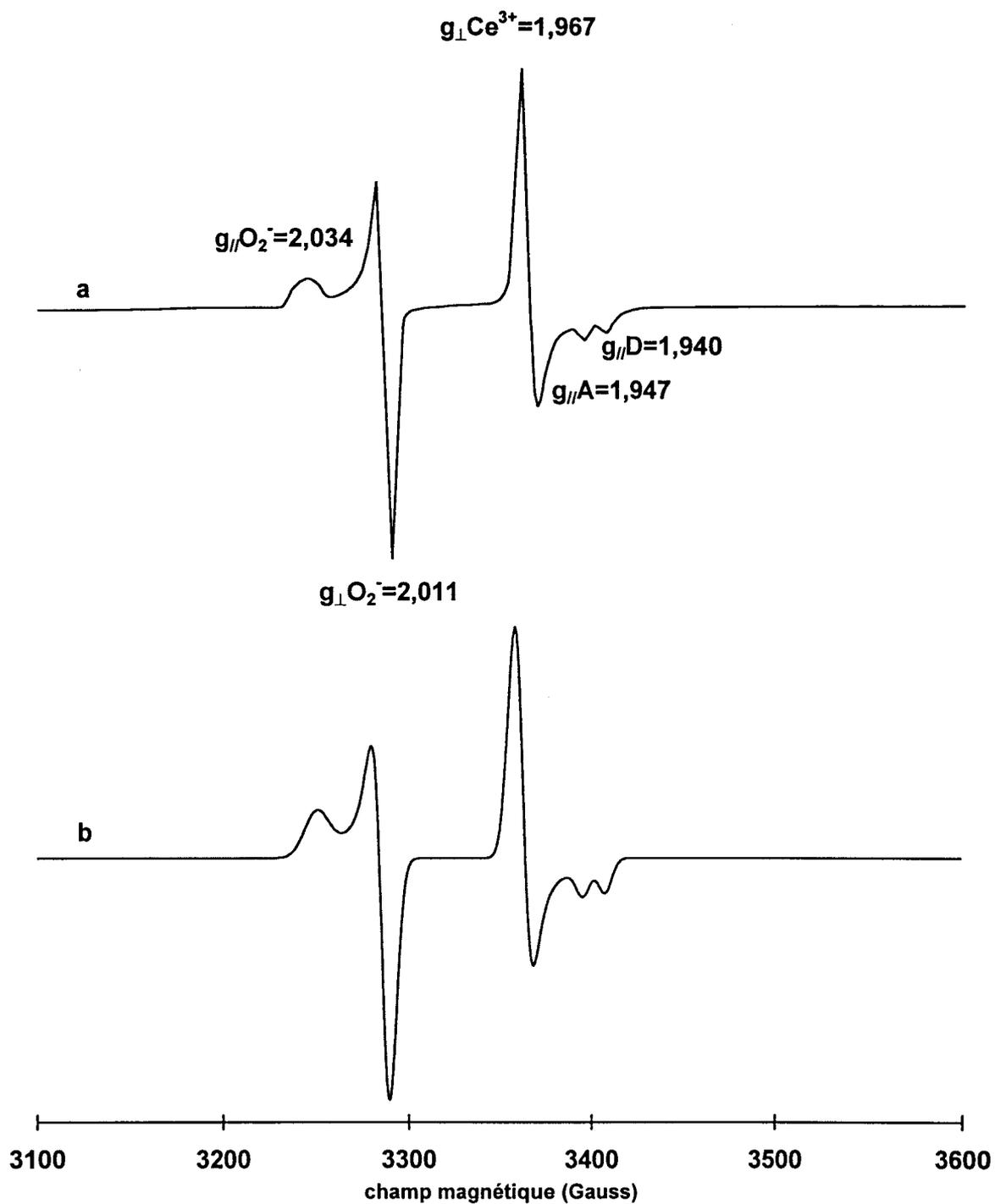


Figure II.5. Spectres RPE (a) enregistrés à -196°C pour l'hydroxyde de cérium préparé avec NH_4OH et calciné deux heures à 400°C sous air sec ;
(b) simulé de Ce^{3+} et $\text{O}_2^{\cdot -}$.

Pour les composés 2; 3; 4 et 5 les deux signaux A et D présentent le même comportement que le composé 1, présenté ci-dessus. Par contre, l'intensité du signal A devient nulle après calcination à 800°C dans le cas du composé 3, préparé avec NaOH et lavé à l'eau froide, ce qui n'est pas le cas pour le composé 4 lavé à l'eau chaude.

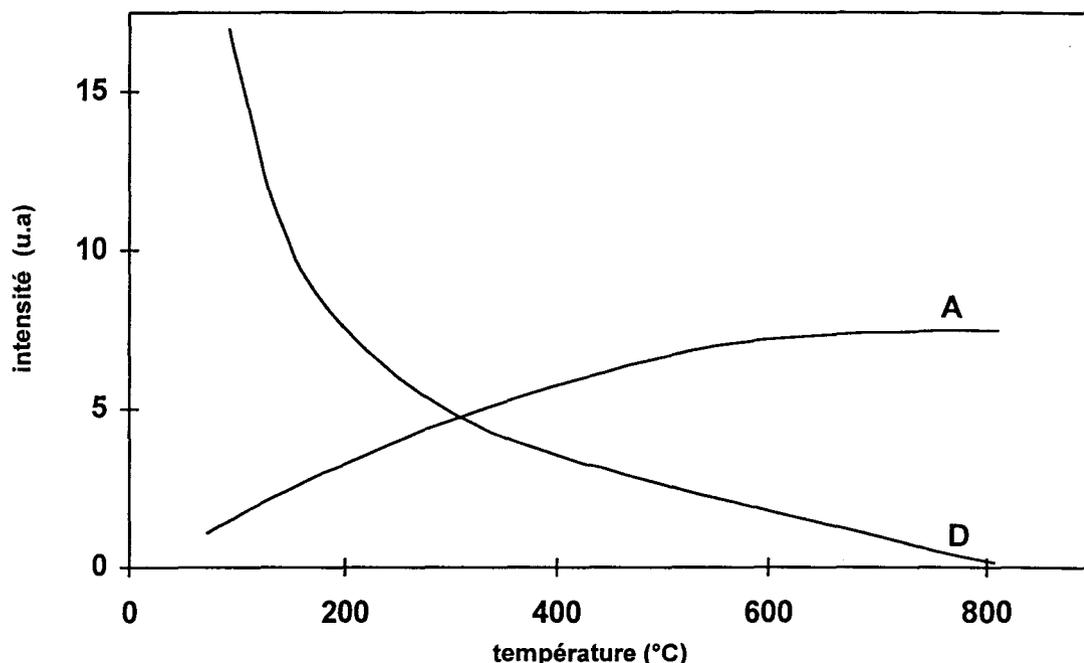


Figure II. 6. Variation des intensités des deux signaux RPE A et D du Ce^{3+} en fonction de la température de calcination.

Les deux signaux observés A et D peuvent être attribués à la présence de deux sites différents de Ce^{3+} dans le solide. Contrairement aux électrons des orbitales d, qui participent à la formation des liaisons, les électrons des orbitales f ont plutôt un effet d'écran qui se manifeste par une densité électronique plus ou moins importante autour de l'ion Ce^{3+} , et qui peut avoir des répercussions sur les valeurs de g. En effet, à partir de la variation des intensités de A et D en fonction de la déshydratation du solide (fig. II.6) et de la valeur de $g_{\parallel A}$, supérieure à celle de $g_{\parallel D}$, on peut déduire que les espèces Ce^{3+} (D) sont entourées par un nombre plus important de molécules d'eau que les espèces Ce^{3+} (A). De plus, il est connu que la calcination de ces oxydes crée des lacunes dans le solide. Par conséquent, le signal A est probablement dû à des ions Ce^{3+} dans la masse du solide stabilisés par des lacunes

d'oxygène, alors que le signal D correspondrait à des ions Ce^{3+} entourés de ligands facilement labiles.

En supposant que la totalité de l'hydroxyde non traité est un mélange de CeO_2 et Ce(OH)_4 avec une faible quantité de Ce(OH)_3 , cette dernière entité serait responsable du signal D observé en RPE. Durant la calcination sous air sec, une première fraction de Ce(OH)_3 se transforme en CeO_2 (inactive en RPE) et une deuxième en Ce_2O_3 responsable du signal A. Pour illustrer la variation des intensités des deux signaux A et D, la réaction suivante a été proposée :



Les sites Ce^{3+} (A) et Ce^{3+} (D) sont reliés à la présence des entités Ce_2O_3 et Ce(OH)_3 respectivement. En effet, à 800°C , Ce^{3+} (D) disparaît et l'intensité de A vaut approximativement la moitié de l'intensité initiale de D (figure II. 6), ce qui vérifie la stoechiométrie de la réaction [II. 3].

La disparition du signal RPE Ce^{3+} , dans le cas du composé 3 calciné à 800°C , peut être due à la présence de sodium dans le solide. En effet, comme l'étude SPX de ce composé l'a montré, l'augmentation de la température de calcination favorise la migration du sodium à la surface. Apparemment, cette migration facilite l'accès de l'oxygène dans la masse du solide pour oxyder tout résidu d'espèce Ce(III) en Ce(IV) .

En plus des signaux A et D, observés sur les spectres de tous les composés, un nouveau signal ($g_{\parallel} = 2,034$ et $g_{\perp} = 2,011$) apparaît lorsque la température de calcination augmente (figure II. 5). Les paramètres RPE de ce signal sont similaires à ceux attribués dans la littérature (36,37) à l'espèce O_2^- liée à l'ion Ce^{4+} donnant un signal RPE caractéristique d'une symétrie axiale. Le grand déplacement observé sur les valeurs de g par rapport aux valeurs attendues, considérant le modèle ionique de O_2^- (37), peut être dû à un couplage entre les orbitales des ions moléculaires O_2^- et les orbitales électroniques 4f des ions Ce^{4+} . La présence d'un signal intense dû aux ions O_2^- liés à Ce^{4+} révèle la disponibilité d'un grand nombre d'électrons provenant probablement des ions Ce^{3+} du réseau et capables d'être transférés aux molécules d'oxygène. De plus, ZHANG et KLABUNDE (38) ont mis en évidence trois types

d'adsorption de O_2^- sur CeO_2 selon les sites de surface. Par comparaison avec leurs résultats (38) on peut définir deux modes d'adsorption pour nos espèces O_2^- .

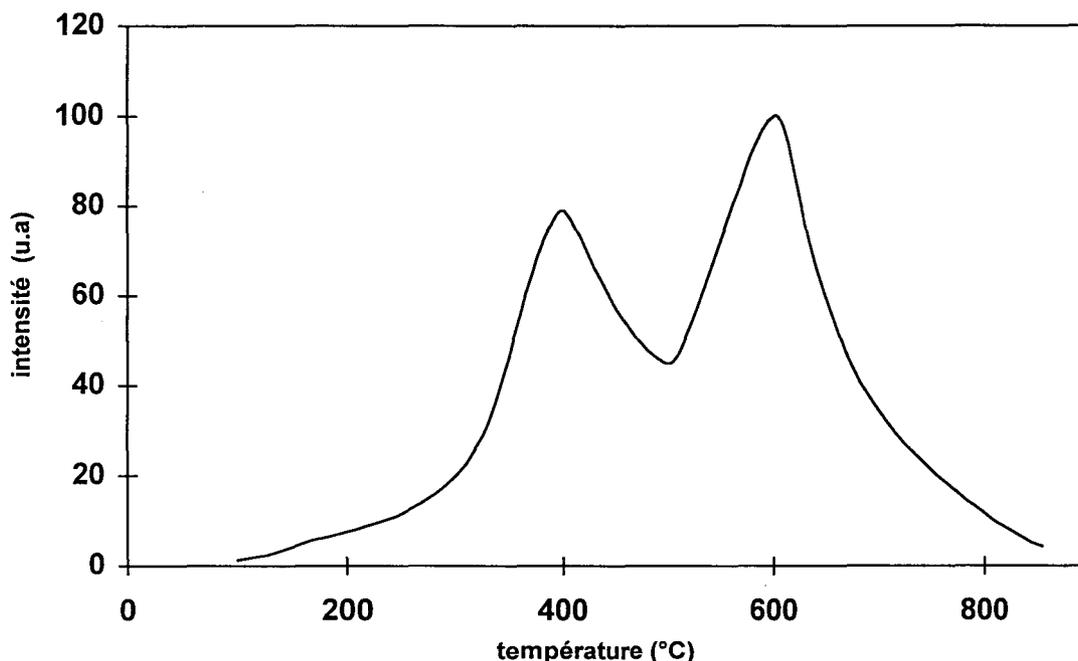


Figure II. 7. Variation de l'intensité du signal RPE de O_2^- en fonction de la température de calcination.

Pour le premier, des ions O_2^- seraient localisés en surface des ions Ce^{4+} et les deux atomes d'oxygène seraient équidistants de la surface. Le deuxième est très similaire ; cependant, l'environnement est légèrement différent. Cette hypothèse est en parfait accord avec la variation de l'intensité du signal O_2^- en fonction de la température de calcination (figure II. 7). Cette variation présente deux maxima (à 400°C et 600°C) probablement en relation avec les deux modes d'adsorption et avec la présence de deux sites Ce^{3+} dans le solide.

La figure II. 5. b) représente le spectre RPE calculé pour Ce^{3+} A, Ce^{3+} D et O_2^- . La simulation a été élaborée pour chaque entité traitée indépendamment en utilisant ses paramètres expérimentaux. Le spectre final est la somme des trois composantes, affectées de coefficients qui tiennent compte des intensités relatives de chaque espèce. Les largeurs de raies ont été mesurées et introduites comme paramètres de

simulation, alors que les formes des raies sont un mélange à 90% lorentzien et 10% gaussien pour avoir la meilleure concordance avec le spectre expérimental. Ainsi, le spectre final (fig. II. 5. b) présente la même allure que celui observé expérimentalement (fig. II. 5. a), ce qui vérifie nos hypothèses de départ à propos des deux sites de Ce^{3+} et du signal relatif à O_2^- .

Dans le but d'étudier la stabilité des ions Ce^{3+} en présence d'autres éléments, plusieurs oxydes mixtes de cérium et de cuivre, avec différentes concentrations en Cu, ont été préparés. Des imprégnations à sec de nitrate de cuivre sur le composé 4 calciné à 400°C sous air sec pendant six heures, ont été réalisées pour la préparation des solides.

Les spectres RPE de ces échantillons fraîchement préparés et non traités montrent une chute de l'intensité du signal Ce^{3+} quand la concentration en cuivre croît. Ce signal Ce^{3+} disparaît pour des concentrations en cuivre supérieures à $\text{Cu/Ce}=0,05$. De plus, il est important de signaler que même pour de très faibles concentrations en cuivre ($\text{Cu/Ce}<0,05$), le signal RPE du Ce^{3+} disparaît quand la température de calcination augmente. Ce comportement peut être relié à la présence du couple redox $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ qui favorise apparemment l'oxydation du Ce^{3+} en Ce^{4+} , surtout à haute température. Quand un échantillon calciné est traité sous une atmosphère réductrice, le signal Ce^{3+} est régénéré et peut être observé en RPE (1). Une étude plus détaillée sur des échantillons à base d'éléments de transition différents fera l'objet de la deuxième partie de ce chapitre.

II. A. 3. CONCLUSION

Plusieurs échantillons d'hydroxyde de cérium, préparés par différentes méthodes et avec différentes bases (NH_4OH , KOH , NaOH) ont été étudiés. L'hydroxyde non traité est constitué d'un mélange de CeO_2 et $\text{Ce}(\text{OH})_4$ avec une faible quantité de $\text{Ce}(\text{OH})_3$ présente probablement à l'intérieur du solide. L'étude SPX révèle la présence de l'espèce $\text{Ce}(\text{IV})$ en surface des solides. Toutefois, une partie de l'oxyde de cérium se présente sous la forme d'ions Ce^{3+} , qui peuvent s'arranger sous la forme de Ce_2O_3 même après calcination à haute température (800°C).

Apparemment, la présence de sodium, dans l'échantillon préparé avec NaOH et lavé à l'eau froide, facilite à de hautes températures l'oxydation des entités résiduelles de Ce^{3+} en Ce^{4+} . Enfin, cette étude a permis de mettre en évidence des espèces O_2^- liées aux ions Ce^{4+} .

II. B. LES ELEMENTS DE TRANSITION DANS LA CERINE

II. B. 1. PREPARATIONS

Dans le but d'étudier les sites et le mécanisme de formation des dimères, plusieurs cations (Cu^{2+} , Mo^{5+} , V^{4+} , Mn^{2+}) ont été introduits dans la cérine.

Pour la préparation de tous ces solides, une imprégnation à sec a été effectuée sur le composé 4 (*hydroxyde de cérium préparé à partir d'une solution de nitrate de Ce III et NaOH; tableau II.1*) calciné à 400°C sous un flux d'air sec pendant six heures.

Des solutions de nitrate de cuivre [$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$], oxalate de vanadyle [VO^{2+} ; $C_2O_4^{2-}$], heptamolybdate d'ammonium [$Mo_7O_{24}(NH_4)_6 \cdot 4H_2O$] et nitrate de manganèse [$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$], de concentration bien définies, ont été imprégnées sur l'oxyde de cérium calciné dans le but d'obtenir des solides avec un rapport atomique $M/Ce = 0,1$ ($M = Cu, V, Mo, Mn$).

Les échantillons ainsi obtenus ont été placés dans un micro-réacteur fermé permettant de travailler « in situ » à la température souhaitée sous atmosphère oxydante (air) ou réductrice (H_2 ou N_2). Les traitements thermiques ont été effectués sous un flux de gaz ou mélange de gaz sec. Un gradient de montée en température de $1^\circ C \text{ min}^{-1}$ permet d'atteindre la température de traitement, maintenue pour une durée précise. Le micro-réacteur est muni d'un tube RPE en quartz dans lequel le solide peut être transféré et placé dans la cavité de résonance du spectromètre RPE, sans changer d'atmosphère. Dans certains cas, le solide réduit peut être soumis à une réoxydation sous flux d'air sec à une température donnée.

II. B. 2. CARACTERISATION PAR RPE

La Résonance Paramagnétique Electronique se présente comme la meilleure technique pour l'étude de l'environnement d'espèces ayant un ou plusieurs électrons non appariés, particulièrement pour les ions de métaux de transition qui feront l'objet de notre étude. En effet, dans le cas où on est en présence de plusieurs électrons célibataires, une structure fine apparaît et le système « éclate » en plusieurs états. En plus de l'effet ZEEMAN, les interactions d'échange isotrope et anisotrope de même que les interactions dipolaires, doivent être prises en considération pour l'interprétation du spectre RPE, comme nous l'avons déjà détaillé dans le chapitre I.

II. B. 2. a) 1. Cu / CeO₂

Le spectre RPE obtenu pour l'échantillon Cu/CeO₂ fraîchement imprégné et non traité (fig. II. 8. a) est la superposition de deux signaux: le premier, ayant une structure hyperfine mal résolue ($g_{\perp}=2,032$), est caractéristique des ions Cu²⁺ en symétrie axiale (39-41); le second, isotrope, centré à $g_{\text{iso}}=2,142$ avec une largeur pic à pic $\Delta H = 200$ Gauss, peut être attribué à des petits agrégats d'ions cuivre (II) entourés de molécules d'eau (42-44). Contrairement à la cérine non imprégnée, aucune trace des espèces Ce³⁺ et O₂⁻ n'est détectée.

La figure (II. 8. b) représente le spectre RPE de l'échantillon Cu/CeO₂ après calcination à 800°C. Des spectres similaires ont été obtenus (1, 39, 43) pour des composés mixtes Cu/Ce préparés par la méthode de co-précipitation. Le spectre est exactement le même: il n'est affecté ni par la méthode de préparation ni par le rapport Cu/Ce dans la gamme de teneurs étudiées. Comme il a déjà été décrit, le spectre est constitué de deux pics séparés d'environ 700 Gauss de chaque côté d'un signal complexe composé de plusieurs raies fines et centré à $g \approx 2$. Le signal central, formé de deux séries de quatre raies (composantes parallèles et perpendiculaires), est caractérisé par $g_{\parallel} = 2,237$; $g_{\perp} = 2,029$; ($g_{\text{iso}} = 2,098$); $A_{\parallel} = 160$ G et $A_{\perp} = 28$ G ($A_{\text{iso}} = 75,3$ G). Ces paramètres sont caractéristiques d'ions Cu²⁺, isolés, dans une

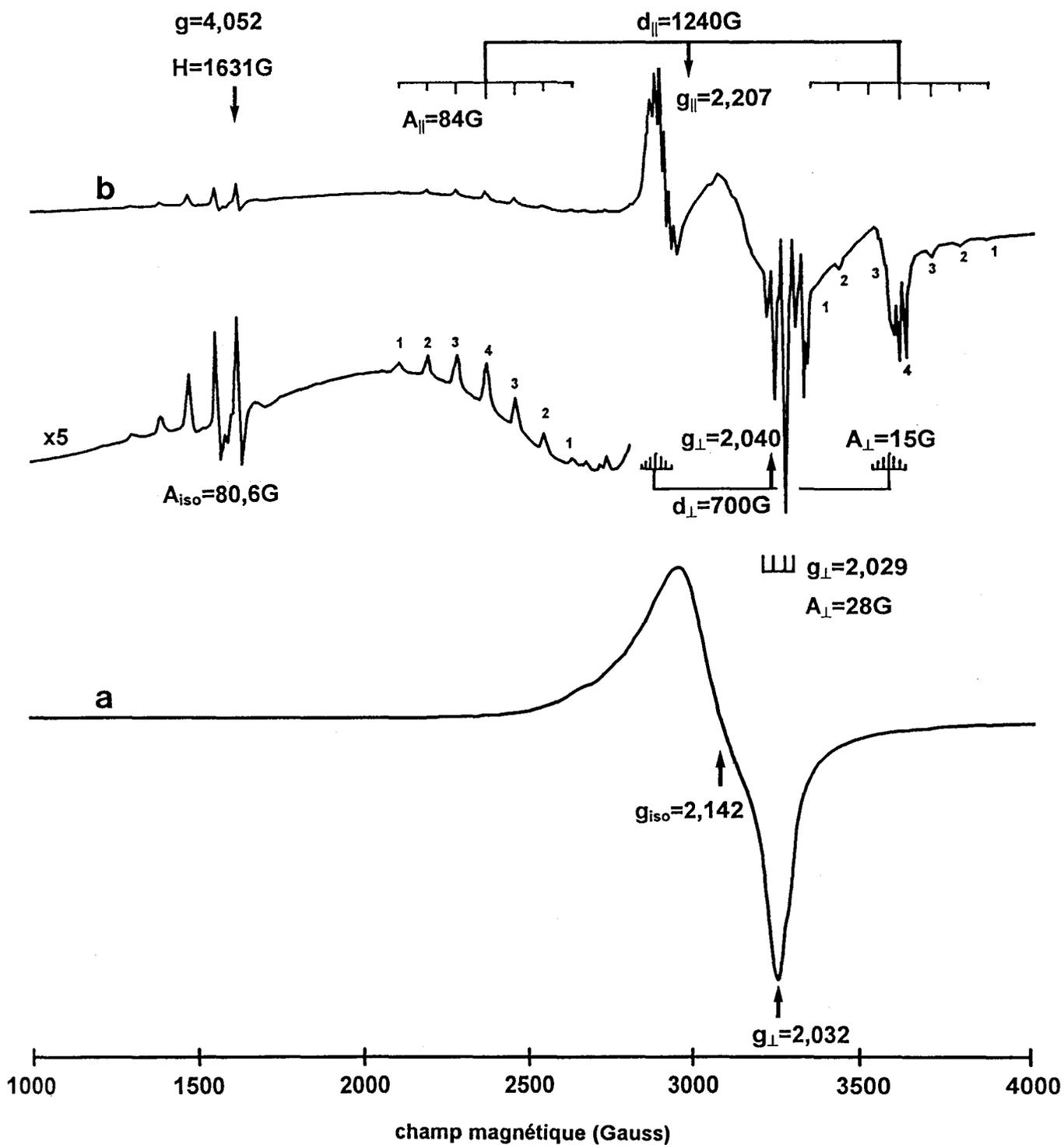


Figure II. 8. Spectres RPE enregistrés à -196°C pour l'échantillon Cu/CeO_2 ($\text{Cu/Ce}=0,1$) (a) non traité; (b) calciné sous air à 800°C .

symétrie octaédrique distordue tétraгонаlement. La structure hyperfine de la composante perpendiculaire présente cinq raies au lieu de quatre ($l = 3/2$). La cinquième raie (au champ le plus important) est désignée par la raie magique dont la présence et l'origine seront étudiées dans la partie concernant la simulation des spectres RPE.

Les deux signaux observés à champ normal ($H \sim 3150$ G) correspondent aux deux transitions permises $\Delta M_S = \pm 1$ de la structure fine. Comme il s'agit d'une symétrie axiale, deux composantes perpendiculaires et deux composantes parallèles sont observées. La structure hyperfine est également présente, et se traduit par l'éclatement de chacune des composantes en sept raies d'intensités relatives 1;2;3;4;3;2;1 provenant du couplage entre les deux électrons célibataires et les spins nucléaires des deux ions Cu^{2+} ($I_{\text{total}}=3$). Les paramètres RPE de la paire d'ions ont été calculés aux milieux des composantes parallèles et perpendiculaires pour les valeurs de g ($g_{\parallel} = 2,207$; $g_{\perp} = 2,040$; $g_{\text{iso}} = 2,096$), les valeurs de A étant les séparations entre deux raies consécutives de la structure hyperfine ($A_{\parallel} = 84$ G; $A_{\perp} = 15$ G; $A_{\text{iso}} = 38$ G). De plus, un signal situé à champ magnétique faible (champ moitié) a été observé ($g = 4,052$; $H = 1631$ G) et correspond à la transition interdite $\Delta M_S = \pm 2$. Il est de faible intensité et sa présence prouve que le signal complexe observé à champ normal est bien un signal de dimère (46).

La haute résolution du signal à champ moitié montre que la constante de couplage hyperfin est de 80,6 Gauss. Cette valeur est très proche de celle observée, pour le signal à champ normal, dans le cas de la paire d'ions Cu^{2+} . Comme les spectres correspondant aux ions Cu^{2+} monomères et dimères ont des valeurs de g presque identiques et des valeurs propres du tenseur A du dimère voisines de la moitié de celles des ions Cu^{2+} isolés, on peut dire que les ions Cu^{2+} monomères sont les précurseurs des dimères et que les ions Cu(II) se trouvent localisés dans des sites identiques (43,46).

En étudiant la variation de l'intensité du signal de dimère en fonction de la température d'enregistrement du spectre [équation I. 17], on a pu calculer la valeur de

la séparation énergétique entre l'état singulet et l'état triplet du dimère $J = -52 \text{ cm}^{-1}$. La valeur de D étant évaluée à $0,066 \text{ cm}^{-1}$ d'après l'équation [I. 16]. De plus, la distance interionique, séparant les deux ions Cu^{2+} constituant le dimère, a été évaluée à $3,6 \text{ \AA}$ d'après le rapport d'intensité du signal de dimère pour $\Delta M_S = \pm 1$ et $\Delta M_S = \pm 2$ [équation I. 18]. La valeur observée ($3,6 \text{ \AA}$) est très proche de celle rapportée dans la littérature ($3,4 \text{ \AA}$) pour un rapport $\text{Cu/Ce} = 0,01$ (39) et pour d'autres rapports de Cu/Ce ($3,6 \pm 0,3 \text{ \AA}$) (43). En effet, on a démontré que la forme du spectre et la distance interionique ne changent pas quels que soient les rapports atomiques Cu/Ce .

Par ailleurs, une réduction à faible température (100°C) affecte fortement le signal de dimère qui diminue en intensité alors que l'intensité du signal monomère augmente pendant le même temps. En augmentant davantage la température de réduction ($150^\circ\text{C} - 250^\circ\text{C}$), le signal RPE relatif aux monomères diminue pour ensuite disparaître. Suivant l'élévation de la température, ce phénomène peut être expliqué par une réduction des dimères en deux étapes: destruction de la structure du dimère pour donner des monomères qui se réduisent à leur tour en Cu^+ et Cu^0 , inactifs en RPE.

II. B. 2. a) 2. Simulation des spectres RPE de Cu^{2+} : monomère et dimère

Pour mieux comprendre et pouvoir expliquer les spectres RPE observés pour l'oxyde de cuivre supportés sur la cérine, des études en bande Q ont été entreprises (fig. II. 9 [réf. 45]). Toutes les raies observées en bande X ont pu être identifiées à l'exception d'un signal dénoté A^* dont l'origine était inexpliquée.

Le but de notre étude par simulation est de confirmer les paramètres RPE (en reconstituant les spectres expérimentaux dans les deux cas, bande X et bande Q), de comprendre et interpréter le signal A^* observé en bande Q, ainsi que la raie magique en bande X.

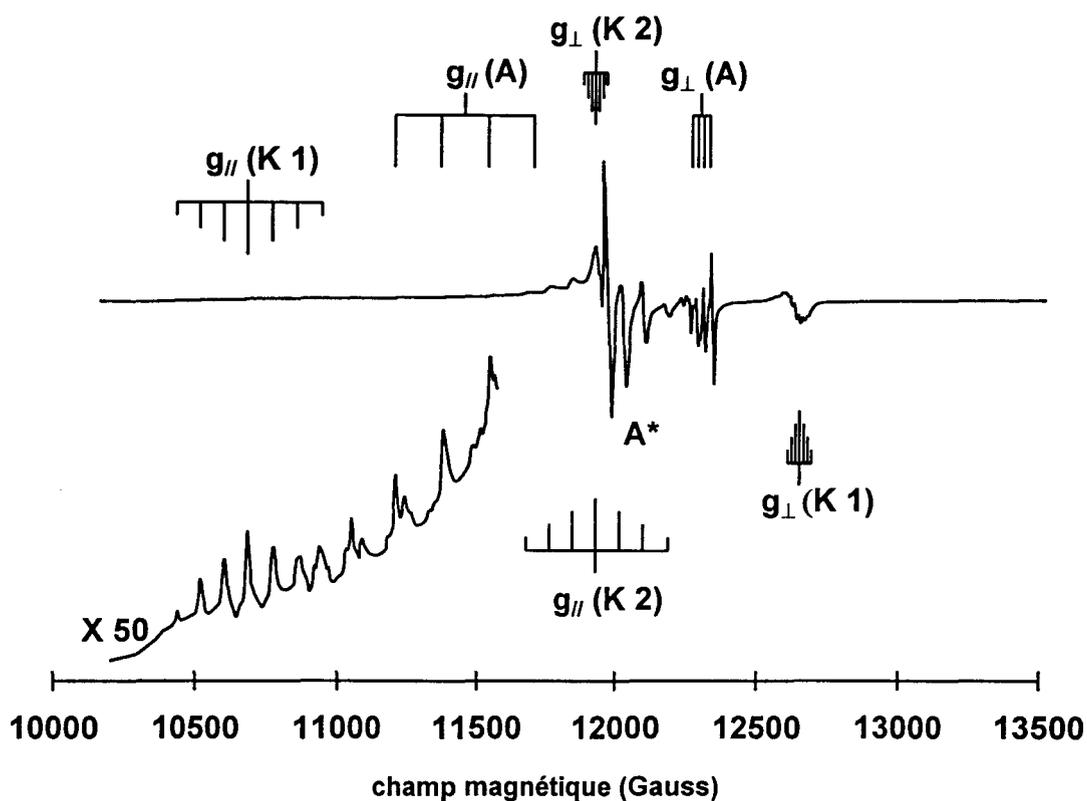


Figure II.9. Spectre RPE observé en bande Q pour un échantillon Cu/Ce=1 calciné à 800°C (réf. 45).

La figure (II. 10) représente les spectres simulés d'un monomère de Cu^{2+} , dans une symétrie axiale, en fonction de la fréquence. Sur le spectre simulé de la bande X (9,25 GHz), on distingue bien trois composantes parallèles de la structure hyperfine ($I=3/2$), la quatrième étant masquée par les composantes perpendiculaires. La cinquième raie (magique) est également observée après les quatre composantes perpendiculaires. L'avantage de la bande Q est de pouvoir éclater le spectre ou plutôt de l'étaler sans changer ses paramètres RPE. Le spectre simulé à une fréquence de 35 GHz (fig. II. 10) montre clairement la séparation des quatre composantes parallèles et perpendiculaires. En outre, la raie magique qui dépend effectivement de la fréquence, n'est plus observable.

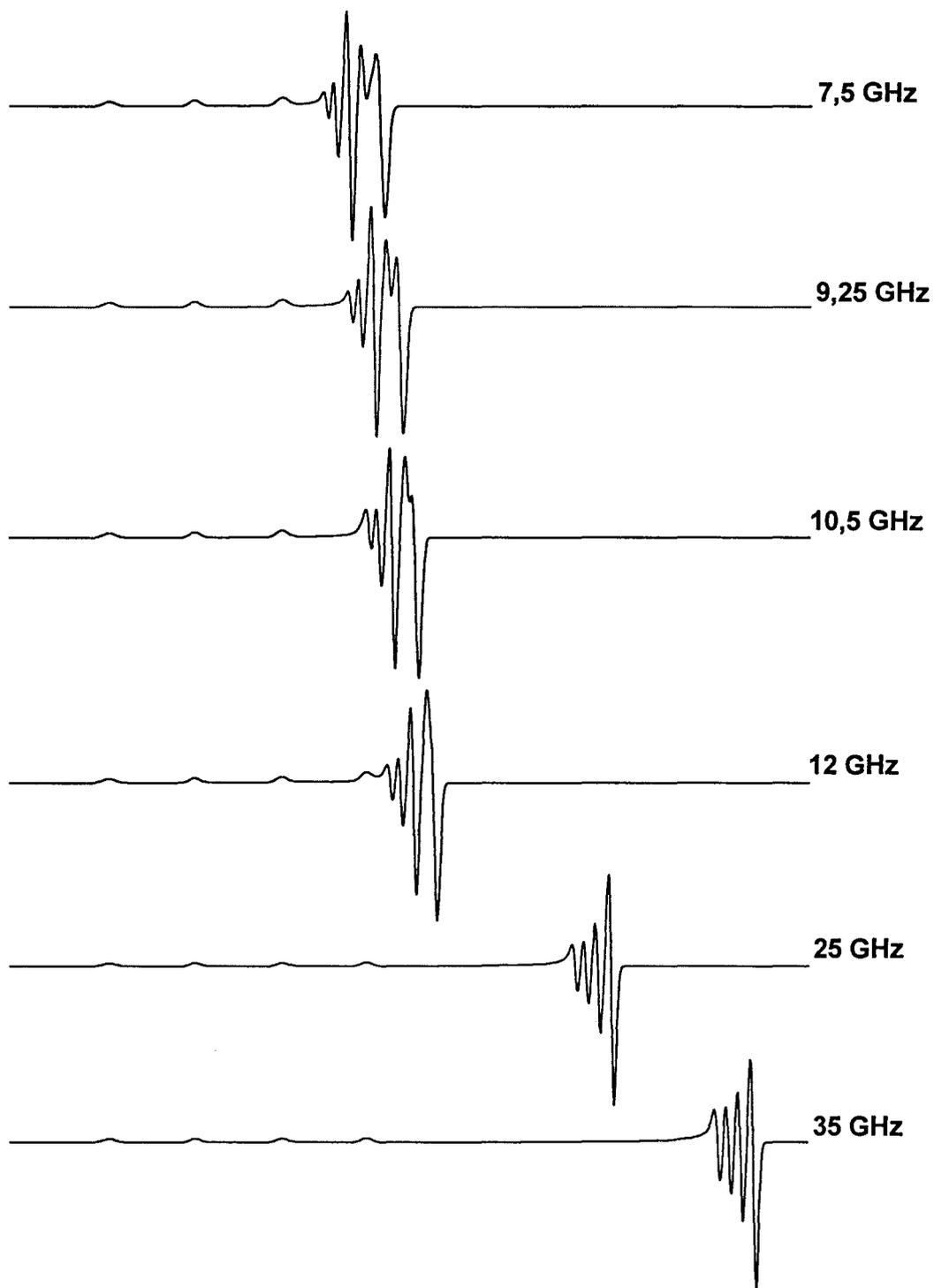


Figure II. 10. Spectres RPE des ions Cu²⁺ isolés en symétrie axiale simulés en fonction de la fréquence.

En suivant l'évolution du signal RPE des ions Cu^{2+} isolés en fonction de la fréquence, la raie dite « magique » n'est plus observable pour une fréquence supérieure à 12 GHz.

Pour que les raies de la structure hyperfine des deux composantes parallèles et perpendiculaires ne chevauchent pas, il faut que :

$$\Delta H > \frac{3}{2} (A_{\parallel} + A_{\perp})$$

ΔH étant $|H_{\perp} - H_{\parallel}|$. Notons que ΔH augmente de façon continue avec la fréquence (ν), alors que $\frac{3}{2} (A_{\parallel} + A_{\perp})$ est une constante indépendante de ν . Tant que le chevauchement des deux structures hyperfines, parallèle et perpendiculaire a lieu $\{\Delta H < \frac{3}{2} (A_{\parallel} + A_{\perp})\}$, il induira une perturbation du second ordre qui sera traduite par la présence de la raie magique observée à des fréquences inférieures à 12 GHz, la limite pour laquelle ΔH sera supérieure à $\frac{3}{2} (A_{\parallel} + A_{\perp})$, dans notre cas.

Le spectre global simulé en bande X (fig. II. 11. a) est en complète concordance avec le spectre observé expérimentalement (fig. II. 8. b). Ce spectre est le résultat de la sommation de trois signaux (monomère et dimère ; $\Delta M_S = \pm 1$ et $\Delta M_S = \pm 2$) calculés séparément et additionnés par la suite en respectant les intensités relatives de chacune des composantes. Les intensités ont été mesurées, sur les spectres expérimentaux, en effectuant une double intégration de chaque signal grâce à un programme informatique élaboré au laboratoire par A. BENNANI (17) dans le cadre de sa thèse.

De même que pour la bande X, le spectre a été calculé en deux étapes pour la bande Q ($\nu = 35$ GHz). Le signal à champ moitié ($\Delta M_S = \pm 2$), étant ~ 15 fois moins intense que celui de la bande X ($\nu = 9,25$ GHz), n'a pas été observé expérimentalement (fig. II. 9). Le spectre global simulé en bande Q (fig. II. 11. b) présente le même signal A^* observé dans la figure II. 9. Ce signal, inexpliqué jusqu'à maintenant, n'est autre qu'une des deux composantes de la structure fine du dimère. Dans le but de mieux comprendre et d'interpréter ce comportement du signal du dimère avec la variation de la fréquence, des simulations du dimère ont été entreprises à différentes fréquences.

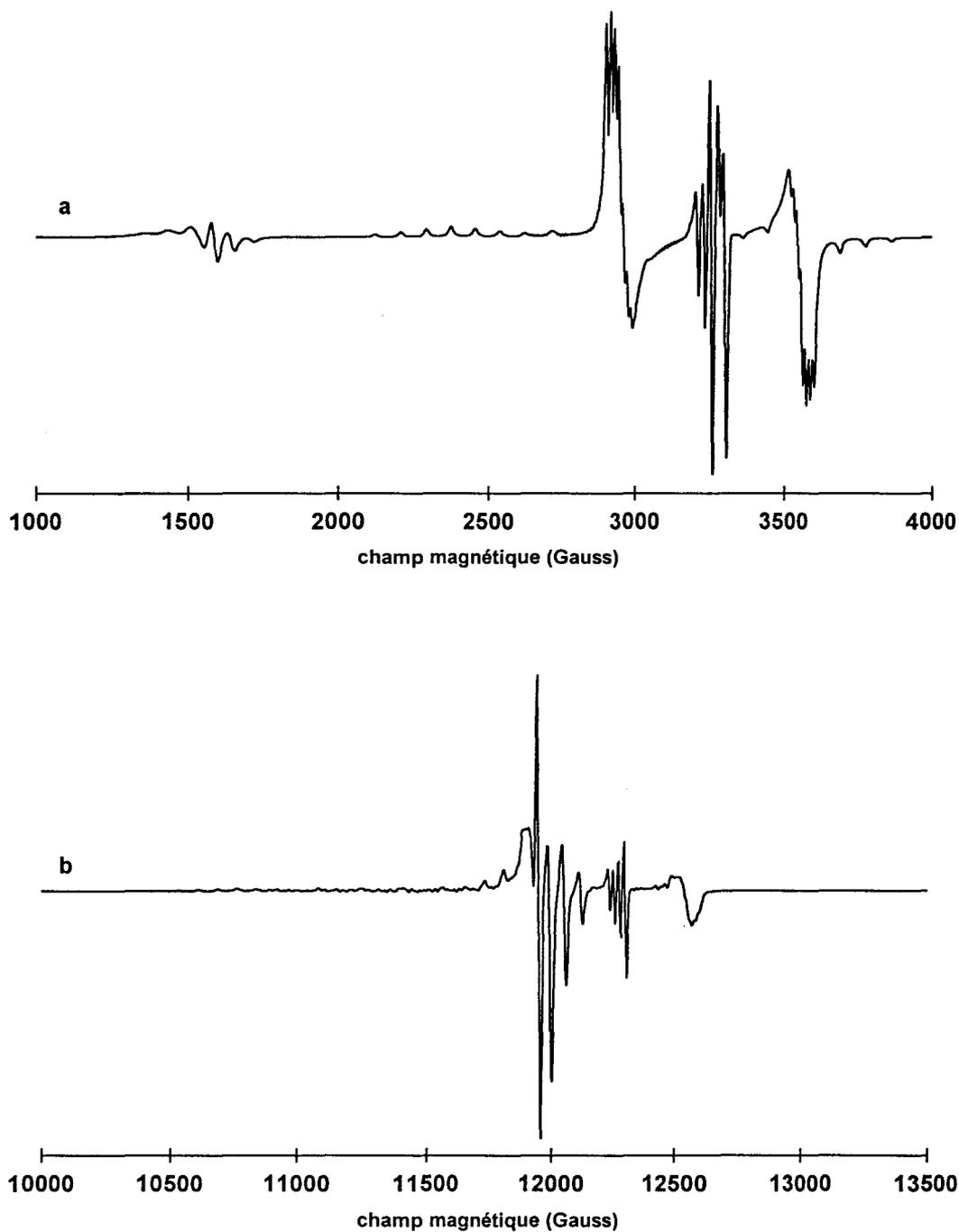


Figure II. 11. Spectres RPE simulés d'un monomère et d'un dimère de Cu^{2+}
(a) bande X; (b) bande Q.

La figure II. 12 représente des spectres de dimères simulés avec une fréquence (ν) variant entre 3 et 56 GHz. La forme du spectre change pour chaque valeur de ν tout en conservant les mêmes valeurs de d_{\perp} , d_{\parallel} , g_{\perp} , g_{\parallel} , A_{\perp} et A_{\parallel} . En effet,

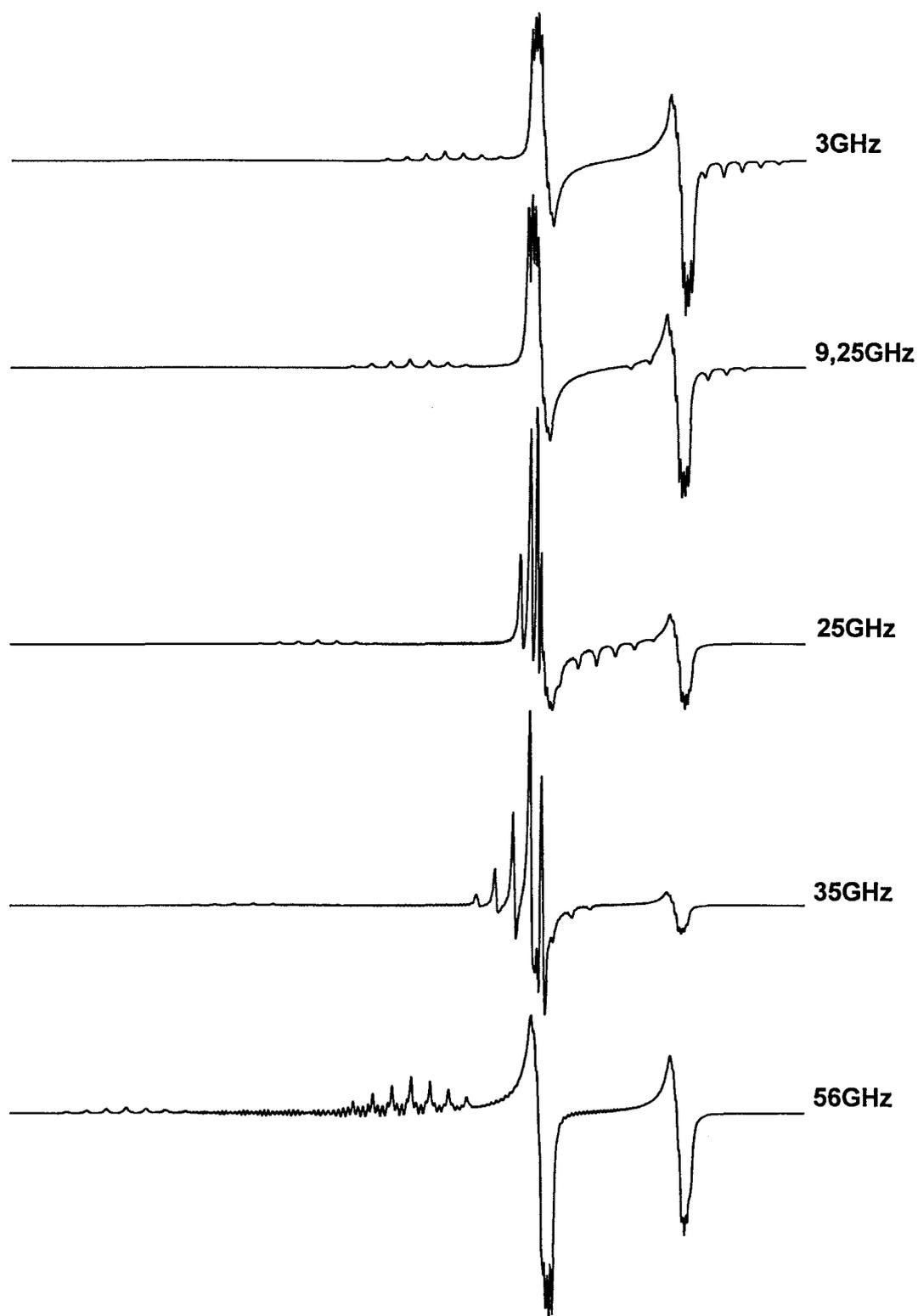


Figure II.12. Spectres RPE des dimères de Cu^{2+} en symétrie axiale simulés en fonction de la fréquence.

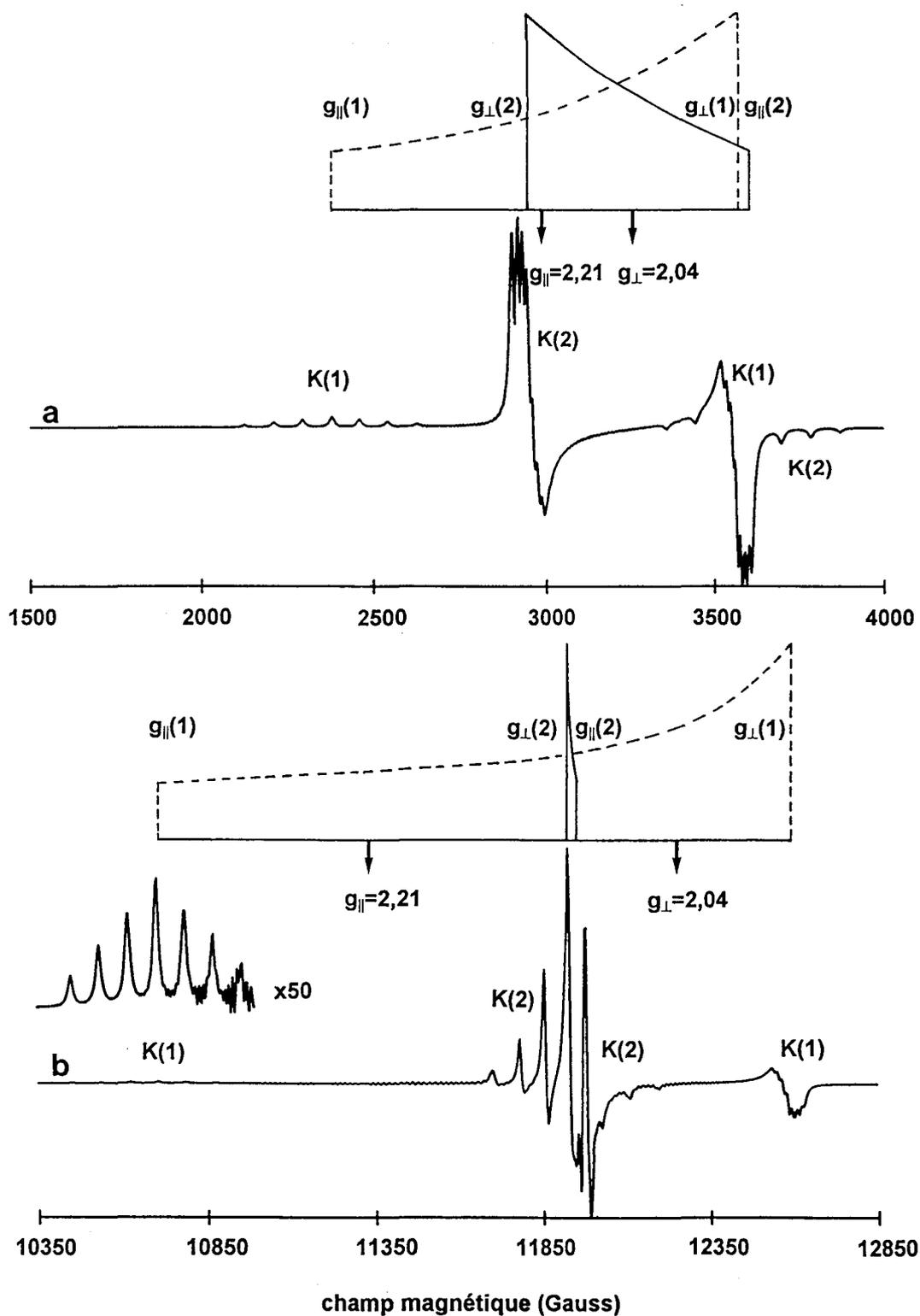


Figure II.13. Spectres RPE du dimère simulé (a) en bande X; (b) en bande Q.

pour chaque signal K(1) ou K(2) constituant la structure fine du spectre de dimère (fig. II. 13), la séparation entre les composantes parallèles et perpendiculaires ($\Delta H1$ et $\Delta H2$) varie avec la fréquence appliquée. Cette variation est linéaire et devient égale à zéro pour le signal K(2) quand $\nu_2 = 33,88$ GHz (fig. II. 14). A cette valeur, $g_{\perp}(2)$ doit être égale à $g_{\parallel}(2)$. Dans de telles conditions, la structure hyperfine des

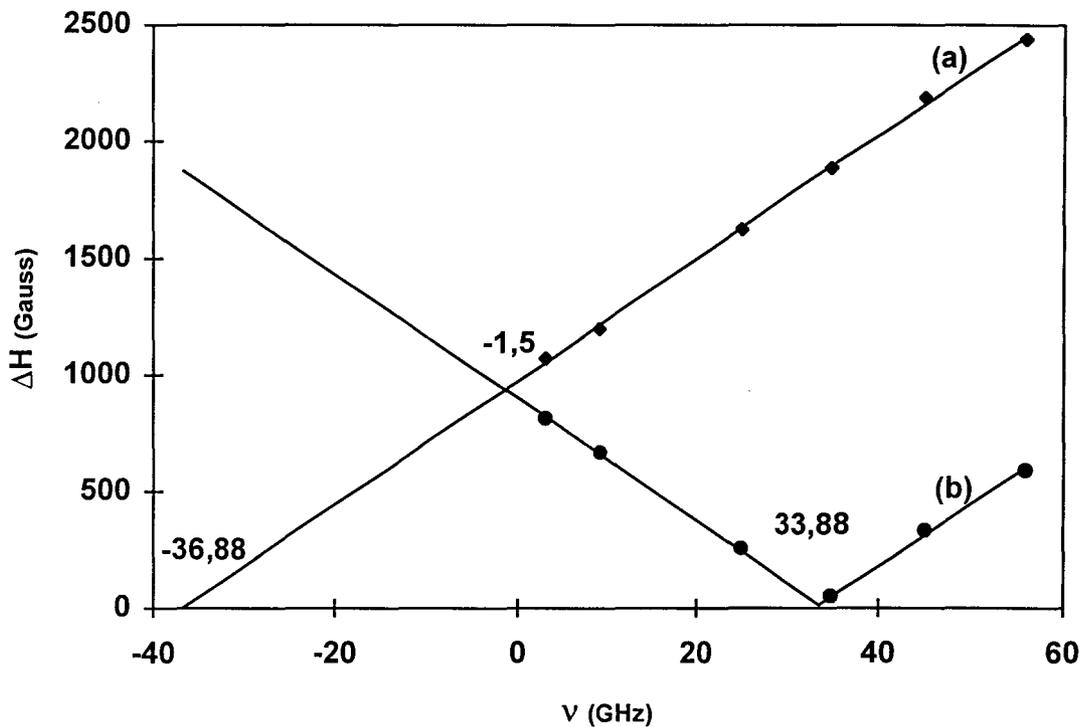


Figure II.14. Variation de (a) $\Delta H1$ et (b) $\Delta H2$ avec la fréquence.

composantes perpendiculaires et parallèles du signal K(2) donne des raies exaltées en forme de dispersion (47), alors que K(1) conserve l'allure d'un signal d'absorption. Du fait que la fréquence utilisée en bande Q (35 GHz) est très proche de ν_2 (33,88 GHz), le signal A* observé sur le spectre de dimère en bande Q (fig. II. 9) n'est autre que la structure hyperfine de l'une des deux composantes de la structure fine. De plus, en travaillant par extrapolation, il peut être remarqué que $\Delta H1$ est égal à zéro pour une fréquence $\nu_1 = -36,88$ GHz, le point d'intersection des deux droites (a) et (b) se situe alors à -1,5 GHz. Comme ces deux dernières valeurs sont des fréquences négatives, elles n'ont pas de sens physique. Toutefois, il serait

intéressant d'élaborer une étude théorique pour approfondir ce sujet, en collaboration avec des physiciens et des mathématiciens, sachant que les deux fréquences ν_1 et ν_2 se trouvent en symétrie par rapport au point d'intersection des deux droites.

II. B. 2. b) 1. Mo / CeO₂

Le spectre RPE de l'échantillon Mo/CeO₂ non traité est identique à celui déjà observé pour la cérine seule, caractéristique des entités Ce³⁺A et Ce³⁺D. Une calcination sous air sec à 500°C ne modifie pas les paramètres du signal observé. Par contre, après traitement thermique à 800°C sous azote, on constate l'apparition d'un nouveau signal (fig. II. 15. a). Le spectre RPE est constitué d'un doublet séparé par 245 Gauss et situé de part et d'autre d'un signal central vers $g \approx 1,93$. A faible champ magnétique ($g=3,775$), un signal de faible intensité est également noté. La présence de ce dernier signal et du doublet (structure fine) est caractéristique de l'existence de paires d'ions Mo⁵⁺ dans le solide. Le signal de faible intensité correspond à la transition interdite ($\Delta M_S = \pm 2$) alors que, le doublet observé à champ magnétique normal ($H_{iso} = 3432$ G) correspond à la transition permise ($\Delta M_S = \pm 1$).

Le signal de symétrie axiale observé à ($g_{\perp} = 1,931$; $g_{\parallel} = 1,914$), est caractéristique d'une configuration d¹ et peut être attribué à des ions monomères de Mo⁵⁺ avec des ligands oxygénés ($g_{\perp} > g_{\parallel}$) (52). Des spectres similaires ont été obtenus pour ces mêmes espèces (Mo⁵⁺) dans différentes matrices (48-56). Le spectre RPE n'est observé qu'à basse température (-196°C). SHELIMOU et al. (56) ont attribué l'absence du signal RPE à la température ambiante à des ions Mo⁵⁺ présentant une symétrie tétraédrique du fait que le temps de relaxation spin-réseau est très court à cette température. En revanche, MARTINI (48) affirme que des ions Mo⁵⁺ en site tétraédrique ne peuvent pas être observés même à -196°C. Enfin CHE et al. (50, 52, 55) ont montré que de fortes distorsions, comme dans le cas d'ions Mo⁵⁺ en site tétraédrique, peuvent être mises en évidence en RPE.

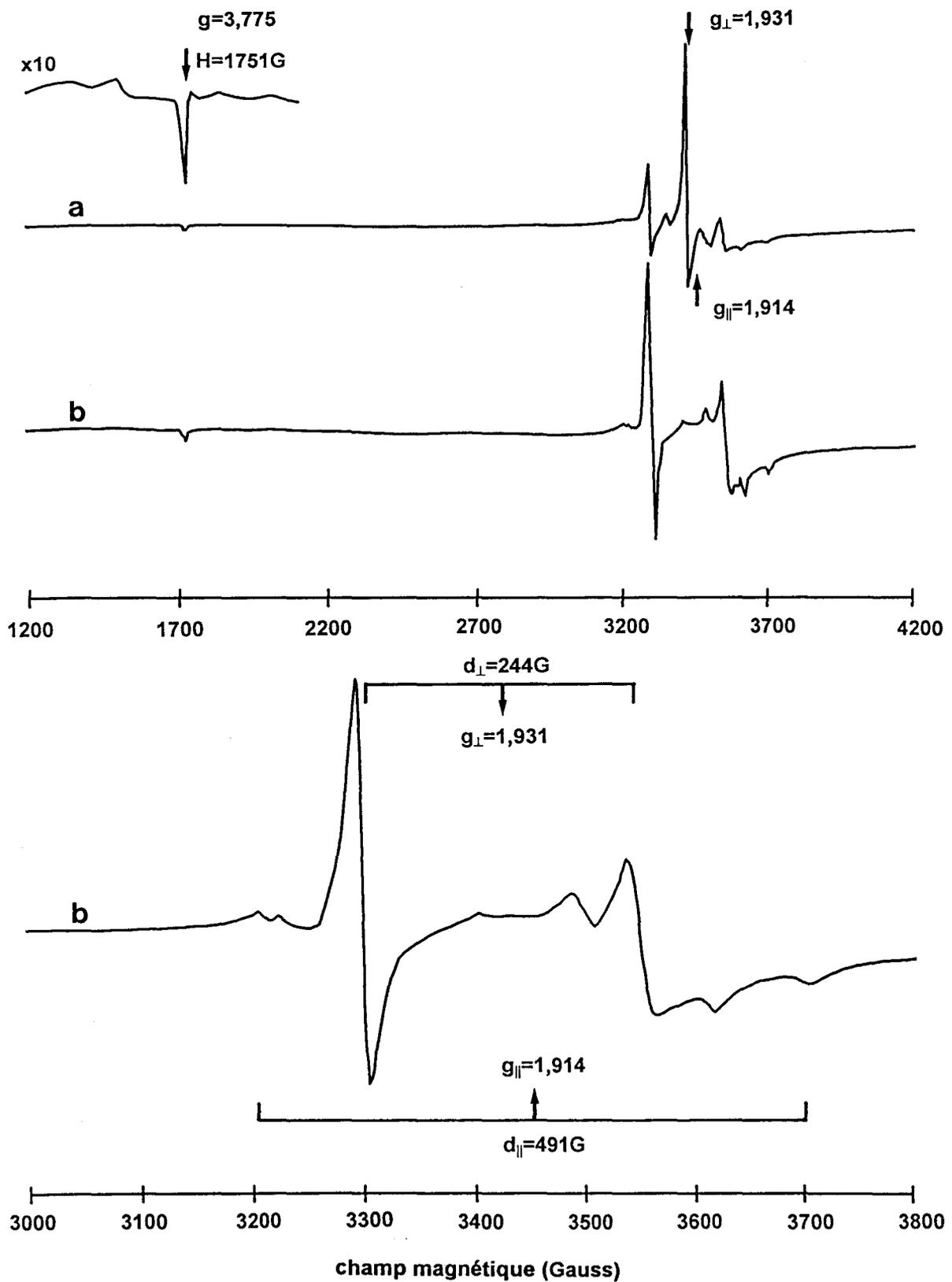


Figure II.15. Spectres RPE enregistrés à -196°C du Mo/CeO_2 ($\text{Mo/Ce}=0,1$)
 (a) traité sous azote à 800°C ; (b) réoxydé sous air à température ambiante.

Dans notre cas, vu les valeurs de g ($g_{\perp}=1,931$; $g_{\parallel}=1,914$), il est très probable que se soient les fortes interactions spin-réseau (temps de relaxation très court) qui empêchent l'observation du signal RPE à température ambiante même si on est en présence d'une symétrie octaédrique avec une légère distorsion tétragonale. En effet, pour des ions d^1 situés dans une symétrie octaédrique déformée tétragonalement des valeurs de g sont telles que le rapport $\alpha = \frac{g_e - g_{\parallel}}{g_e - g_{\perp}}$ est égal à $4\delta/\Delta$ où Δ et δ représentent les séparations des niveaux d'énergie entre l'état fondamental (d_{xy}) et les deux niveaux excités couplés par l'interaction spin-orbite selon les directions parallèle (d_{z^2}) et perpendiculaire (d_{xy} , d_{xz}) respectivement. Le rapport α caractérise l'amplitude de la distorsion tétragonale (δ) relativement à celle du champ axial octaédrique (Δ) (57). Pour les ions Mo^{5+} dans la cérine, α est égal à 1,24. Par comparaison avec les valeurs de g et de α données par la littérature (50-57), on peut dire que la symétrie des ions Mo^{5+} dans la cérine est octaédrique et que la distorsion tétragonale n'est pas très forte. Nos valeurs de g sont comparables avec celles observées pour des composés comme $PMoW_{11}O_{40}^{4-}$ (49) et $Mo_6O_{19}^{3-}$ (52). En effet, le modèle proposé par CHE et al. (52) met en évidence l'ion Mo^{5+} dans une structure octaédrique distordue avec six ligands; cinq sont identiques et partagés avec d'autres ions Mo^{5+} et la sixième liaison plus courte que les autres de type $Mo=O$.

En réoxydant, à température ambiante et sous air, l'échantillon préalablement réduit, le signal relatif aux ions Mo^{5+} monomères disparaît complètement alors que le doublet de la structure fine diminue légèrement d'intensité (fig. II. 15. b). Il apparaît donc que les ions Mo^{5+} monomères sont plus facilement oxydables que les dimères. D'après la figure (II. 15. b) les valeurs de $g_{\parallel}=1,914$ et $g_{\perp}=1,931$ du dimère ont été déterminées en mesurant le champ magnétique aux centres des deux composantes parallèle et perpendiculaire respectivement. Ces valeurs sont identiques à celles obtenues pour le monomère, par conséquent, monomères et dimères sont localisés dans un même environnement; les monomères se présentent de plus comme les précurseurs des dimères.

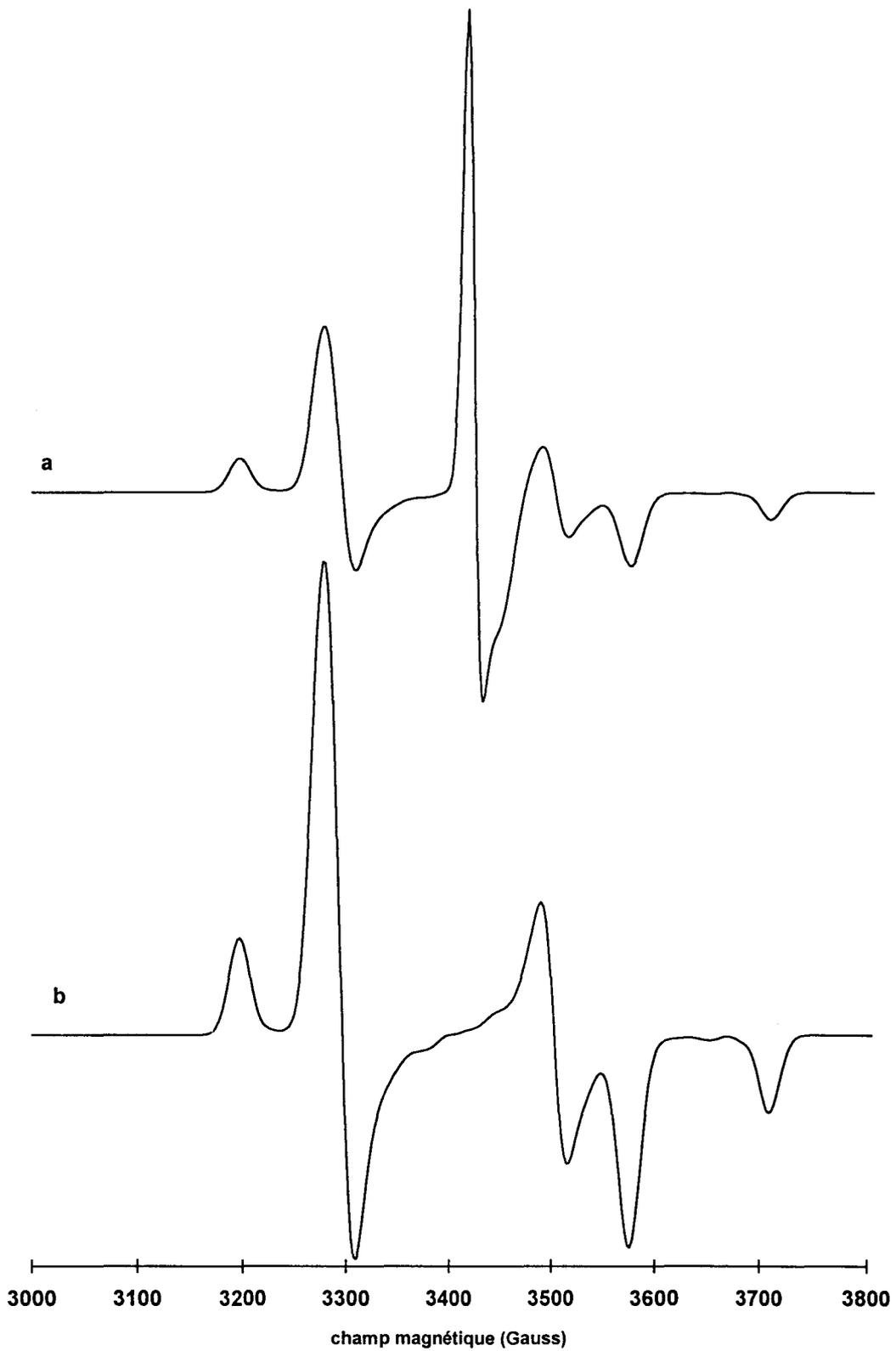
D'après l'équation [I. 18], la distance interionique entre les deux ions Mo^{5+} a été évaluée à 3,2 Å. Cette valeur est proche de celle obtenue dans le cas de dimères de cuivre, ce qui rend très probable la présence des ions Mo^{5+} et Cu^{2+} dans des sites identiques du réseau de la cérine.

La structure fine révélée sur le spectre nous a permis de calculer la constante d'interaction d'échange anisotrope $D = 0,0225 \text{ cm}^{-1}$. Comme les signaux RPE n'ont pas pu être observés à température ambiante, cela a rendu impossible la détermination de J à partir de l'équation [I. 17]. Par contre, d'après les équations [I. 15 et I. 20] on a pu déterminer D_{dip} , D_{ex} et J qui ont respectivement les valeurs suivantes: $D_{\text{dip}} = -0,0772 \text{ cm}^{-1}$, $D_{\text{ex}} = 0,0997 \text{ cm}^{-1}$ et $J = 287,4 \text{ cm}^{-1}$.

II. B. 2. b) 2. Simulation des spectres RPE du Mo^{5+} : monomère et dimère

La figure II. 16. a) représente la somme des deux signaux simulés Mo^{5+} monomère et dimère en respectant les intensités relatives de chacun. Le spectre simulé ressemble beaucoup au spectre expérimental mais il n'est pas complètement identique, comme c'est le cas pour le cuivre. Ceci est probablement dû à la présence des deux isotopes du molybdène (^{95}Mo et ^{97}Mo) d'abondance naturelle de 25% et de spin nucléaire égal à 5/2 donnant lieu à une structure hyperfine qui rend plus difficile l'exploitation du spectre. En complément, il peut être remarqué que le signal n'est pas parfaitement axial et présente une légère orthorhombicité.

Dans le cas des spectres expérimentaux et simulés du dimère seul (fig.II.16.b), la même remarque que celle énoncée ci-dessus peut être proposée.



**Figure II. 16. Spectres simulés des ions Mo^{5+} (a) monomère et dimère ;
(b) dimère seul**

II. B. 2. c) V / CeO₂

Comme dans le cas du Mo/CeO₂, un échantillon de V/CeO₂ fraîchement préparé ou calciné à 500°C sous air présente un signal RPE caractéristique des ions Ce³⁺ similaire à celui observé pour la cérine seule. Après traitement du solide à 800°C sous un flux d'azote, le spectre RPE se compose d'un signal large ($\Delta H=1200$ G) superposé avec un second signal ayant une structure hyperfine mal résolue et de faible intensité. Quand le solide (V/CeO₂) est réduit à 500°C, sous un flux d'hydrogène, l'amplitude du signal large diminue ($\Delta H=690$ G) et le signal correspondant à la structure hyperfine devient plus intense et mieux résolu avec la durée du traitement (fig. II. 17). Cette structure hyperfine résulte de l'interaction des électrons libres des ions V⁴⁺ (3d¹) avec le moment magnétique nucléaire (I=7/2) du ⁵¹V, donnant lieu à une structure de huit composantes. En effet, des signaux similaires d'espèces V⁴⁺ dans différentes matrices (58-60) ont déjà été observés. Le signal large est dû à la présence dans le solide d'agrégats d'ions V⁴⁺, qui augmentent l'interaction dipôle-dipôle et élargissent en conséquence le signal RPE. La diminution de la largeur et de l'intensité de ce signal est due à la dispersion des agrégats de V⁴⁺ dans le solide sous forme d'espèces isolées. Deux sites différents de V⁴⁺ ont pu être identifiés: le premier est caractérisé par $g_{\parallel}(1) = 1,921$; $g_{\perp} = 2,000$ ($g_{\text{iso}} = 1,974$); $A_{\parallel}(1) = 175$ G et $A_{\perp} = 77$ G ($A_{\text{iso}} = 109,7$ G) et le second par $g_{\parallel}(2) = 1,891$; $g_{\perp} = 2,000$ ($g_{\text{iso}} = 1,964$); $A_{\parallel}(2) = 205,7$ G et $A_{\perp} = 77$ G ($A_{\text{iso}} = 119,9$ G). Ces paramètres RPE sont caractéristiques d'ions V⁴⁺ dans une symétrie octaédrique fortement distordue avec une ou plusieurs lacunes d'oxygène (61-63). En plus des signaux observés à champ normal, on a l'apparition d'un signal bien résolu avec une structure hyperfine à $g = 3,957$ et une constante de couplage hyperfin $A_{\text{iso}} = 98$ G. Ce signal devient de plus en plus intense et d'autant mieux résolu que le temps de réduction augmente. La présence du signal à champ moitié, avec une constante A_{iso} identique à celle obtenue pour le signal à champ normal, est caractéristique de la formation de dimères d'ions V⁴⁺ dans le solide (V/CeO₂).

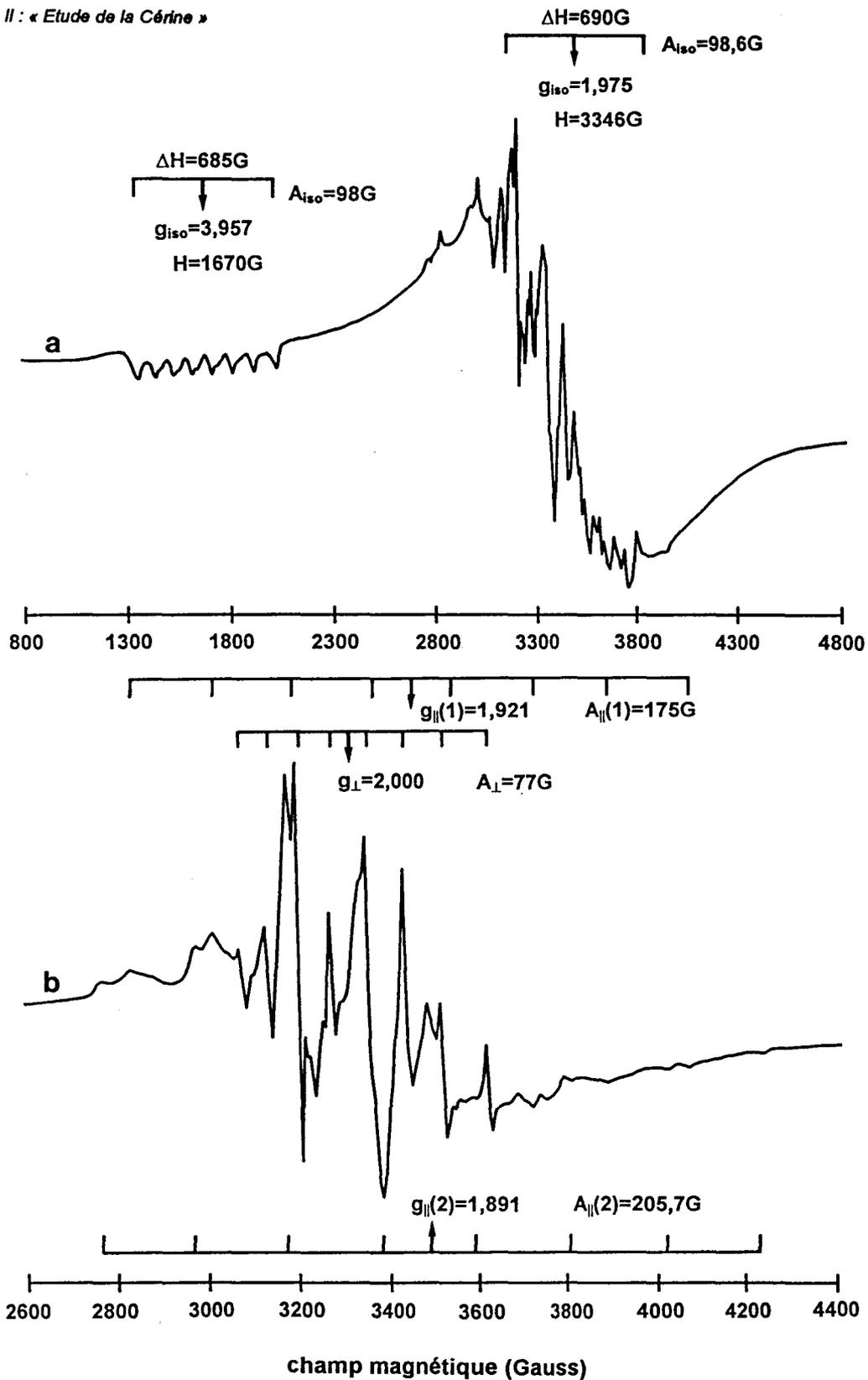


Figure II. 17. Spectres RPE enregistrés à -196°C du V/CeO_2 ($\text{V/Ce}=0,1$) traité sous azote (N_2) à 800°C puis réduit sous hydrogène à 500°C (a) une heure; (b) six heures.

D'après l'équation [I. 18], la distance entre les deux ions formant le dimère a été évaluée à 3,7 Å. Cette valeur est proche de celle obtenue pour des dimères d'ions Cu^{2+} ou Mo^{5+} . L'écart entre les distances interioniques est probablement dû à la différence de taille des ions V^{4+} , Cu^{2+} et Mo^{5+} . Il est donc évident de supposer que les ions V^{4+} sont localisés dans des sites identiques à ceux occupés par les ions cuivre ou molybdène.

Enfin, à partir de l'équation [I. 17], on a pu déterminer la valeur de la séparation énergétique entre l'état triplet et l'état singulet $J = 13,69 \text{ cm}^{-1}$. Comme le rapport d'intensité du signal à champ moitié obtenu à -196°C et 20°C ($I_R=0,32$) est plus important que le rapport théorique donné par la loi de CURIE $\left(I_R = \frac{T_1}{T_2} = \frac{(-196 + 273)}{(20 + 273)} = 0,2628 \right)$, donc on peut dire que l'état singulet est l'état fondamental du dimère de vanadium.

L'absence de structure fine sur le spectre RPE de V/CeO_2 et des quinze raies provenant du couplage entre les deux électrons des deux ions V^{4+} et leur spins nucléaires ($I=7/2$) peut être due à un certain nombre de paramètres physiques comme l'interaction d'échange anisotrope, la constante de couplage spin-orbite, l'interaction dipolaire ou encore la distance interionique, qui peuvent perturber cette structure fine. Un autre cas peut être également envisageable, c'est la formation d'un dimère non équivalent constitué par un ion V^{4+} associé à une espèce paramagnétique comme Ce^{3+} . La première hypothèse semble être plus crédible. En effet, dans plusieurs échantillons contenant des dimères, la structure fine n'a pas été observée sur le spectre et le signal à champ moitié se présente comme l'image du signal à champ normal ou bien sous forme d'un signal isotrope (64-67). CHAO et LUNSFORD (64) ont mis en évidence deux types de dimères: le premier donnant des structures fine et hyperfine à champ normal et à champ moitié, et le second présentant des signaux isotropes aux champs normal et moitié. KAWATA et al. (65) ont supposé que la géométrie du dimère est responsable de la forme du spectre RPE correspondant.

Contrairement au cuivre dont le spectre RPE conserve la même allure quel que soit le rapport Cu/Ce (43), quand la concentration en vanadium croît ($V/Ce=0,5$) le signal à champ moitié n'est plus observé et la structure hyperfine du signal à champ normal disparaît. Seul un signal isotrope centré à $g=1,96$ est observé.

II. B. 2. d) Mn / CeO₂

La figure (II. 18. a) montre le spectre RPE obtenu pour l'échantillon Mn/CeO₂ non traité. Ce spectre est constitué d'un signal large avec une amplitude pic à pic de 590 Gauss et un $g_{iso} = 2,006$ superposé avec un signal peu intense présentant une structure hyperfine de six raies mal résolues centrées à la même valeur de g . Quand le solide est calciné à 800°C sous air sec, l'intensité du signal large diminue alors que le signal de la structure hyperfine devient plus intense et mieux résolu ($A_{iso} = 94$ G) (fig. II 18 b). Des spectres similaires ont été obtenus dans différentes matrices (68-73) et attribués à des ions Mn²⁺ localisés dans des sites de symétrie octaédrique distordue. La présence dans le domaine de champ moitié d'un signal de faible intensité avec une structure hyperfine de six raies ($g_{iso} = 4,055$; $A_{iso} = 94$ G) peut être le résultat d'une structure fine provenant soit de l'existence de dimères d'ions Mn²⁺ dans le solide (Mn/CeO₂), soit de l'état sextuplé résultant du couplage des cinq électrons libres de Mn²⁺ ($S = 5/2$). En effet, cinq transitions interdites correspondant à $\Delta M_l = \pm 1$ ont été détectées sur le spectre avec de faibles intensités comparées à celles des transitions permises $\Delta M_l = 0$ à champ normal. Il a déjà été démontré (74) que les raies de ces transitions interdites apparaissent seulement quand le paramètre D est différent de zéro et que leurs intensités sont proportionnelles à ce paramètre. Ainsi, à partir des équations [I. 21] et [I. 22] la valeur de D a été calculée égale à $0,011$ cm⁻¹, d'après les équations [I. 15] et [I. 20] la valeur de J a été évaluée à $3,3 \times 10^4$ cm⁻¹. La grande valeur de J explique le fait que l'intensité du spectre suit la loi de Curie sans tenir compte de la distribution de BOLTZMANN. Par ailleurs, il a été démontré (70) que le spectre résultant de l'état sextuplé présente des signaux vers $g = 2$; 4,3 et 9,3 alors que dans notre cas le signal à $g = 9,3$ n'a pas été observé. Par conséquent, il est difficile de confirmer si le spectre obtenu pour les ions Mn²⁺ dans la cérine correspond à un dimère ou à un état sextuplé de ces ions.

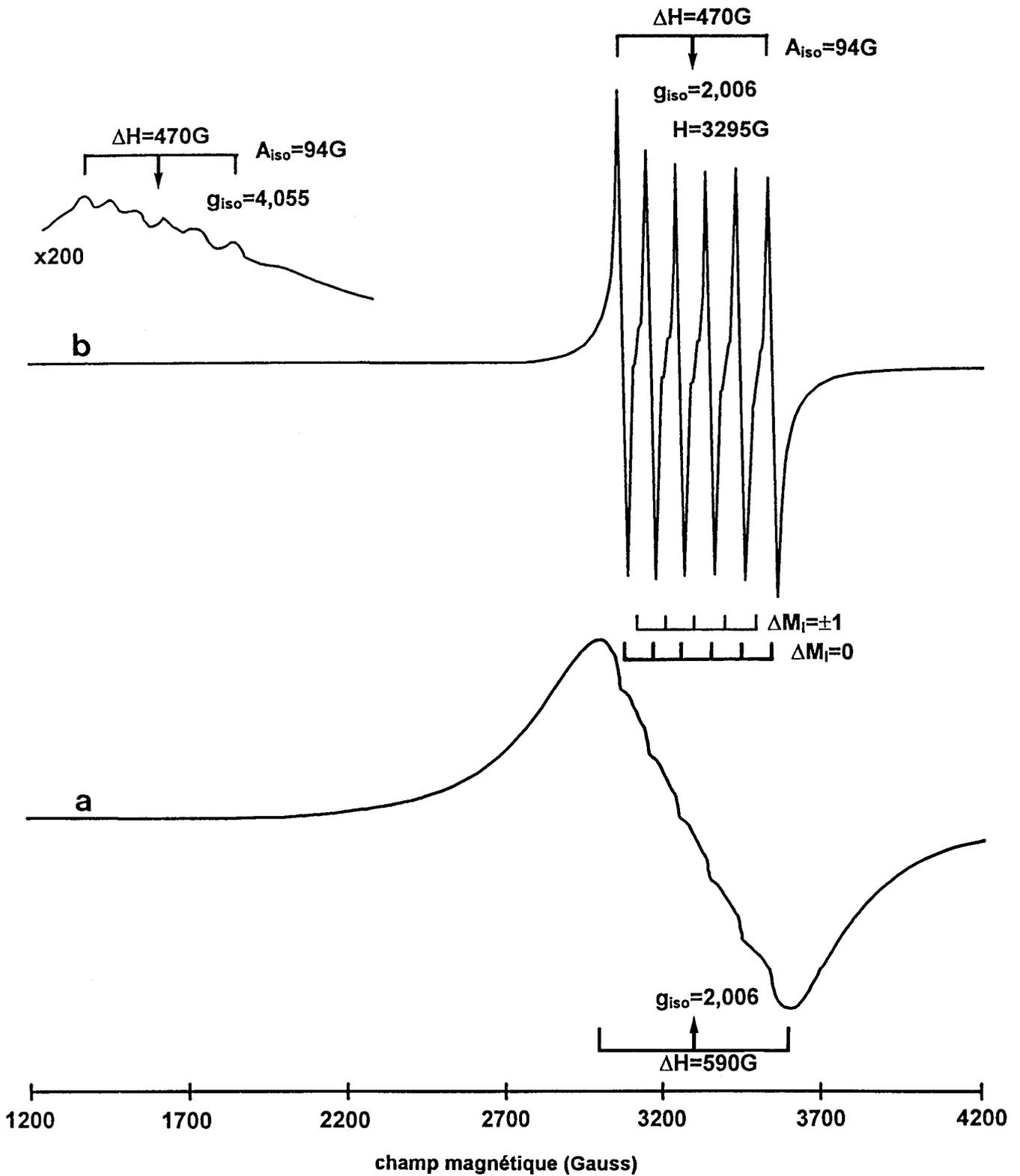


Figure II. 18. Spectres RPE enregistrés à -196°C du Mn/CeO_2 ($\text{Mn}/\text{Ce}=0,1$)
 (a) non traité; (b) calciné à 800°C sous air sec.

II. B. 3. MODELE DE FORMATION DES DIMERES ET DES MONOMERES DANS CeO_2

La formation de dimères dans la cérine peut être facilitée par la présence de Ce^{3+} et O_2^- dans la cérine avant imprégnation. En effet, la détection de Ce^{3+} dans la cérine calcinée à $800^\circ C$ était inattendue. Par contre, sa disparition avec O_2^- , après imprégnation du solide (CeO_2) avec un métal de transition, laisse penser que le dimère se localise tout près d'un Ce^{3+} en l'oxydant en Ce^{4+} et utilise l'oxygène de O_2^- pour se ponter suivant le mécanisme illustré dans la figure II.19 (75).

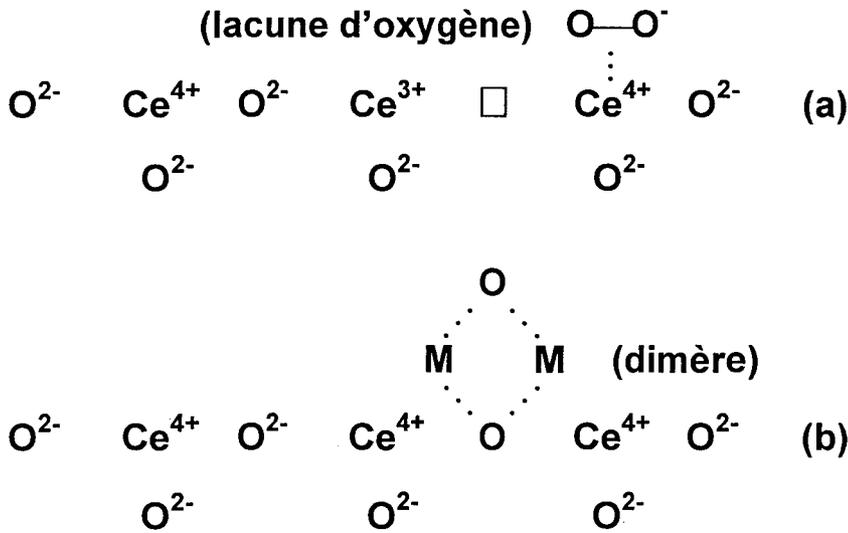


Figure II. 19. Schéma représentant la formation de (a) O_2^- et Ce^{3+} dans la cérine en absence des ions des métaux de transition et (b) formation de dimères après imprégnation.

La distance interionique entre les deux ions Cu^{2+} constituant le dimère ($3,6 \pm 0,3 \text{ \AA}$) ne change pas quel que soit le rapport Cu/Ce (43). De plus, cette distance reste sensiblement la même en remplaçant le cuivre par d'autres cations comme Mo^{5+} et V^{4+} (75), alors que des dimères de Cu^{2+} dans la thorine ont un $r = 5,1 \text{ \AA}$ (76). Donc ces ions (Cu^{2+} , Mo^{5+} et V^{4+}) doivent être localisés dans des sites spécifiques bien définis dans le réseau de la cérine. Des traitements alternés d'oxydation et de

réduction ont montré que la destruction et la reconstitution des dimères est un phénomène complètement réversible. Dans le cas de Cu/CeO₂ la réduction du dimère se fait en deux étapes: la première est le découplage des deux ions Cu²⁺ par la destruction du pont oxygène qui les relie. Dans ce cas, une augmentation du signal du monomère est observée suite à la formation de deux Cu²⁺ isolés. Quant à la seconde étape, elle consiste en la réduction des ions Cu²⁺ en Cu⁺ et Cu⁰. Après la première étape de réduction, la régénération du dimère est instantanée; elle se fait sous air et à température ambiante. De même un échantillon réduit de Mo/CeO₂ voit son signal de dimère croître par rapport à celui du monomère une fois remis à l'air. Le dimère est donc facilement réductible et sa stabilisation est liée à la présence d'oxygène. En effet, des traitements sous vide et sous He ont montré l'impossibilité de sa formation dans ces conditions, ses sites de localisation doivent ainsi être en surface du solide pour permettre un couplage entre les deux ions (pont oxygène) à température ambiante.

Etant donné que les valeurs de g sont quasiment identiques pour les monomères et les dimères et que les valeurs de A des monomères valent la moitié de celles des dimères, on peut dire que les monomères sont les précurseurs des dimères et que monomères et dimères se trouvent dans un même environnement et dans les mêmes sites.

En considérant l'élément de maille du réseau de la cérine ($a = 5,41 \text{ \AA}$) avec l'emplacement de tous les ions Ce⁴⁺ (fig. II. 20), il est alors possible de trouver les positions relatives aux ions Mⁿ⁺ (Cu²⁺, Mo⁵⁺ et V⁴⁺) du dimère dans la structure fluorine de CeO₂. La plus courte distance entre deux Ce⁴⁺ adjacents est égale à

$$\frac{a}{\sqrt{2}} = 3,82 \text{ \AA}.$$

Cette valeur est très proche de la distance interionique des ions Mⁿ⁺ et par conséquent les ions constituant le dimère seraient en substitution de deux Ce⁴⁺ adjacents suivant la diagonale de l'élément de maille (fig. II. 20) et pontés par un oxygène externe au réseau. Alors que les monomères seraient des ions Mⁿ⁺ occupant les mêmes sites en substitution d'un Ce⁴⁺ mais assez isolés pour pouvoir se coupler avec d'autres ions.

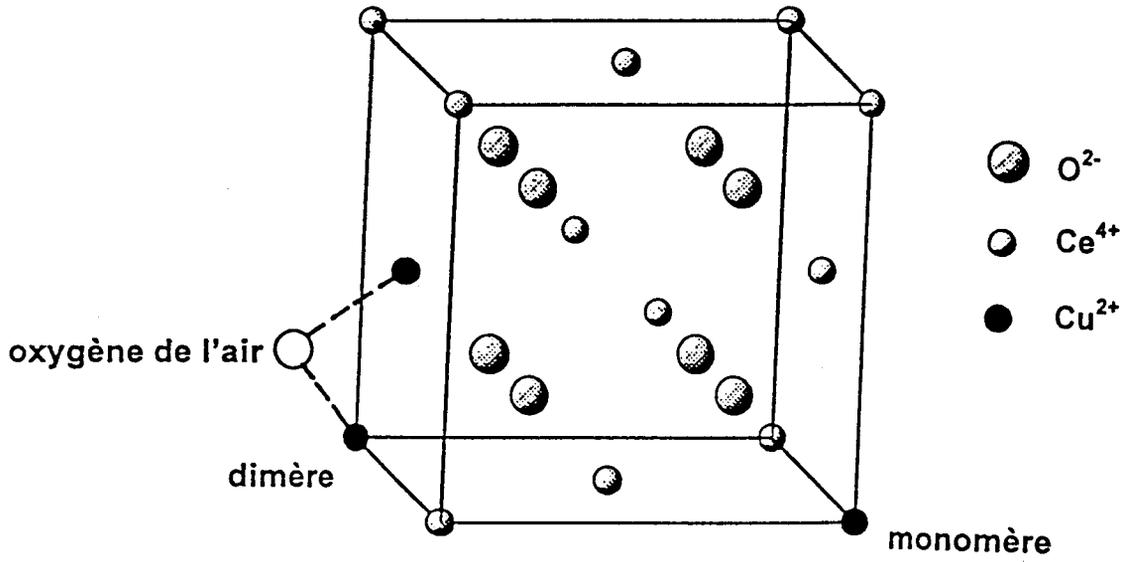


Figure II. 20. Modèles représentant les positions de monomères et dimères dans le réseau de la cérine.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) A. ABOUKAÏS, A. BENNANI, C.F. AÏSSI, G. WROBEL, M. GUELTON, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1992, 88, 1321.
- (2) K.S. SIM, L. HILAIRE, F. LE NORMAND, R. TOUROUDE, V. PAUL-BONCOUR, A. PERCHERON-GUEGAN, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1991, 87, 1453.
- (3) 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, 1982, Vol. 11, p 95.
- (4) J.L.G. FIERRO, J. SORIA, J. SANZ, M.J. ROJO, *J. Solid State Chem.*, 1987, 66, 154.
- (5) L. HACKSPILL, J. BESSON, A. HEROLD, *Chimie Minérale II*, Presse Univ. de France, 1968, p 1334.
- (6) G.J. VAN HANDEL, R.N. BLUMENTHAL, *J. Electrochem. Soc. Solid State Sci. Technol.*, 1974, 121, 1198.
- (7) H.L. TULLER, A.S. NOWICK, *J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol.*, 1975, 122, 255.
- (8) 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, 1992, p 76.
- (9) M. GUENIN, *Ann. Chim. Paris*, 1973, 8, 147.
- (10) K. OTSUKA, M. HATANO, A. MORIKAWA, *J. Catal.*, 1983, 79, 493.
- (11) R. KÖRNER, N. RICKEN, J. NÖLTING, I. RIESS, *J. Solid State Chem.*, 1989, 78, 136.

- (12) P. KOFSTAD, dans « *Nonstoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides* »; Wiley-Interscience: New York, 1972.
- (13) D.J. M. BEVAN, J. KORDIS, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1964, 26, 1509.
- (14) J. SORIA, A. MARTINEZ-ARIAS, J.C. CONESA, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1995, 91 (11), 1669.
- (15) T. TAKAHASHI, dans « *Physics of Electrolytes* », J. HALDIK, Ed.; Academic Press: Orlando, 1972, Vol. 2, p 989.
- (16) K. GOTO, W. PHUSCHKELL, dans « *Physics of Electrolytes* », J. HALDIK, Ed.; Academic Press: Orlando, 1972, Vol. 2, p 540.
- (17) A. BENNANI, *Thèse n° 1437*, Lille, 1994.
- (18) J.H. SCOFIELD, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 1976, 8, 129.
- (19) D.R. PENN, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 1976, 9, 29.
- (20) J.Z. SHYU, K. OTTO, W.L.H. WATKINS, G.W. GRAHAM, R.K. BELITZ, H.S. GANDHI, *J. Catal.*, 1988, 114, 23.
- (21) J.Z. SHYU, K. OTTO, *J. Catal.*, 1989, 115, 16.
- (22) A. KOTANI, T. JO, T.C. PARLEBAS, *Adv. Phys.*, 1988, 37 (1), 37.
- (23) A. LAACHIR, V. PERRICHON, A. BADRI, J. LAMOTTE, E. CATHERINE, J.C. LAVALLEY, J. EL FALLAH, L. HILAIRE, F. LE NORMAND, E. QUEMERE, G.N. SAUVION, O. TOURET, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1991, 87, 1601.
- (24) A. FUJIMORI, *J. Magn. Mater.*, 1985, 47-48, 243.
- (25) J.W. ALLEN, *J. Magn. Mater.*, 1985, 47-48, 168.

- (26) A. FUJIMORI, *Phys. Rev.*, 1983, B28, 2281.
- (27) A. FUJIMORI, *Phys. Rev.*, 1983, B27, 3992.
- (28) A. PLATAU, L.I. JOHANSSON, A.L. HAGSTRÖM, S.E. KARLSSON, S.B.M. HAGSTRÖM, *Surf. Sci.*, 1977, 63, 153.
- (29) G. PRALINE, B.E. KOEL, R.L. HANCE, H.I. LEE, L.M. WHITE, *J. Electron Spectrosc.*, 1980, 21, 17.
- (30) P. BURROUGHS, A. HAMNETT, A.F. ORCHARD, G. THORNTON, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1976, 17, 1686.
- (31) G.M. INGO, R. DAL MASCHIO, L. SCOPPIO, *Surf. Interface Anal.*, 1992, 18, 661.
- (32) P.G. HARRISON, D.A. CREASER, B.A. WOLFINDALE, M.A. MORRIS, dans « *Catalysis Surface Characterisation* »; T. J. DINES et al. Eds.; Royale Society of Chemistry: Cambridge, 1992, p 261.
- (33) B.E. KOEL, G. PRALINE, H.I. LEE, J.M. WHITE, *J. Electron Spectrosc.*, 1980, 21, 31.
- (34) E. ABI AAD, R. BECHARA, J. GRIMBLOT, A. ABOUKAÏS, *Chem. Mat.*, 1993, 5, 793.
- (35) M. HAÏSSINSKY, C.K. JORGENSEN, *J. Chim. Phys.*, 1966, 63 (9), 1135.
- (36) M. CHE, J.F. KIBBEWHITE, A.J. TENCH, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1973, 69, 857.
- (37) M. CHE, A.J. TENCH, *Adv. Catal.*, 1983, 32, 1.

- (38) X. ZHANG, K. KLABUNDE, *J. Inorg. Chem.*, 1992, 31, 1706.
- (39) A. ABOUKAÏS, A. BENNANI, C.F. AÏSSI, G. WROBEL, M. GUELTON, J.C. VEDRINE, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1992, 88, 615.
- (40) M. AKIMOTO, K. SHIMA, H. IKEDA, E. ECHIGOYA, *J. Catal.*, 1984, 86, 173.
- (41) G. SCHOLZ, R. LUCK, R. STOBBER, H.J. LUNK, F. RITSCHI, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1991, 87, 717.
- (42) S. FUJIWARA, S. KATSUMATA, T. SEKI, *J. Phys. Chem.*, 1967, 71, 115.
- (43) A. ABOUKAÏS, A. BENNANI, C. LAMONIER-DULONGPONT, E. ABI AAD, G. WROBEL, *Colloids and Surfaces*, 1995, soumise.
- (44) G. MARTINI, V. BASSETTI, M. OTTAVIANI, *J. Chim. Phys.*, 1980, 77, 311.
- (45) E. ABI AAD, A. BENNANI, C. CHACHATY, J.P. BONNELLE, A. ABOUKAÏS, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1995, 91(18), 3299.
- (46) R.M. DUPEYRE, H. LEMAIRE, A. RASSAT, *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, 87, 3771.
- (47) J.A.R. COOPE, *Chem. Phys. Letters*, 1969, 3, 589.
- (48) J. MARTINI, *J. Magn. Reson.*, 1974, 15, 262.
- (49) J.J. ALTENAU, M.T. POPE, R.A. PRADOS, H. SO, *Inorg. Chem.*, 1975, 14, 417.
- (50) M. CHE, J. Mc ATTEER, A.J. TENCH, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1978, 74, 2378.

- (51) E. GIAMELLO, F. THEOBALD, C. NACCACHE, J.C. VEDRINE, *J. Chim. Phys.*, 1978, 75, 305.
- (52) M. CHE, M. FOURNIER, J.P. LAUNAY, *J. Chem. Phys.*, 1979, 71, 1954.
- (53) P. MERIAUDEAU, *Chem. Phys. Letters*, 1980, 72, 551.
- (54) M. CHE, Y. BEN TAARIT, *Adv. Colloid and Interface Sci.*, 1985, 23, 235.
- (55) M. CHE, C. LOUIS, Z. SOJKA, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1989, 85, 3939.
- (56) B.N. SHELIMOU, A.N. PERSHIN, V.B. KAZANSKII, *J. Catal.*, 1980, 64, 426.
- (57) M. DUFAUX, M. CHE, C. NACCACHE, *J. Chim. Phys.*, 1970, 67, 527.
- (58) G. CENTI, S. PARATHONER, F. TRIFIRO, A. ABOUKAÏS, C.F. AÏSSI, M. GUELTON, *J. Phys. Chem.*, 1992, 96, 2617.
- (59) F. CAVANI, G. CENTI, E. FORESTI, F. TRIFIRO, G. BUSCA, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1988, 84, 237.
- (60) M. CHE, B. CANOSA, A.R. GONZALEZ-ELIPE, *J. Phys. Chem.*, 1986, 90, 618.
- (61) H.B. GRAY, *Inorg. Chem.*, 1962, 1, 111.
- (62) M. NARAYAMA, C.S. NASAMI, L. EVANS, *J. Catal.*, 1983, 79, 237.
- (63) A. DAVIDSON, M. CHE, *J. Phys. Chem.*, 1992, 96, 9909.
- (64) C.C. CHAO, J.H. LUNSFORD, *J. Chem. Phys.*, 1972, 57, 2890.
- (65) S. KAWATA, H. YOKOI, M. IWAIZUMI, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1990, 63, 3414.
- (66) M. VALKO, M. MELNIK, H. MORRIS, R.F. BILTON, P. PELIKAN, *Chem. Phys. Letters*, 1991, 183, 372.

- (67) E. CRUSSON-BLOUET, A. ABOUKAÏS, C.F. AÏSSI, M. GUELTON, *Chem. Mat.*, 1992, 4, 1129.
- (68) S.I. CHAN, B.M. FUNG, H. LUTJE, *J. Chem. Phys.*, 1967, 47, 2121.
- (69) F.W. BREIVAGEL, V. SARKISSIAN, *J. Chem. Phys.*, 1968, 48, 2442.
- (70) J.W.H. SCHREURS, *J. Chem. Phys.*, 1978, 69, 1978.
- (71) O.J. RUBIO, P. MUNOZ, O.J. BOLDU, Y. CHEN, M.M. ABRAHAM, *J. Chem. Phys.*, 1979, 70, 633.
- (72) J. LECH, A. SLEZAK, I. BOJKO, *Phys. Status Solidii*, 1979, 54, 735.
- (73) J. LECH, A. SLEZAK, I. BOJKO, *Phys. Status Solidii*, 1984, 126, 371.
- (74) H. ABRAGAM, B. BLEANEY, *Résonance Paramagnétique Electronique des ions de Transition*, Presse Universitaire de France, Paris, 1971, 194-213.
- (75) E. ABI AAD, A. BENNANI, J. P. BONNELLE, A. ABOUKAÏS, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1995, 91(1), 99.
- (76) R. BECHARA, G. WROBEL, C.F. AÏSSI, M. GUELTON, J.P. BONNELLE, A. ABOUKAÏS, *Chem. Mat.*, 1990, 2, 518.

**CHAPITRE III: PREPARATION ET
CARACTERISATION DES OXYDES
TERNAIRES CuCeAl.**

III. A. PREPARATION DE Al_2O_3 PAR LA METHODE SOL-GEL

L'alumine (Al_2O_3), utilisée comme support pour nos catalyseurs, a été préparée par la méthode sol-gel, dans le but d'obtenir un produit pur, d'une grande aire spécifique avec des propriétés texturales intéressantes pour la catalyse.

La préparation a été faite à partir de 50 cm³ d'alkoxyde, le butylate secondaire d'aluminium [$\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$], dissous dans 100 cm³ de butan-2-ol à 85°C sous agitation. Après dissolution complète, on ajoute 50 cm³ de l'agent complexant, le butane-1,3-diol préalablement chauffé à 60°C. Par la suite, l'hydrolyse est effectuée en ajoutant 35 cm³ d'eau et en maintenant le mélange à 85°C sous agitation pendant une heure. Après refroidissement à température ambiante et décantation, l'évaporation du solvant résiduel du gel s'effectue avec un évaporateur rotatif à 40°C sous un vide partiel. Enfin, la poudre blanche ainsi obtenue est séchée dans l'étuve à 100°C pendant vingt-quatre heures. Le solide final est obtenu par calcination du produit à 500°C pendant six heures, en utilisant un gradient de montée en température de 30°C h⁻¹.

Le rapport volumique solvant/alkoxyde étant égal à 3 et le rapport molaire eau/alkoxyde étant de 10, ceci permet d'obtenir une alumine avec des surfaces intéressantes et des pores assez larges. En effet, tous les détails sur la préparation et la caractérisation de Al_2O_3 (sol-gel) ont fait l'objet de nombreux travaux dans notre laboratoire (1-3). L'étude par diffraction de rayons X a montré que le solide (Al_2O_3) calciné à 500°C est une alumine γ mal cristallisée et proche de l'état amorphe. Son aire spécifique est de l'ordre de 420 m²g⁻¹ alors qu'une alumine commerciale dépasse rarement les 250 m²g⁻¹.

Une étude par RPE a révélé la présence d'un signal très fin vers $g = 2,0037$ qui peut être attribué à des radicaux carbonés après calcination de l'échantillon sous air (fig. III. 1. a). Par contre, après calcination sous oxygène, le spectre RPE ne présente aucune trace d'impuretés paramagnétiques (fig. III. 1. b)

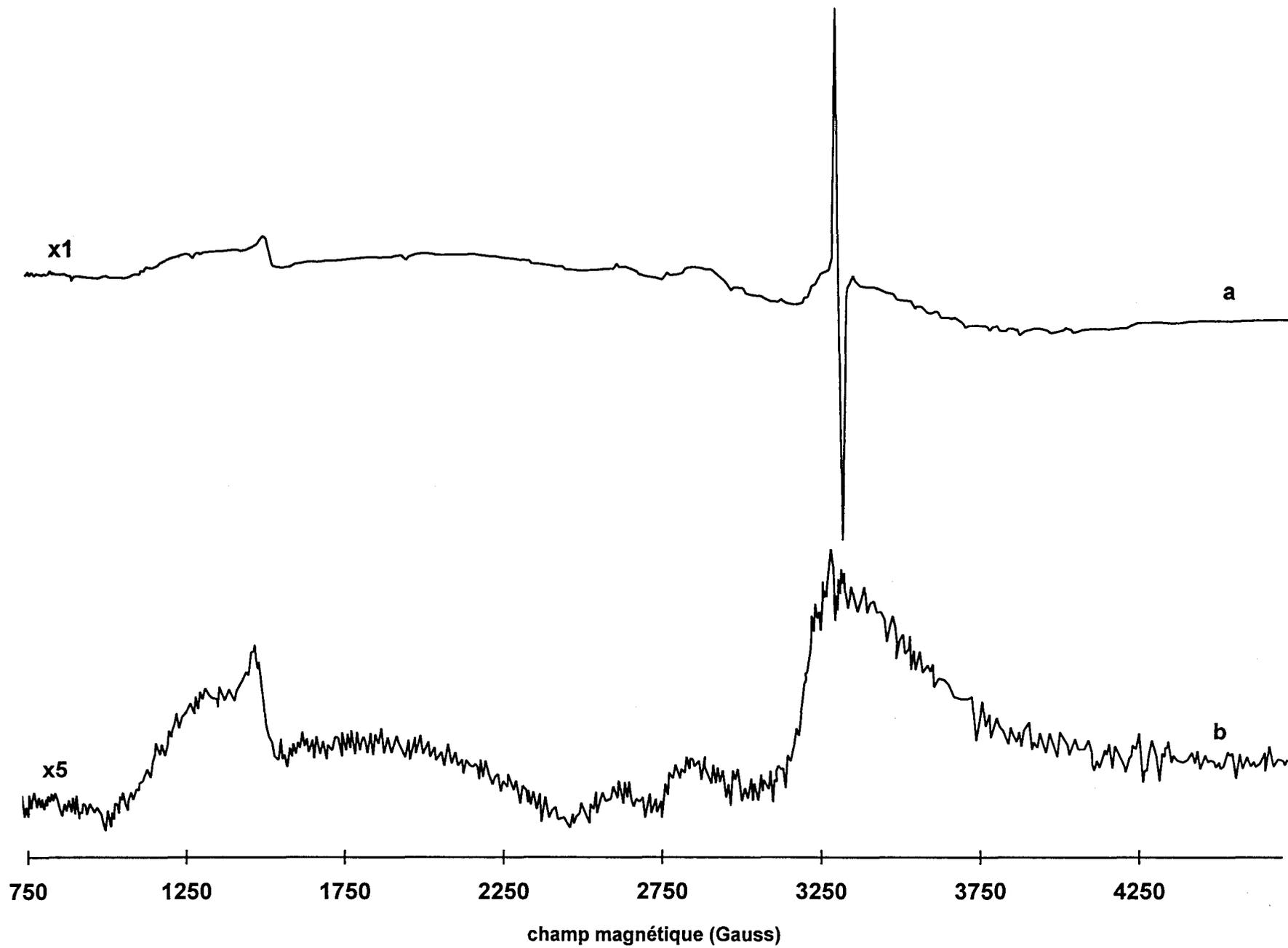


Figure III. 1. Spectres RPE enregistrés à température ambiante pour Al_2O_3 calciné à 500°C (a) sous air (b) sous O_2 .

provenant de l'échantillon. Les signaux observés sont dus aux impuretés présentes dans la cavité de résonance.

III. B. PREPARATION DES CATALYSEURS

Des oxydes ternaires à base de cuivre, cérium et aluminium (CuCeAlO) ont été préparés par imprégnation à sec de solutions aqueuses de nitrates de cuivre $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ et de cérium $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ simultanément sur une alumine (Al_2O_3) préparée par la méthode sol-gel et préalablement calcinée à 500°C sous oxygène pendant six heures, et dont le volume poreux est de $2,3 \text{ ml d'eau g}^{-1}$.

Deux rapports atomiques ($\text{Cu/Ce} = 1$; $\text{Cu/Al} = 0,1$) et ($\text{Cu/Ce} = 5$; $\text{Cu/Al} = 0,5$) ont été préparés, le rapport Ce/Al étant toujours le même ($\text{Ce/Al} = 0,1$) pour toutes les préparations. Les deux oxydes ternaires ainsi préparés sont désignés par $1\text{Cu}1\text{Ce}10\text{Al}$ et $5\text{Cu}1\text{Ce}10\text{Al}$. Le chiffre précédent le symbole atomique est représentatif de sa proportion en nombre d'atomes dans le composé.

Dans le but d'étudier l'influence de chaque élément (Cu, Ce et Al) sur les propriétés physico-chimiques et catalytiques des oxydes ternaires, on a procédé à la préparation, par la même méthode d'imprégnation à sec, de composés binaires tels que $1\text{Cu}10\text{Al}$, $5\text{Cu}10\text{Al}$ et $1\text{Ce}10\text{Al}$. De plus, un échantillon $1\text{Cu}1\text{Ce}$ a été préparé par imprégnation à sec d'une solution de nitrate de cuivre sur une cérine (composé 4. Chap. II) préalablement calcinée à 400°C sous air sec pendant six heures.

Tous ces solides, de différentes teneurs en métal, ont été calcinés à différentes températures pendant six heures sous flux d'air sec, la vitesse de montée en température étant de 30°C h^{-1} .

Pour vérifier la composition chimique de ces catalyseurs, des analyses élémentaires ont été élaborées au service central d'analyse élémentaire du CNRS à VERNAISON. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III. 1.

Symbole	Formule Escomptée	Composition Obtenue
5Cu1Ce10Al	$\text{Cu}_5\text{Ce}_1\text{Al}_{10}\text{O}_{22}$	$\text{Cu}_{4,76}\text{Ce}_{1,00}\text{Al}_{9,85}\text{O}_{23,17}$
1Cu1Ce10Al	$\text{Cu}_1\text{Ce}_1\text{Al}_{10}\text{O}_{18}$	$\text{Cu}_{1,03}\text{Ce}_{0,94}\text{Al}_{9,52}\text{O}_{19,24}$
5Cu10Al	$\text{Cu}_5\text{Al}_{10}\text{O}_{20}$	$\text{Cu}_{4,95}\text{Al}_{9,57}\text{O}_{20,93}$
1Cu10Al	$\text{Cu}_1\text{Al}_{10}\text{O}_{16}$	$\text{Cu}_{1,03}\text{Al}_{9,85}\text{O}_{16,15}$
1Ce10Al	$\text{Ce}_1\text{Al}_{10}\text{O}_{17}$	$\text{Ce}_{0,97}\text{Al}_{9,40}\text{O}_{18,29}$
1Cu1Ce	$\text{Cu}_1\text{Ce}_1\text{O}_3$	$\text{Cu}_{1,01}\text{Ce}_{0,99}\text{O}_{3,08}$

Tableau III. 1. Symboles, formules escomptées et compositions exactes des solides étudiés.

Les résultats d'analyses, montrent que les compositions réelles des solides correspondent bien aux rapports atomiques attendus lors de la préparation, même si on remarque un léger déficit en aluminium et un petit excès d'oxygène qui peut être dû à l'adsorption d'eau sur tous les échantillons.

III. C. CARACTERISATIONS

Plusieurs techniques de caractérisation ont été mises en œuvre pour mieux comprendre les propriétés physico-chimiques et les capacités catalytiques des solides. Des méthodes d'analyse de masses (TG, DRX, RPE) ainsi que de surfaces (Aire BET, SPX, SRI) ont été utilisées pour parvenir à ce but.

III. C. 1. SURFACES SPECIFIQUES

Tous les solides contenant de l'aluminium (5Cu1Ce10Al, 1Cu1Ce10Al, 5Cu10Al, 1Cu10Al et 1Ce10Al) ont été préparés par imprégnation à sec sur une alumine sol-gel dont l'aire spécifique, après calcination à 500°C sous oxygène pendant six heures, est de l'ordre de 420 m²g⁻¹. Le catalyseur 1Cu1Ce étant préparé par imprégnation sur une cérine dont la surface BET est de l'ordre de 120 m²g⁻¹, les valeurs obtenues après calcination du solide (1Cu1Ce) ne sont pas directement

comparables à celles des solides préparés avec l'alumine vu la différence de surfaces entre les deux supports non imprégnés.

D'après les valeurs représentées dans le tableau III. 2 et les courbes de la figure III. 2, on peut observer l'effet, sur la surface spécifique, de chaque élément imprégné, de sa teneur et de la température de calcination du solide.

température de calcination °C	5Cu1Ce10Al	1Cu1Ce10Al	5Cu10Al	1Cu10Al	1Ce10Al	1Cu1Ce
300	152	248	128	296	246	110
400	162	242	138	285	310	95
500	158	232	136	261	316	72
600	123	201	137	237	262	57
700	—	168	—	217	—	28
800	53	96	56	98	195	9

Tableau III. 2. Surfaces spécifiques (BET) en m^2g^{-1} des solides étudiés à différentes températures de calcination (300-800°C).

L'effet de la température est quasiment identique pour tous les solides à base d'aluminium. On observe une quasi stabilité de l'aire BET en faisant varier la température de calcination entre 300°C et 500°C, sachant que les légères variations (~10%) observées sur les valeurs peuvent être dues à l'incertitude de la méthode. Une chute des aires spécifiques est observée au delà de 500°C et est probablement due à une meilleure cristallisation du solide dans un premier temps, puis à son frittage à de hautes températures. Pour l'échantillon 1Cu1Ce, on observe une chute linéaire de l'aire spécifique dès 300°C et jusqu'à 800°C, température à laquelle la surface du solide ($9 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) devient égale à celle de CuO.

En comparant les deux échantillons 1Cu10Al et 5Cu10Al, on voit bien que l'augmentation de la concentration en cuivre entraîne une forte diminution de la surface spécifique. Cet effet reste toujours identique mais beaucoup moins

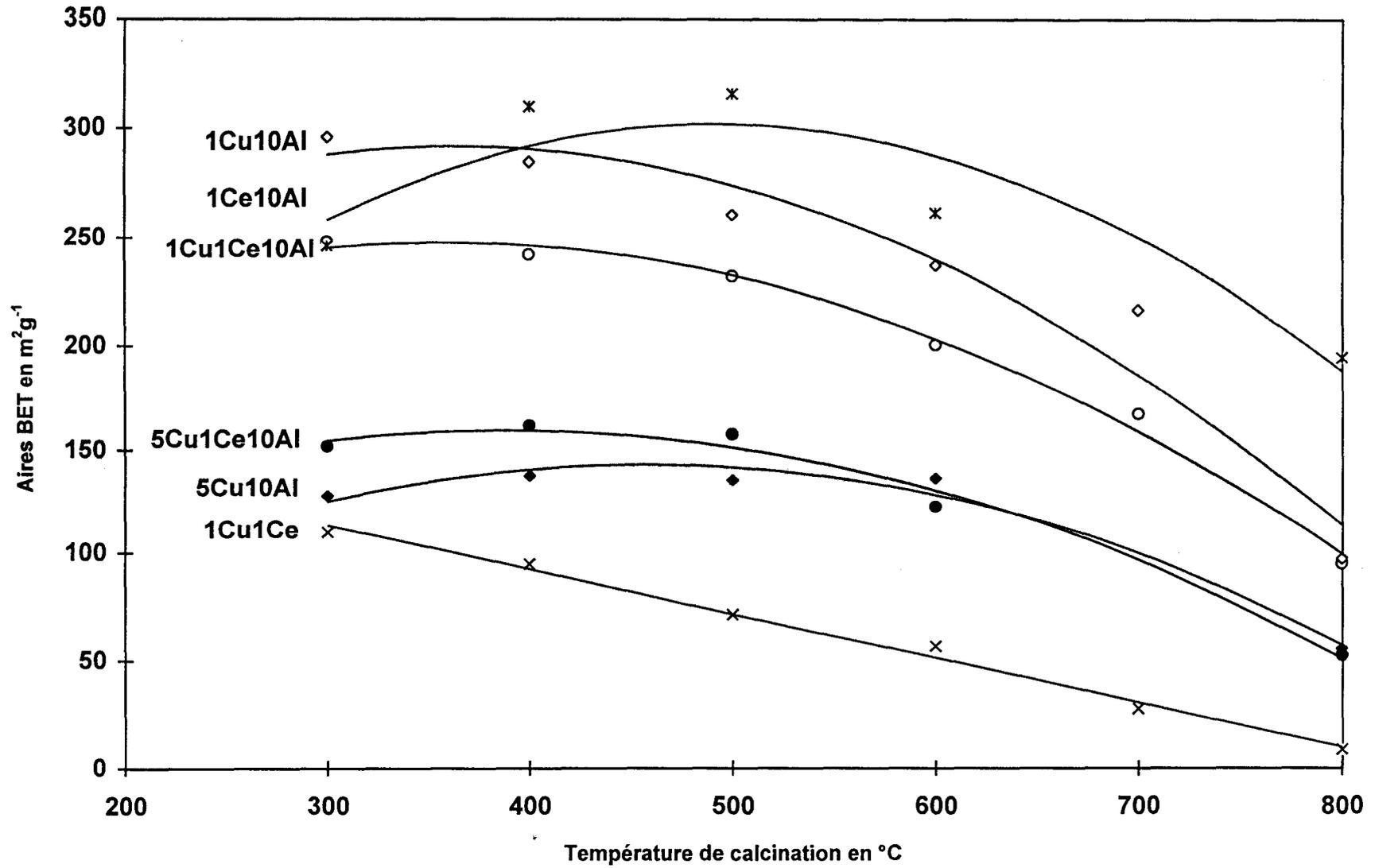


Figure III. 2. Variations des surfaces spécifiques des différents solides étudiés en fonction de la température de calcination.

prononcé, surtout à faible température de calcination (<600°C), en présence de cérium car si la différence est de 168; 125 et 42 m²g⁻¹ entre 1Cu10Al et 5Cu10Al à 300°C ; 500°C et 800°C respectivement, elle devient de 96 ; 74 et 43 m²g⁻¹ entre 1Cu1Ce10Al et 5Cu1Ce10Al aux mêmes températures de calcination que ci-dessus. De plus, cette étude montre que l'effet du cuivre est largement plus marqué pour l'aire spécifique que celui du cérium. En effet, le calcul du pourcentage en masse des deux solides 1Ce10Al et 1Cu10Al montre que la cérine représente 25,22% de la masse de 1Ce10Al alors que l'oxyde de cuivre ne représente que 13,49% de la masse de 1Cu10Al (tableau III. 3). Vu la grande surface spécifique de l'alumine, logiquement toute l'aire BET mesurée est due à Al₂O₃. En effet, dans le cas de 1Ce10Al la surface de l'alumine seule représente environ 315 m²g⁻¹, qui est la valeur obtenue expérimentalement pour des températures de calcination de 400 et 500°C (tableau III. 2). Donc effectivement, c'est l'alumine présente dans le solide (1Ce10Al) qui gouverne la valeur de la surface. Par contre, pour l'échantillon 1Cu10Al et suivant le même raisonnement, la surface spécifique devrait être de l'ordre de 365 m²g⁻¹ (tableau III. 3) alors qu'elle n'est que d'environ 280 m²g⁻¹.

composé	% en masse de Al ₂ O ₃	aire BET correspondante
5Cu1Ce10Al	47,24 %	198,4 m ² g ⁻¹
1Cu1Ce10Al	66,97 %	281,3 m ² g ⁻¹
5Cu10Al	56,20 %	236,0 m ² g ⁻¹
1Cu10Al	86,51 %	363,3 m ² g ⁻¹
1Ce10Al	74,78 %	314,1 m ² g ⁻¹

Tableau III. 3. Valeurs théoriques des aires BET correspondant aux pourcentages en masse de l'alumine présente dans les différents solides.

Suite à cette étude, il apparaît que le cuivre et le cérium n'ont pas la même influence sur l'aire BET de l'alumine. Pour expliquer l'effet négatif, sur la surface spécifique, de l'ajout de cuivre par rapport à celui du cérium, on peut envisager une contribution à l'aire BET de CeO₂, provenant de la décomposition du nitrate de cérium imprégné, en augmentant la température de calcination, alors que la décomposition

du nitrate de cuivre conduit à l'oxyde de cuivre dont la surface spécifique est quasiment nulle. En effet, 5Cu1Ce10Al présente une aire spécifique plus importante que celle de 5Cu10Al pour des températures de calcination inférieures à 600°C alors que théoriquement, la surface de 5Cu1Ce10Al est inférieure de 16% à celle de 5Cu10Al (tableau III. 3) si l'on considère que l'alumine seule est responsable de la surface du solide. Le même phénomène, moins accentué, est observé pour les solides 1Cu10Al et 1Cu1Ce10Al dont la différence de surface doit être théoriquement de 22,8% en faveur de 1Cu10Al (tableau III. 3) ; or en pratique, elle a une valeur moyenne de 13,7% (tableau III. 2). Donc, le rôle du cérium dans la contribution à l'accroissement de l'aire BET des oxydes ternaires (1Cu1Ce10Al et 5Cu1Ce10Al) est confirmé surtout à des températures de calcination inférieures à 600°C ; ceci est en parfait accord avec la surface spécifique de la cérine qui devient négligeable à des températures de calcination supérieures à 600°C.

Une étude similaire a été menée pour le composé 1Cu1Ce. Sachant que le pourcentage en masse de CeO₂ dans 1Cu1Ce est de 68,4%, les aires BET théoriques qui en découlent, ainsi que celles mesurées expérimentalement, sont présentées dans le tableau III. 4.

T° de calcination	CeO ₂ non imprégnée	CeO ₂ dans 1Cu1Ce
400°C	116m ² g ⁻¹	79,3m ² g ⁻¹
600°C	86m ² g ⁻¹	58,8m ² g ⁻¹
800°C	14m ² g ⁻¹	9,6m ² g ⁻¹

Tableau III. 4. Valeurs théoriques de la surface de 1Cu1Ce en fonction de la température de calcination suivant les valeurs pratiques données pour CeO₂ seule.

Dans ce cas, la surface spécifique est due à la cérine seule, en comparant avec les valeurs pratiques obtenues pour 1Cu1Ce (tableau III. 2), et elle dépend de la variation de la surface de celle-ci avec la température de calcination.

III. C. 2. DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)

L'étude par diffraction des rayons X, des solides contenant de l'alumine, s'est avérée très difficile à cause du diagramme de l'alumine γ , mal cristallisée, qui masque presque la totalité de la zone analysée en 2θ . Malgré cet inconvénient, à des hautes températures de calcination (800°C), quelques raies (les plus intenses), en plus de celles de l'alumine γ ($2\theta = 66,76; 45,79; 37,60$), caractéristiques de CeO_2 ($2\theta = 28,55; 47,48; 56,34$) et de CuO ($2\theta = 35,44; 35,54; 38,94$) ont pu être observées pour l'échantillon 5Cu1Ce10Al800 alors que le diagramme de 1Cu1Ce10Al800 ne présente, en plus des raies de l'alumine γ , que les pics caractéristiques de CeO_2 . La formation d'agrégats de CuO est donc plus importante sur 5Cu1Ce10Al. A des températures de calcination inférieures à 800°C , les diagrammes de DRX sont inexploitable.

III. C. 3. THERMOGRAVIMETRIE (TG)

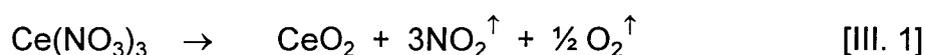
Les analyses thermogravimétriques consistent à suivre l'évolution de la perte (ou gain) de masse en fonction de la température de traitement de l'échantillon sous une atmosphère contrôlée. Une étude en fonction du temps à une température donnée est également possible.

Dans un premier temps, tous les solides fraîchement préparés ont fait l'objet d'une analyse thermogravimétrique entre la température ambiante et 800°C avec une montée en température de 60°C h^{-1} et sous un flux d'air sec de 4 l h^{-1} . Une fois la température de 800°C atteinte, elle est maintenue pendant six heures pour détecter une éventuelle évolution de la masse du solide en fonction du temps. La seconde étape consiste en une thermoréduction réalisée sur les solides déjà calcinés à 400°C sous air, elle se fait entre la température ambiante et 700°C avec une montée de 60°C h^{-1} et sous un flux de 4 l h^{-1} d'hydrogène pur. Une étude en fonction du temps a également été effectuée.

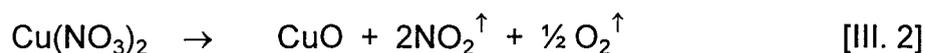
III. C. 3. a) Etat oxyde

Les figures III. 3 a) b) et III. 4 a) b) représentent les pertes de masse en fonction de la température de calcination des échantillons 5Cu1Ce10Al, 1Cu1Ce10Al et 5Cu10Al, 1Cu10Al, respectivement. Les courbes observées peuvent être divisées en trois zones. Une première, entre la température ambiante et environ 180°C, correspond au départ de l'eau physisorbée; une deuxième, entre 180°C et 400°C, représente effectivement la décomposition des nitrates provenant des solutions imprégnées et une troisième zone constituée d'un palier entre 400°C et 800°C qui montre une stabilisation de la masse de l'échantillon.

La décomposition des nitrates se fait selon les deux réactions :



et



Une perte théorique peut être déduite en tenant compte du pourcentage en masse de chaque oxyde constituant le solide (CuO, CeO₂ et Al₂O₃) et en considérant que l'alumine ne participe pas à cette perte, du fait qu'elle a déjà été calcinée à 500°C auparavant. Les pertes théoriques dues à la décomposition des nitrates ainsi que les pertes globales observées en pratique sont représentées dans le tableau III. 5.

Composé	Perte Théorique	Perte Pratique
5Cu1Ce10Al	39,12 %	50,8 %
1Cu1Ce10Al	25,60 %	40,2 %
5Cu10Al	37,30 %	52,6 %
1Cu10Al	15,49 %	38,2 %

Tableau III. 5. Pourcentages de pertes de masse théorique et pratique pour les composés à base d'alumine.

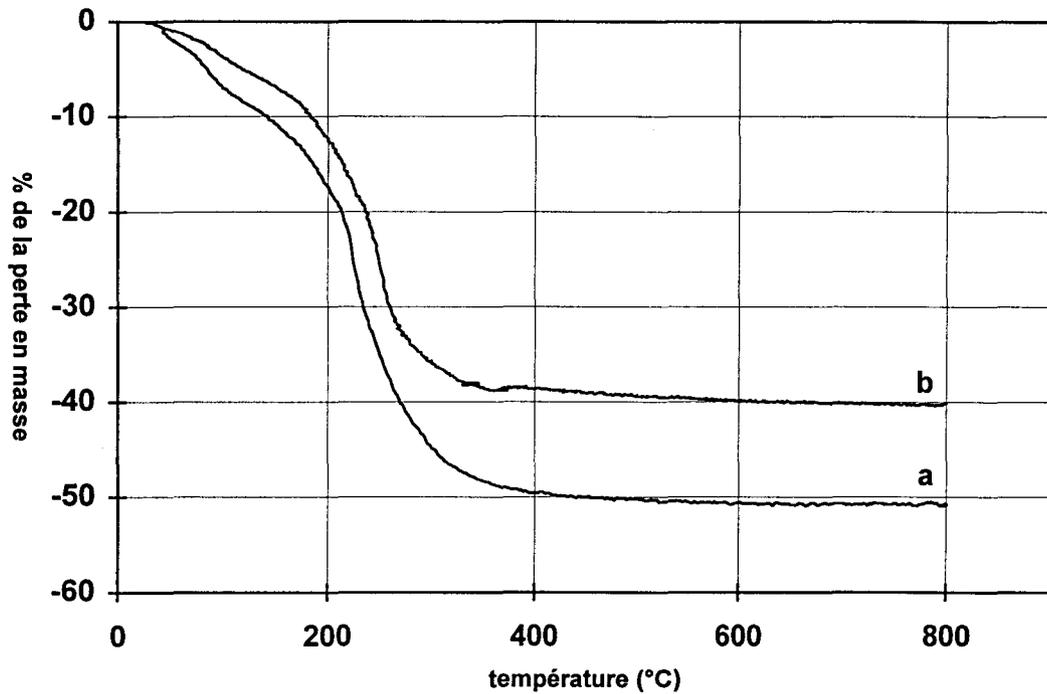


Figure III. 3. Variation de la perte de masse en fonction de la température de calcination; a) 5Cu1Ce10Al b) 1Cu1Ce10Al

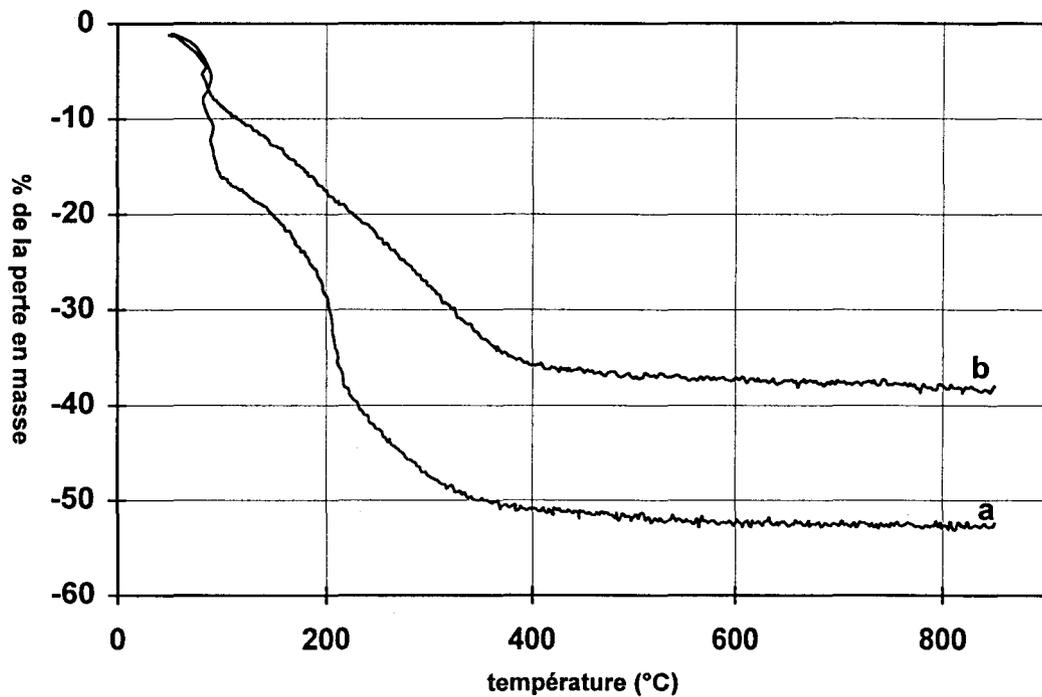


Figure III. 4. Variation de la perte de masse en fonction de la température de calcination; a) 5Cu10Al b) 1Cu10Al

On remarque que les valeurs pratiques sont toujours supérieures aux valeurs théoriques, ceci peut être expliqué par la présence d'eau physisorbée sur le solide. En effet, une perte, comprise entre 11% et 17% (suivant l'échantillon), est observée pour des températures de calcination inférieures à 180°C et cette perte est très probablement due au départ de l'eau physisorbée. Donc, en comparant les pertes pratiques dues effectivement à la décomposition des nitrates (180°C < T < 400°C), on retrouve des valeurs quasiment identiques à celles calculées d'après les équations [III. 1] et [III. 2]. De plus, aucune perte due à l'alumine n'est observée puisque, dans tous les cas, la variation de masse ne dépasse pas 1% entre 500°C et 800°C.

L'étude en fonction du temps et à une température de 800°C a montré que les solides sont stables et ne présentent aucune perte de masse supplémentaire.

En comparant les courbes thermogravimétriques des deux catalyseurs 5Cu1Ce10Al et 1Cu1Ce10Al (fig. III. 3), on remarque que le départ de l'eau physisorbée ainsi que la décomposition des nitrates se font à des températures moins élevées quand la concentration en cuivre est plus importante. En effet, le point d'inflexion, observé avec précision grâce à la courbe dérivée, est à 225°C pour 5Cu1Ce10Al alors que, dans le cas de 1Cu1Ce10Al, il est à 252°C. Les mêmes constatations peuvent être faites en observant la courbe relative à 5Cu10Al. Son point d'inflexion est à 206°C alors que ce point est absent pour l'échantillon 1Cu10Al et on observe une perte continue et linéaire entre 80°C et 370°C.

Pour les catalyseurs à fortes teneurs en cuivre (5Cu1Ce10Al et 5Cu10Al), la perte en masse est relativement plus importante du fait de la présence d'une quantité plus importante de nitrates. De plus, la décomposition de ces nitrates et le départ de l'eau physisorbée se font à des températures inférieures à celles correspondant aux composés 1Cu1Ce10Al et 1Cu10Al. Enfin, en présence de cérium, un léger retardement dans la décomposition des nitrates est remarqué puisque le point d'inflexion qui est à 206°C pour 5Cu10Al passe à 225°C pour 5Cu1Ce10Al.

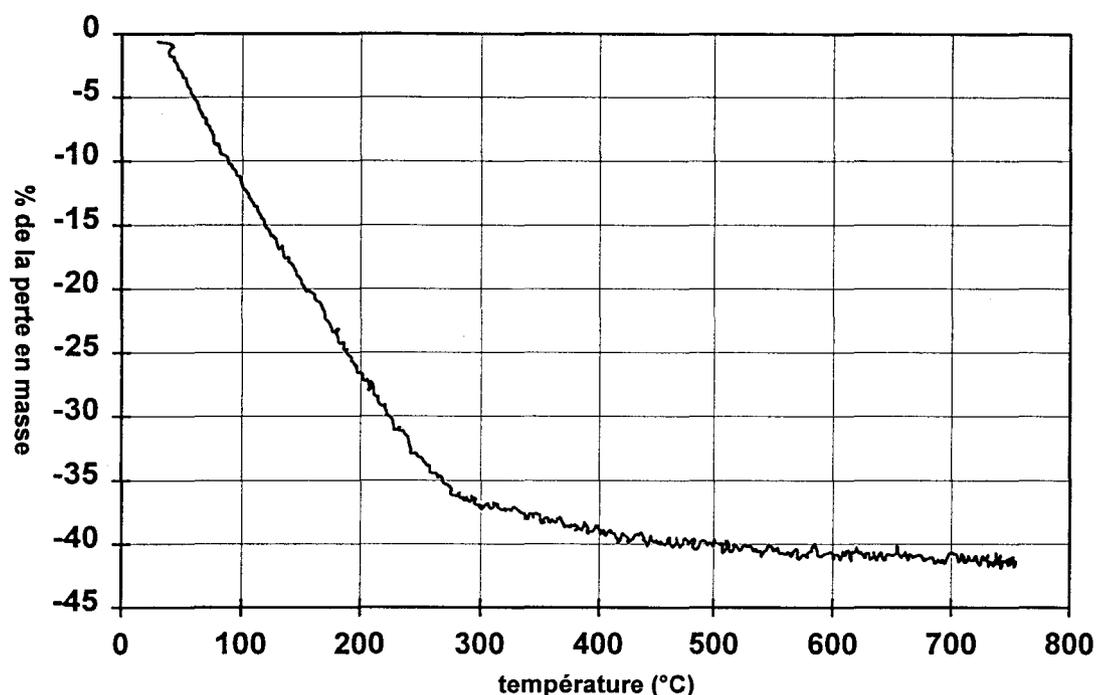


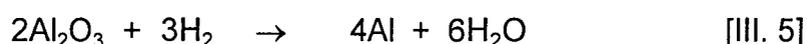
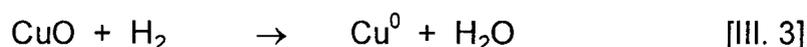
Figure III. 5. Variation de la perte de masse en fonction de la température de calcination de 1Cu1Ce.

En suivant le même raisonnement que celui utilisé pour les solides à base d'alumine, une perte théorique peut être calculée pour l'échantillon 1Cu1Ce. En effet, d'après l'équation [III. 2] et en considérant que la cérine ne participe pas à la perte, du fait qu'elle a déjà été calcinée à 400°C pendant six heures auparavant, la perte de masse liée à la décomposition des nitrates de cuivre dans 1Cu1Ce fraîchement préparé est estimée à 30,04%. La figure III. 5 représente la variation de la perte de masse en fonction de la température de calcination de 1Cu1Ce. Une chute continue et linéaire entre la température ambiante et 300°C est observée. Cette chute correspond probablement au départ de l'eau physisorbée et à la décomposition de la quasi-totalité des nitrates. La perte totale observée sur cette courbe est d'environ 42%, en estimant la contribution de l'eau physisorbée à 12% (100°C), on retrouve la valeur de la perte théorique due effectivement à la décomposition des nitrates. La participation de la cérine dans la perte observée ne peut être que minime du fait qu'au delà de 400°C, comme température de calcination, la masse ne décroît que d'environ 2%.

III. C. 3. b) Etat réduit

Comme les courbes thermogravimétriques observées sous air pour les catalyseurs à base d'alumine, celles observées sous hydrogène (Fig. III. 6 et 7) peuvent être divisées en trois zones. La première, entre la température ambiante et 110°C, correspond au départ de l'eau physisorbée qui provient de la remise à l'atmosphère ambiante du solide calciné à 400°C sous air sec. Une deuxième zone comprise entre 110°C et 190°C selon la concentration en cuivre. Une dernière zone observée entre 200°C et 700°C de perte continue contrairement aux courbes obtenues sous air et qui présentent des paliers stables.

En faisant des calculs théoriques pour évaluer les pertes dues à la réduction des trois oxydes CuO, CeO₂ et Al₂O₃ suivant les réactions :



on retrouve plusieurs valeurs possibles pour un même composé suivant la réduction d'un, de deux ou des trois oxydes. Les pertes correspondantes aux cas envisagés sont récapitulées dans le tableau III. 6.

composé	CuO	CuO + CeO ₂	CuO + CeO ₂ + Al ₂ O ₃
5Cu1Ce10Al	7,43 %	8,13 %	30,40 %
1Cu1Ce10Al	2,10 %	3,15 %	34,67 %
5Cu10Al	8,82 %	8,82 %	35,27 %
1Cu10Al	2,71 %	2,71 %	43,42 %

Tableau III. 6. Pertes de masse théoriques lors de la réduction des oxydes constituant le solide.

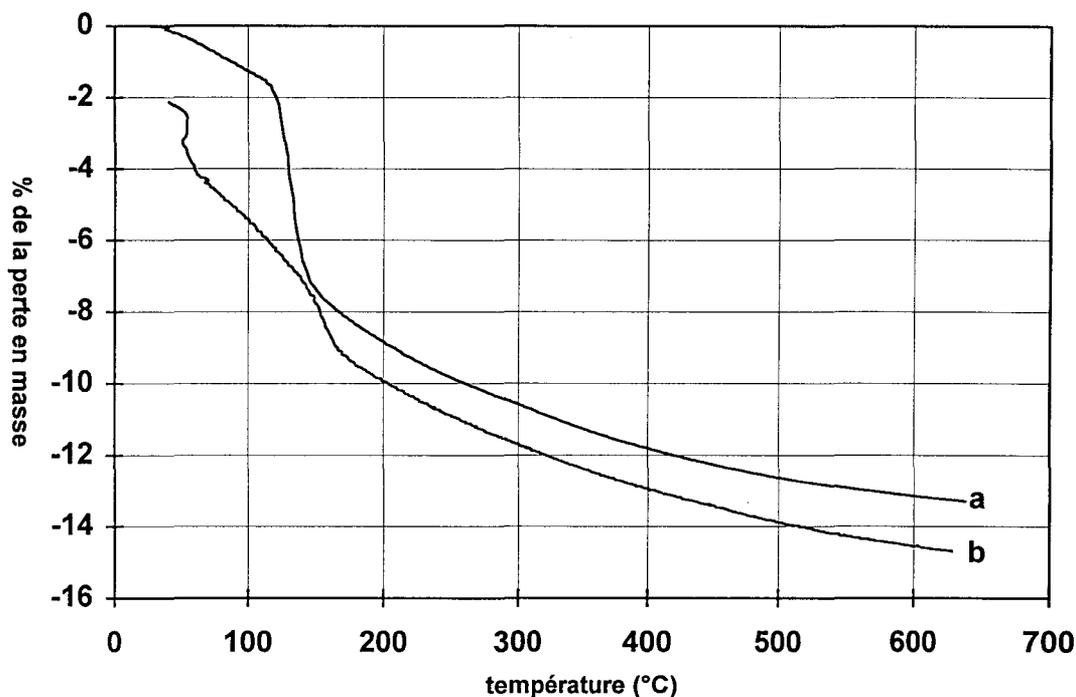


Figure III. 6. Variation de la perte de masse en fonction de la température de réduction; a) 5Cu1Ce10Al400 b) 1Cu1Ce10Al400

Dans le cas de la réduction, le départ de l'eau physisorbée se fait beaucoup plus facilement ($T < 110^{\circ}\text{C}$) et la perte de masse qui en découle est moindre que celle obtenue dans le cas de la calcination sous air. En effet, la seule origine de l'eau des échantillons utilisés dans la réduction (préalablement calcinés à 400°C sous air sec) est l'humidité ambiante, alors que dans le cas des solides, fraîchement préparés et utilisés pour l'étude thermogravimétrique sous air, l'eau de cristallisation des nitrates [$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] et celle des solutions d'imprégnations intervenait majoritairement.

La perte observée dans la deuxième zone ($110^{\circ}\text{C} - 190^{\circ}\text{C}$) serait très proche de la valeur théorique (tableau III. 6) relative à la réduction de CuO . En effet, les valeurs pratiques dues à la perte de masse observée dans la zone II (tableau III. 7) sont quasiment équivalentes à celles calculées théoriquement d'après l'équation [III. 3]. Donc la perte de masse dans cette zone serait ainsi due exclusivement à la réduction

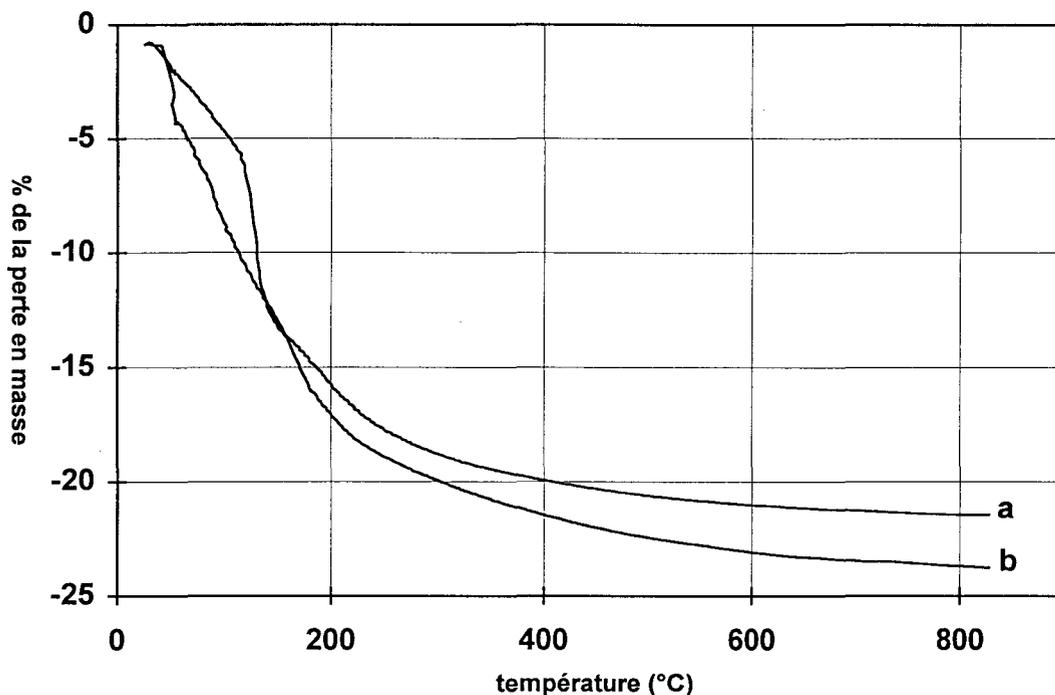


Figure III. 7. Variation de la perte de masse en fonction de la température de réduction; a) 5Cu10Al400 b) 1Cu10Al400

composé	zone II	perte de masse
5Cu1Ce10Al	110-160°C	6,32%
1Cu1Ce10Al	145-170°C	1,82%
5Cu10Al	110-160°C	8,30%
1Cu10Al	135-180°C	3,17%

Tableau III. 7. Pertes de masse observées expérimentalement en fonction de la température de réduction.

de CuO. Par ailleurs, on remarque que les températures de réduction dans lesquelles se situe cette zone II, sont plus importantes quand la concentration en cuivre est plus faible. En effet, le point d'inflexion qui est à 130°C pour 5Cu1Ce10Al et 5Cu10Al se voit atteindre 155 et 166°C dans le cas de 1Cu1Ce10Al et 1Cu10Al respectivement.

Dans un dernier temps et pour des températures de réduction élevées ($T > 200^\circ\text{C}$), on observe une chute continue de la masse en augmentant la température de réduction. Par contre, l'étude en fonction du temps à une température de 700°C présente un palier parfaitement stable.

Sans tenir compte de la perte de masse due au départ de l'eau physisorbée, on constate que la perte globale observée expérimentalement entre 110°C et 700°C est supérieure à la perte théorique de CuO pour 5Cu10Al et 1Cu10Al, et des deux oxydes CuO et CeO₂ réunis pour les solides 5Cu1Ce10Al et 1Cu1Ce10Al. Il semble donc que l'alumine contribue à la perte de masse observée soit par une réduction partielle ou plus probablement par une deshydroxylation profonde. Dans tous les cas et à 700°C comme température de traitement sous H₂, la contribution de l'alumine dans la perte globale n'est que minime. En effet, les valeurs de pertes de masse effectives dues à la réduction restent largement inférieures aux valeurs théoriques correspondant à la réduction complète des solides (tableau III. 6).

Contrairement aux courbes observées pour le traitement sous air et dont les pertes dépendent de la quantité des nitrates imprégnés sur l'alumine, dans le cas de la thermoréduction, on note des pertes plus importantes pour les catalyseurs ne contenant pas de cérium (5Cu10Al et 1Cu10Al). En effet, le cérium étant un élément lourd, il représente un pourcentage important de la masse du composé et, sa réduction suivant l'équation [III. 4] n'induit qu'une perte de 4,65% alors que, la réduction de CuO suivant [III. 3] affecte la masse d'une perte de 20,13%. Enfin, pour la même composition de solides, la perte la plus importante est observée pour la concentration en cuivre la plus faible, ce qui confirme la contribution de l'alumine à la perte de masse globale observée expérimentalement.

En ce qui concerne le catalyseur 1Cu1Ce, la perte théorique due à la réduction de CuO, calculée d'après l'équation [III. 3], serait de 6,36%, bien que CuO ne représente que 31,6% de la masse du solide. Une réduction totale de 1Cu1Ce suivant les équations [III. 3] et [III. 4] amènerait une perte de masse de 9,54%. La figure III. 8, représentant la variation de la masse du solide 1Cu1Ce400 en fonction

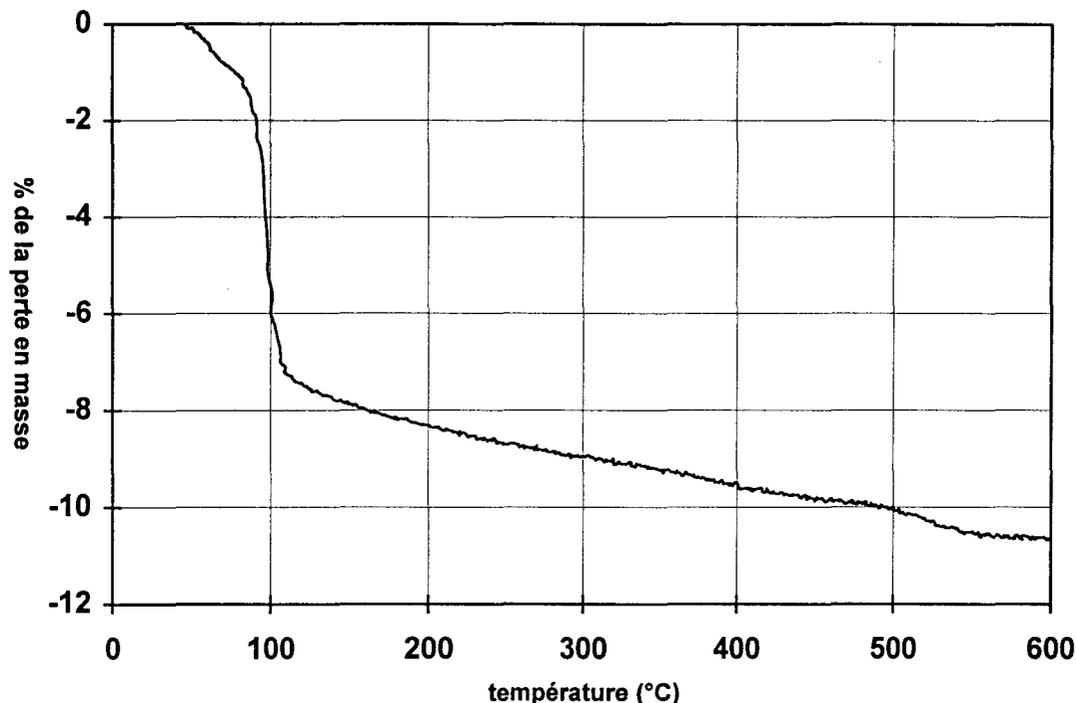


Figure III. 8. Variation de la perte de masse en fonction de la température de réduction de 1Cu1Ce400

de la température de réduction, montre une perte globale de masse, entre la température ambiante et 600°C, de 10,63% qui représente, en plus de la réduction du solide, le départ de l'eau physisorbée. En effet, entre la température ambiante et 85°C, on observe une perte de 1,35% qui peut être due à l'élimination de l'eau physisorbée. Au delà de cette température et jusqu'à 110°C, on observe une chute brutale de la masse avec un point d'inflexion de la courbe à 98°C. La perte de 5,9% observée dans cette deuxième zone (85°C-110°C) est très proche de celle calculée pour la réduction de CuO et correspondrait à la réduction de la majeure partie de l'oxyde de cuivre. Comparé aux oxydes étudiés ci-dessus, on remarque que la réduction de l'oxyde de cuivre dans la cérine se fait à des températures sensiblement inférieures à celles de la réduction de ce même oxyde dans l'alumine. Ce phénomène peut être dû soit à la présence du couple redox $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ qui facilite la réduction des cuivres (II) soit à la stabilisation de ces Cu (II) dans l'alumine. De 110°C à 600°C, une chute continue de la masse avec l'augmentation de la température de réduction est observée, pour atteindre finalement une perte totale (eau physisorbée exclue) de

9,28% qui est une valeur très proche de celle calculée théoriquement pour la réduction de CuO et CeO₂ en Cu⁰ et Ce₂O₃ respectivement.

De façon générale, il est à noter que la décomposition (sous air) des nitrates, imprégnés sur l'alumine, se produit à des températures comprises entre 200°C et 300°C. Cette température de décomposition est liée d'une part, à la concentration en nitrate et d'autre part, à la nature du solide considéré. En effet, la comparaison des températures de décomposition des nitrates dans 5Cu1Ce10Al (225°C) et 1Cu1Ce10Al (252°C), montre que plus la concentration en Cu (et par la suite celle des nitrates, vu que la concentration en Ce est stable) est importante, plus la décomposition se fait à des températures moins élevées. De plus, la décomposition des NO₃⁻ en absence de cérium et, pour une concentration équivalente en cuivre (5Cu10Al), se produit à des températures encore moins élevées; 206°C au lieu de 225°C. Ceci peut être relié à la dispersion de ces nitrates et, par la suite aux aires BET des composés en question. En effet, on remarque qu'une dispersion plus importante (surface spécifique plus grande) rend plus difficile la décomposition des nitrates, ceci nous mène à dire que l'interaction des nitrates avec le support stabilise ces premiers.

De même, pour la thermoréduction, plus la concentration en cuivre est élevée plus il est facile de réduire l'oxyde (CuO) présent dans les solides étudiés. En effet, la réduction de CuO dans 5Cu1Ce10Al400 et 5Cu10Al400 se produit à 130°C alors que dans 1Cu1Ce10Al400 et 1Cu10Al400, la température doit atteindre 155°C et 166°C respectivement pour que cette réduction ait lieu. De plus, à concentration équivalente en cuivre, il est plus facile de réduire l'oxyde de cuivre en présence de CeO₂ qu'en présence de Al₂O₃. Ce phénomène n'est pas observable pour de fortes teneurs en cuivre mais il l'est un peu plus pour 1Cu1Ce10Al400 et 1Cu10Al400 (environ 10°C de différence). Par contre, dans le cas de 1Cu1Ce400, la réduction se produit à une température inférieure à 100°C et ceci est probablement lié soit à la présence du couple redox Ce⁴⁺/Ce³⁺ dans la cérine partiellement réduite qui facilite le transfert d'électrons et par la suite la réduction plus facile des ions Cu²⁺, soit à la stabilisation de ces ions dans l'alumine.

III. C. 4. RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE (RPE)

Les mesures RPE ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre VARIAN E9 muni d'une double cavité fonctionnant à une fréquence de l'ordre de 9,3 GHz (bande X). Le champ magnétique a été modulé à 100 kHz. Tous les spectres ont été enregistrés avec une puissance micro-onde suffisamment faible de façon à éviter la saturation du signal. Le facteur g a été déterminé par rapport à une référence «**strong pitch**» (de la suie déposée sur KCl) dont le signal possède une valeur $g=2,0028$. Tous les spectres ont été enregistrés à la température ambiante et à la température de l'azote liquide (-196°C).

Tous les solides ont été étudiés dès la phase d'imprégnation et après calcination à différentes températures (de 300°C à 800°C). De plus, une étude en fonction de la température de réduction sous H_2 a été réalisée sur des catalyseurs calcinés au préalable.

III. C. 4. a) Etude des catalyseurs non traités

La figure III. 9 montre les spectres RPE de tous les catalyseurs fraîchement préparés, après séchage à l'étuve et avant tout traitement thermique. Tous les spectres observés sont la superposition de deux signaux; un premier, large et isotrope vers $g_{\text{iso}}=2,15$ et un second, plus fin et mieux résolu, avec une symétrie axiale et des valeurs de $g_{\parallel}=2,34$ environ, et des valeurs de g_{\perp} comprises entre 2,034 et 2,052. Des spectres similaires ont été observés par plusieurs auteurs dans différentes matrices et ont été attribués à des petits agrégats d'ions Cu^{2+} ou bien des ions Cu^{2+} entourés de molécules d'eau (signal large) et à des ions Cu^{2+} isolés dans des symétries octaédriques plus ou moins distordues (signal axial) (4-11).

Une structure hyperfine, due à l'interaction de l'électron célibataire de Cu^{2+} avec le noyau dont le spin est de $I=3/2$ est observée sur les spectres; elle se manifeste par l'éclatement de la composante parallèle en quatre raies ($2I+1=4$).

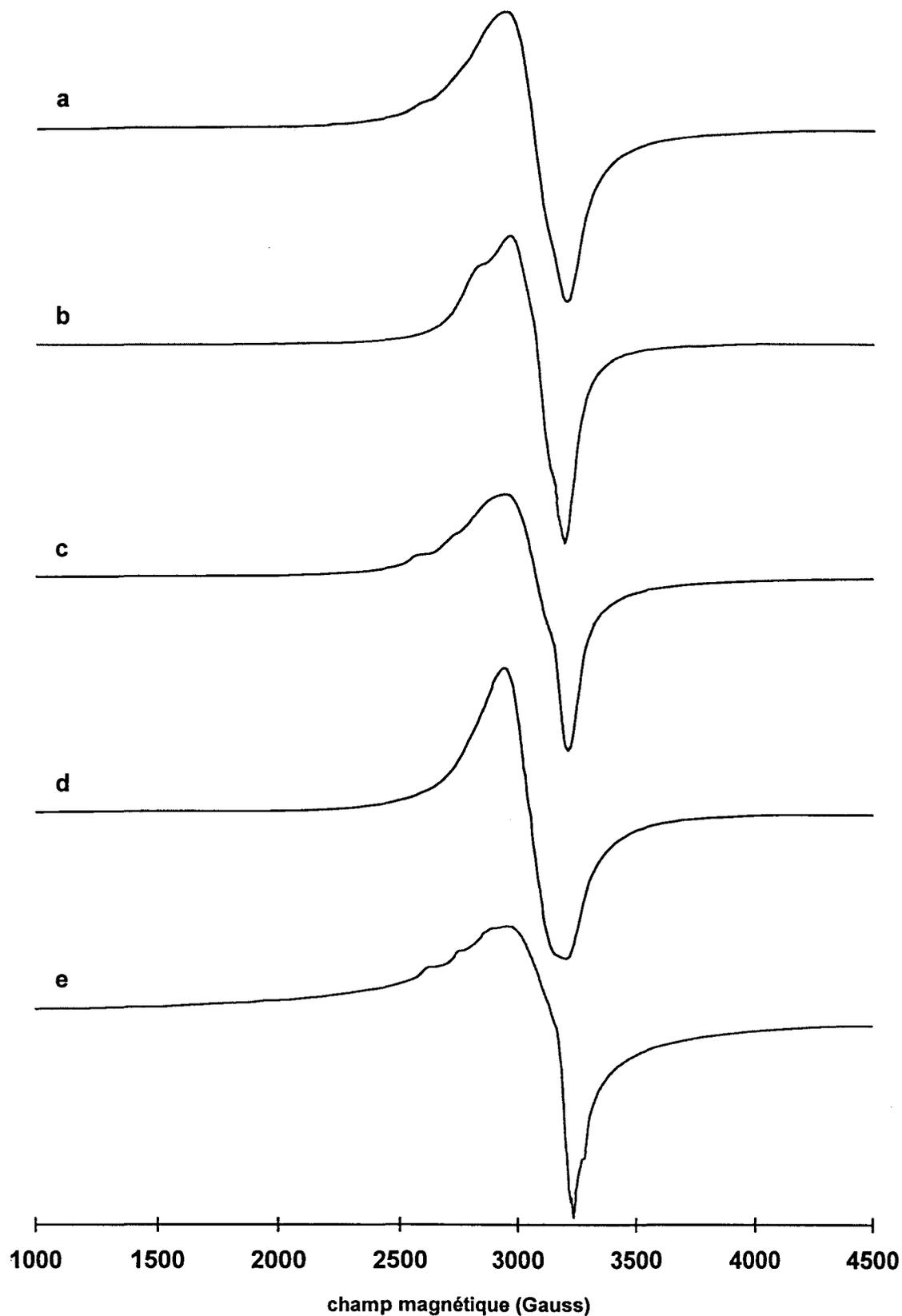


Figure III. 9. Spectres RPE enregistrés à -196°C pour les échantillons non traités: a) 1Cu10Al, b) 5Cu10Al, c) 1Cu1Ce10Al, d) 5Cu1Ce10Al, e) 1Cu1Ce

La séparation entre ces raies n'est autre que A_{\parallel} , constante d'interaction hyperfine. En ce qui concerne les composantes perpendiculaires, elles sont beaucoup moins bien résolues et pratiquement non observables sauf dans le cas de l'échantillon 1Cu1Ce (fig. III. 9. e) où quelques unes peuvent être distinguées. Cette mauvaise résolution peut être due à la faible valeur de A_{\perp} vis-à-vis des largeurs de ces raies perpendiculaires. La valeur de A_{\perp} sera calculée en mesurant la largeur à mi-hauteur de la composante perpendiculaire et en la divisant par trois.

Dans le cas du catalyseur à base de cérine (1Cu1Ce), la résolution du spectre RPE (fig. III. 9. e) est meilleure que celle observée dans le cas des catalyseurs à base d'alumine (fig. III. 9. a, b, c et d). Ceci peut être expliqué par la présence d'ions Cu^{2+} mieux isolés dans la cérine. En d'autres termes, dans l'alumine les ions Cu^{2+} seraient plus proches les uns des autres que dans la cérine, ce qui entraîne un élargissement plus important des raies du signal Cu^{2+} dans l'alumine. De plus, le catalyseur 5Cu1Ce10Al (fig. III. 9. d), présente un signal quasiment isotrope, avec une valeur de $g_{\text{iso}}=2,156$ et une largeur $\Delta H=240$ G, dû probablement à l'augmentation de l'interaction dipolaire entre les ions Cu^{2+} ce qui induit un temps de relaxation plus court et par conséquent un signal RPE large et isotrope. Pour le catalyseur 5Cu10Al (fig. III. 9. b), même si la forme du signal est anisotrope, on n'observe pas la structure hyperfine. Le même phénomène a déjà été noté pour des complexes à base de Cu(II), comme $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ ou encore $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (11,12).

Même, si les spectres des autres catalyseurs sont un peu mieux résolus, l'allure de tous les signaux RPE observés reste large. Comme il s'agit de solides imprégnés, il est probable que cet élargissement est dû à la quantité d'eau relativement importante dans ces solides et dont la présence est démontrée par l'étude thermogravimétrique.

III. C. 4. b) Etude des catalyseurs calcinés à 400°C

Une étude RPE a été également entreprise sur les différents catalyseurs calcinés à 400°C pendant six heures. Les spectres résultants, enregistrés à -196°C, sont représentés sur la figure III. 10.

Tous les spectres des échantillons à base d'alumine (fig. III. 10 a, b, c et d), et contrairement à 1Cu1Ce (fig. III. 10 e), ont la même forme. Ils sont la superposition de deux signaux. Un premier signal large et isotrope avec un $g_{iso}=2,087$, qui en comparaison avec des spectres rapportés dans la littérature peut être attribué à des petits agrégats de Cu (II) (4,5,9,10). L'intensité et la largeur de ce signal sont d'autant plus importantes que la concentration en cuivre est grande. En effet, ce signal large est nettement mieux visible pour 5Cu10Al400, 5Cu1Ce10Al400, 1Cu1Ce400 (fig. III. 10. b, d et e). Le second signal, possédant une symétrie axiale et mieux résolu, est caractéristique d'une configuration d^9 et peut être attribué à des ions Cu^{2+} , dans des sites octaédriques distordus, entourés par plus de six ligands (4,5,13). L'observation de ce signal est plus facile après calcination à 400°C, à cause du départ de l'eau d'hydratation lors du traitement thermique. Le départ de cette eau diminue les interactions dipolaires et par la suite, l'élargissement et l'aspect isotrope des spectres. Les paramètres RPE de ce second signal sont récapitulés dans le tableau III. 8 pour tous les catalyseurs calcinés à 400°C.

	$g_{ }$	g_{\perp}	$A_{ }$ (Gauss)	A_{\perp} (Gauss)
1Cu10Al400	2,331	2,052	160	28
5Cu10Al400	2,335	2,040	165	30
1Cu1Ce10Al400	2,336	2,046	150	30
5Cu1Ce10Al400	2,335	2,034	150	28
1Cu1Ce400	2,234	2,037	165	27

Tableau III. 8. Valeurs des paramètres RPE pour tous les catalyseurs calcinés à 400°C.

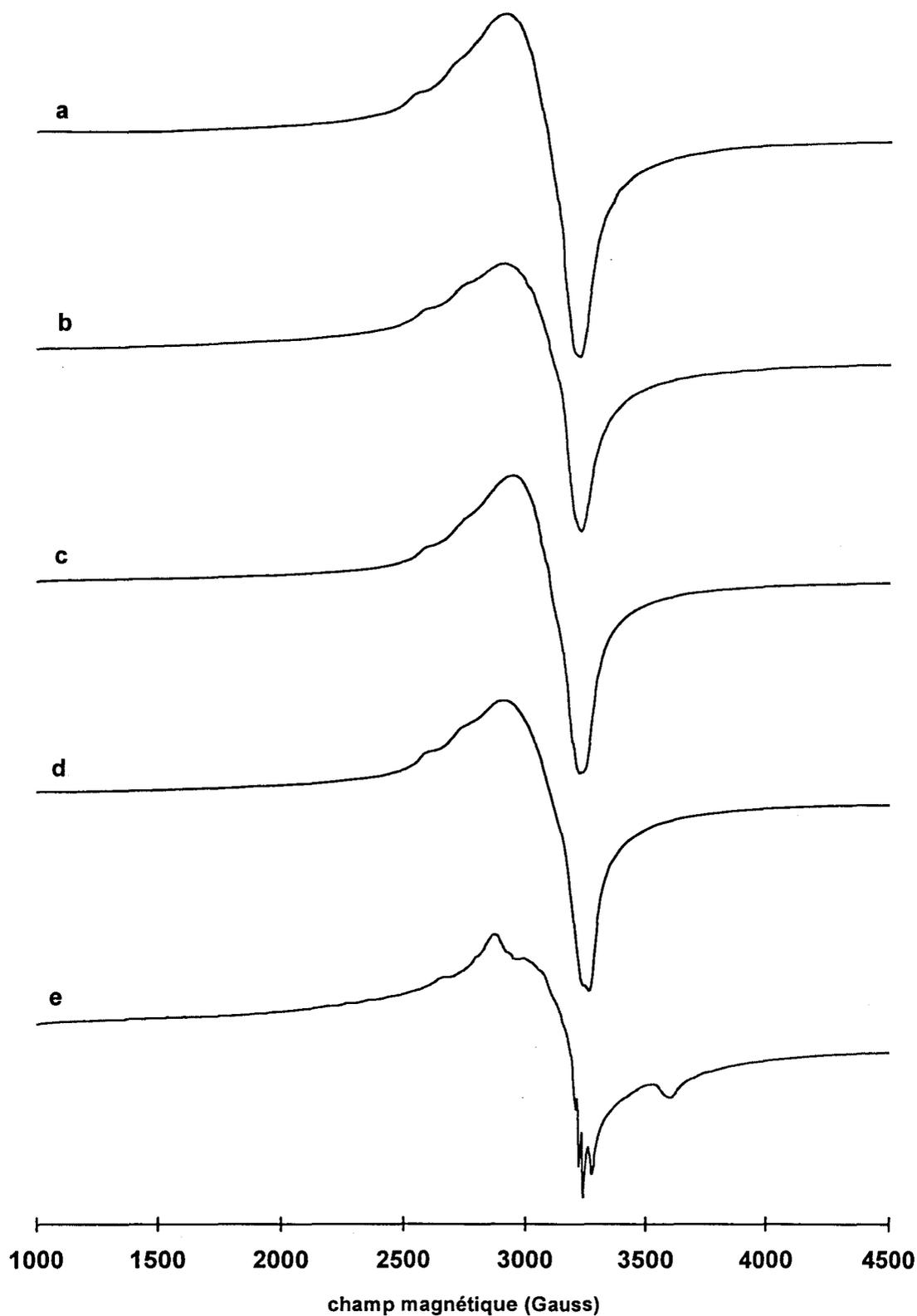


Figure III. 10. Spectres RPE enregistrés à -196°C pour les échantillons calcinés à 400°C pendant 6 heures sous air sec : a) 1Cu10Al, b) 5Cu10Al, c) 1Cu1Ce10Al, d) 5Cu1Ce10Al, e) 1Cu1Ce.

Les valeurs de g_{\parallel} et g_{\perp} des catalyseurs CuAl sont comparables à celles des oxydes ternaires (CuCeAl). Il est donc probable, que la majeure partie du cuivre dans les oxydes ternaires est plutôt en interaction avec l'alumine qu'avec la cérine. En effet, la valeur de g_{\parallel} qui varie entre 2,33 et 2,34 (tableau III. 8) pour les oxydes à base d'alumine n'est que de 2,234 pour 1Cu1Ce. Puisque les valeurs de A_{\parallel} sont quasiment identiques, on peut parler d'un caractère plus covalent pour le cuivre sur l'alumine que sur la cérine. De plus, si la résolution des spectres s'est améliorée avec la température de calcination, cette amélioration est nettement plus prononcée pour 1Cu1Ce400 que pour les autres catalyseurs. En effet, sur le spectre de 1Cu1Ce400 (figure III. 10. e), en plus des quatre composantes parallèles de la structure hyperfine, les quatre composantes perpendiculaires apparaissent alors qu'elles restaient mal résolues pour les spectres correspondant aux catalyseurs à base d'aluminium (figure III. 10. a, b, c et d).

La mauvaise résolution des spectres RPE, correspondant aux ions Cu^{2+} dans l'alumine, laisse présager une interaction dipolaire plus importante entre les Cu^{2+} dans Al_2O_3 que dans la cérine. Cela suppose des distances entre les entités paramagnétiques plus courtes dans l'alumine que sur la cérine, où les interactions dipolaires sont moins importantes. La dispersion et l'environnement du cuivre dans l'alumine sont complètement différents de ceux du cuivre dans la cérine.

Sur le spectre correspondant au catalyseur 1Cu1Ce400 (figure III. 10. e), en plus des signaux déjà décrits, on observe un doublet caractéristique d'une structure fine ainsi qu'un signal de faible intensité à champ moitié, qui par comparaison avec la littérature, peuvent être attribués à des dimères de cuivre (10,13,14). La description détaillée de ce signal fera l'objet d'une étude après calcination de l'échantillon à 800°C.

III. C. 4. c) Etude des catalyseurs calcinés à 800°C

Après calcination des catalyseurs à 800°C pendant six heures, l'étude RPE n'a révélé aucune transformation notable sur les spectres des échantillons 1Cu10Al et

5Cu10Al (fig. III. 11 a et b). Seul A_{\parallel} passe de 160 G à 130 G pour 1Cu10Al et de 165 G à 133 G pour 5Cu10Al par suite de la calcination à 800°C. Une diminution de A_{\parallel} est également observée sur tous les spectres en augmentant la température de calcination à 800°C. Ceci peut être dû à l'augmentation du nombre de lacunes dans le solide (diminution du nombre de coordination du cuivre).

Pour les oxydes ternaires (fig. III. 11 c et d), en plus des deux signaux {large ($g_{\text{iso}}=2,087$) et axial ($g_{\parallel}=2,340$; $g_{\perp}=2,049$)} observés à 400°C et attribués respectivement à des petits agrégats de Cu (II) et à des ions Cu^{2+} isolés avec un environnement induisant de fortes interactions dipolaires, le signal de dimère caractéristique d'une paire d'ion Cu^{2+} dans la cérine est observé avec $g_{\parallel}=2,218$; $g_{\perp}=2,040$; $A_{\parallel}=84\text{G}$ et $A_{\perp}=13,5\text{G}$. De plus, un signal à champ moitié ($g\approx 4,06$) de faible intensité est également observé, et correspond à la transition interdite $\Delta M_S=\pm 2$. Les valeurs de g_{\parallel} et g_{\perp} sont quasiment identiques à celles observées pour le signal des monomères dans la cérine (Cu^{2+} isolés). De plus, les valeurs de A_{\parallel} et A_{\perp} valent la moitié de celles calculées pour Cu^{2+} isolés. Les monomères se présentent donc comme les précurseurs des dimères, et tous deux occupent des positions qu'auraient occupés les ions Ce^{4+} avec la continuité du réseau cristallin de la cérine (4,5,15). L'origine et les caractéristiques de ce dimère ont été détaillées dans la partie concernant l'étude des dimères dans la cérine (II.B.2.1a). Le rapport des intensités du signal à champ moitié et du signal à champ normal permet de calculer la distance entre les deux ions Cu^{2+} qui forment le dimère. Dans tous les cas cette distance est d'environ 3,6Å.

En augmentant la concentration de Cu dans les oxydes ternaires, une amélioration de la résolution du signal de dimère est observée ainsi qu'une augmentation de son intensité tout en conservant les mêmes paramètres RPE. En effet, en augmentant la concentration de cuivre, on accroît la probabilité d'avoir des ions Cu^{2+} en interaction avec la cérine dans les composés ternaires. De plus, cette augmentation de la concentration en Cu favorise la formation de dimères du fait qu'il est plus probable d'avoir deux Cu^{2+} à une distance donnée dans la cérine avec une concentration en cuivre suffisamment élevée.

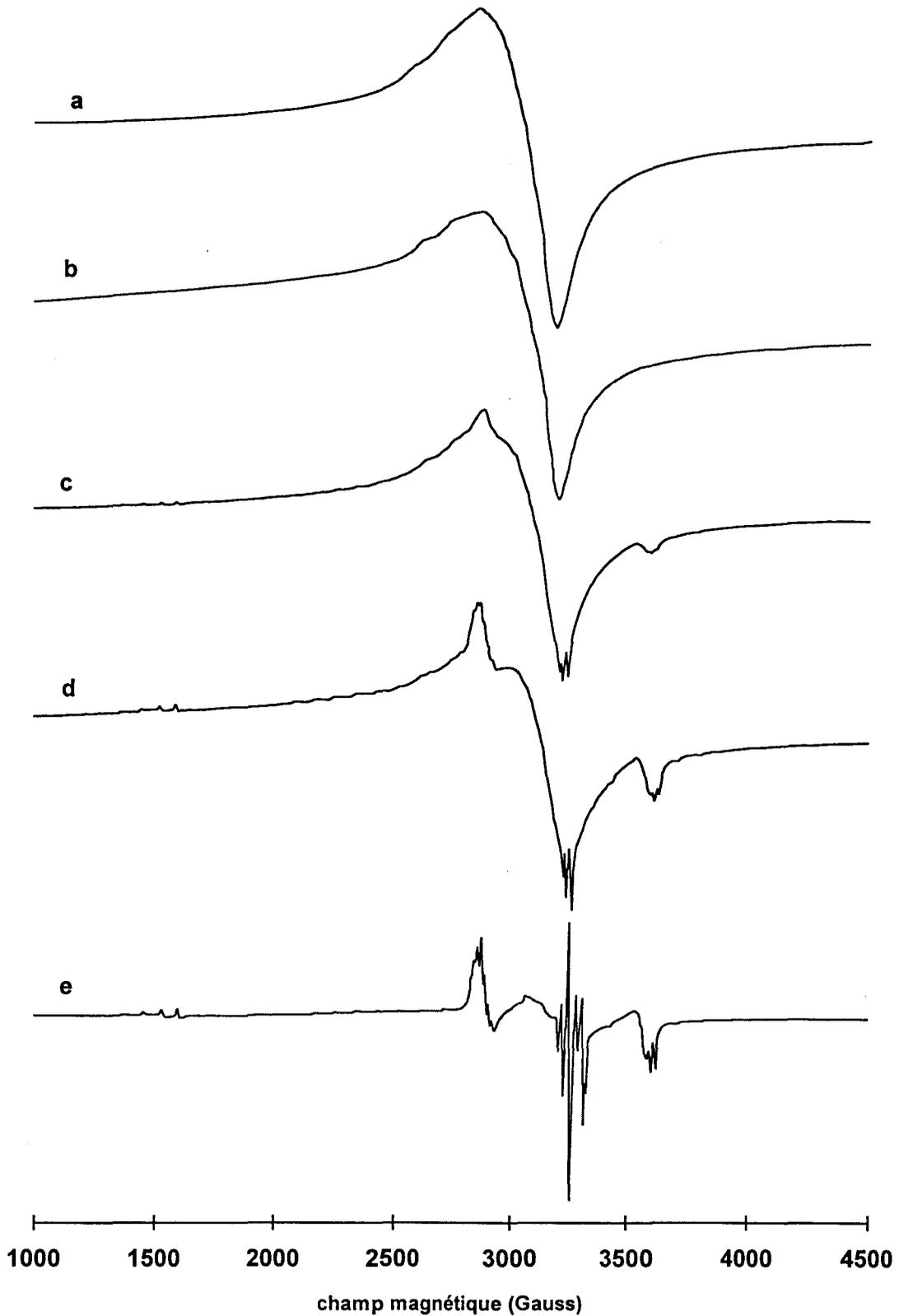


Figure III. 11. Spectres RPE enregistrés à -196°C pour les échantillons calcinés à 800°C pendant 6 heures sous air sec : a) $1\text{Cu}10\text{Al}$, b) $5\text{Cu}10\text{Al}$, c) $1\text{Cu}1\text{Ce}10\text{Al}$, d) $5\text{Cu}1\text{Ce}10\text{Al}$, e) $1\text{Cu}1\text{Ce}$.

Pour 1Cu1Ce800 (fig. III. 11 e) et comme dans le cas Cu/Ce=0,1, étudié dans le chapitre II, le spectre est caractéristique d'ions Cu^{2+} isolés et de paires d'ions Cu^{2+} avec une très bonne résolution et une distance interionique pour le dimère de 3,6Å.

Cette étude RPE des catalyseurs calcinés à 800°C montre bien que, dans le cas des oxydes ternaires, une partie du cuivre est en interaction avec la cérine même si à des températures de calcination inférieures à 800°C, on n'observe pas le spectre de monomère correspondant à des ions Cu^{2+} dans la cérine. En effet, vu la faible quantité de cuivre qui est en interaction avec la cérine, dans les composés ternaires, il est très probable que le signal correspondant est masqué par celui des ions Cu^{2+} dans l'alumine. En outre, cette étude RPE révèle une facilité de formation de dimère plus prononcée sur la cérine seule. En effet, l'apparition du signal relatif à la formation des paires d'ions Cu^{2+} se fait à partir de 400°C dans le cas de 1Cu1Ce, alors qu'il faut attendre une température de calcination de 700°C pour observer ce même signal sur les catalyseurs 1Cu1Ce10Al et 5Cu1Ce10Al.

Une calcination à 900°C des solides 1Cu10Al et 5Cu10Al n'a révélé aucune trace du signal relatif aux dimères, ce qui constitue une confirmation supplémentaire que les paires d'ions Cu^{2+} se forment sur la cérine, et dans des sites bien définis, comme il est détaillé dans le modèle proposé à la fin du chapitre II (II.B.3).

III. C. 4. d) Etude de 1Cu1Ce10Al en fonction de la température de calcination

L'évolution de l'état du catalyseur 1Cu1Ce10Al en fonction de la température de calcination a été suivie par RPE, de la température ambiante jusqu'à 800°C. Les paramètres RPE des spectres correspondant à chaque température de calcination sont représentés dans le tableau III. 9.

T° Calcination °C	g_{\parallel}	g_{\perp}	A_{\parallel} (Gauss)	A_{\perp} (Gauss)
non traité	2,344	2,056	160	23
300	2,332	2,046	155	28
400	2,336	2,046	150	30
500	2,340	2,046	140	28
600	2,344	2,046	140	29
700	2,340	2,046	125	27
800	2,340	2,049	125	28

Tableau III. 9. Evolution des paramètres RPE du catalyseur 1Cu1Ce10Al en fonction de la température de calcination.

Une grande stabilité dans les valeurs de g_{\parallel} et g_{\perp} est observée quelle que soit la température de calcination. En effet, une valeur de $g_{\parallel} \approx 2,34$ est relevée sur tous les spectres et laisse prévoir que la majeure partie des ions Cu^{2+} est en interaction avec l'alumine plutôt qu'avec la cérine sur laquelle les valeurs de g_{\parallel} sont de l'ordre de 2,23.

Si les valeurs de g_{\parallel} et g_{\perp} ne changent pas avec la température de calcination, par contre, celles de A_{\parallel} diminuent avec l'augmentation de cette température. En effet, la valeur de A_{\parallel} décroît de 160 à 125 G en passant du catalyseur non traité au calciné à 800°C. Le cuivre étant toujours dans la même symétrie dans l'alumine (mêmes sites), on peut parler de formation de lacunes, du fait qu'il y a un nombre inférieur de coordination, entraînant une diminution de A_{\parallel} (13,16).

A partir de 700°C, un nouveau signal caractéristique des dimères dans la cérine apparaît. La description de ce signal a été détaillée dans le paragraphe précédent. Des résultats identiques ont été observés en étudiant le catalyseur 5Cu1Ce10Al en fonction de la température de calcination.

III. C. 4. e) Etude de l'état réduit des catalyseurs

Les catalyseurs calcinés auparavant ont été réduits sous un flux d'hydrogène pur à différentes températures. La réduction du Cu^{2+} peut conduire à la formation des espèces Cu^+ et Cu^0 . Le premier est diamagnétique (configuration électronique d^{10}) et ne peut pas être vu en RPE. Le second (Cu^0) est paramagnétique avec une configuration s^1 mais sa conductivité électrique et la grande mobilité de son électron célibataire empêchent également son observation en RPE. L'entité observée après réduction est donc toujours le Cu^{2+} non réduit, mais avec des intensités de signal variant avec la température de réduction. La forme des spectres reste toujours identique à celle obtenue pour les échantillons calcinés, avec une légère amélioration de la résolution qui peut être due à la diminution de la quantité de Cu^{2+} et par suite à la diminution de l'interaction dipolaire entre ces ions.

L'évolution des paramètres RPE, en fonction de la température de réduction, est représentée dans le tableau III. 10 pour le catalyseur 5Cu1Ce10Al400. Comme dans le cas de l'augmentation de la température de calcination, l'effet de la

T° Réduction °C	g_{\parallel}	g_{\perp}	A_{\parallel} (Gauss)	A_{\perp} (Gauss)
non réduit	2,335	2,034	150	28
130	2,335	2,034	163	28
200	2,331	2,031	162	25
300	2,323	2,034	138	25

Tableau III. 10. Evolution des paramètres RPE du catalyseur 5Cu1Ce10Al400 en fonction de la température de réduction.

réduction n'est pas observable sur les valeurs de g_{\parallel} et g_{\perp} . En effet, ces paramètres RPE dépendent de la nature des liaisons qui entourent les ions Cu^{2+} dans une symétrie donnée et, par conséquent la nature de ces ligands ainsi que l'interaction du cuivre avec l'alumine ne sont affectées ni par la réduction ni par la calcination. Par

contre, la valeur de $A_{||}$ dépend de la symétrie du site où sont localisés les ions Cu^{2+} ainsi que du nombre de ligands qui les entourent. L'augmentation dans un premier temps de $A_{||}$ en passant de l'échantillon calciné à l'état réduit (130°C et 200°C) peut être interprétée par la formation de ligands OH autour du cuivre, alors que sa diminution après réduction à 300°C laisse présager des créations de lacunes dans le solide.

III. C. 4. f) Intensités des spectres RPE

La RPE semble être la meilleure technique pour l'étude du comportement redox des catalyseurs à base de cuivre. L'intensité du signal RPE des ions Cu^{2+} peut être considérée comme une mesure du degré d'oxydation du catalyseur. En effet, une réduction progressive des ions Cu^{2+} en Cu^+ et Cu^0 fait baisser l'intensité jusqu'à ce qu'elle soit nulle. Toutefois, la formation de cristallites peut également faire chuter l'intensité du signal relatif aux ions Cu^{2+} isolés. BERGER et ROTH (17) ont montré que l'intensité RPE observée dépend exclusivement du nombre d'ions Cu^{2+} isolés. Ainsi, l'intensité du signal devient un paramètre de contrôle de la dispersion du cuivre. Plus la dispersion est faible, plus la quantité de cuivre non détectable par la RPE est importante.

Les intensités des signaux RPE ont été calculées en effectuant une double intégration des spectres, grâce à un programme informatique élaboré dans le laboratoire (18).

1- Etat oxyde

Les variations des intensités des spectres RPE de tous les oxydes étudiés sont représentées dans la figure III. 12. Les intensités observées sont proportionnelles aux quantités de Cu^{2+} isolés, petits agrégats de Cu^{2+} et petites cristallites de CuO. L'augmentation de la taille des agrégats ou des cristallites induit une interaction dipolaire importante dont les conséquences sont l'élargissement des signaux RPE correspondants. Après une certaine limite de taille, le signal est

tellement large qu'il se confond avec la ligne de base du spectre et son intégration ne contribue pas dans la valeur de l'intensité mesurée. Donc, les intensités RPE mesurées sur les spectres refléteront plus la dispersion du cuivre ou la concentration du cuivre isolé que sa concentration absolue. En effet, les concentrations en atomes de cuivre par gramme de catalyseur sont données dans le tableau III. 11, et montrent bien que les intensités les plus fortes, observées sur les spectres RPE (fig. III. 12), correspondent aux concentrations en cuivre les plus faibles. De plus, les catalyseurs contenant du cérium présentent des évolutions comparables de leurs intensités en fonction de la température de calcination, alors que 1Cu10Al et 5Cu10Al se comportent différemment.

Catalyseur	1Cu1Ce10Al	1Cu10Al	5Cu1Ce10Al	1Cu1Ce	5Cu10Al
Concentration	8,46	10,86	13,02	25,02	34,59

Tableau III. 11. Concentration en atomes de cuivre $\times 10^{-20}$ par gramme de catalyseur.

Pour 5Cu10Al, une chute continue de l'intensité est observée entre 300°C et 800°C. Cette chute est très probablement due à l'agglomération des Cu^{2+} isolés et à la formation d'agrégats de CuO, et ceci dès 300°C vu la forte concentration du solide en cuivre ($34,6 \times 10^{20}$ atomes Cu g^{-1}). La taille et le nombre de ces agrégats deviennent de plus en plus importants, au fur et à mesure qu'on augmente la température de calcination, et par conséquent, ces agrégats font diminuer l'intensité du signal RPE. La formation des petites cristallites de CuO est confirmée par l'apparition d'un signal large en RPE à $g_{\text{iso}}=2,087$ après calcination à 400°C.

Sa concentration en atome de cuivre par gramme de solide étant trois fois moins importante que pour le solide 5Cu10Al, 1Cu10Al (tableau III. 11) présente une hausse de l'intensité du signal RPE entre 300°C et 500°C (fig. III. 12) qui peut être due à une meilleure dispersion des ions Cu^{2+} dans la matrice. Au delà d'une température de calcination de 500°C, une chute de l'intensité liée à une formation de CuO est observée, mais dans une moindre mesure que dans le cas de 5Cu10Al.

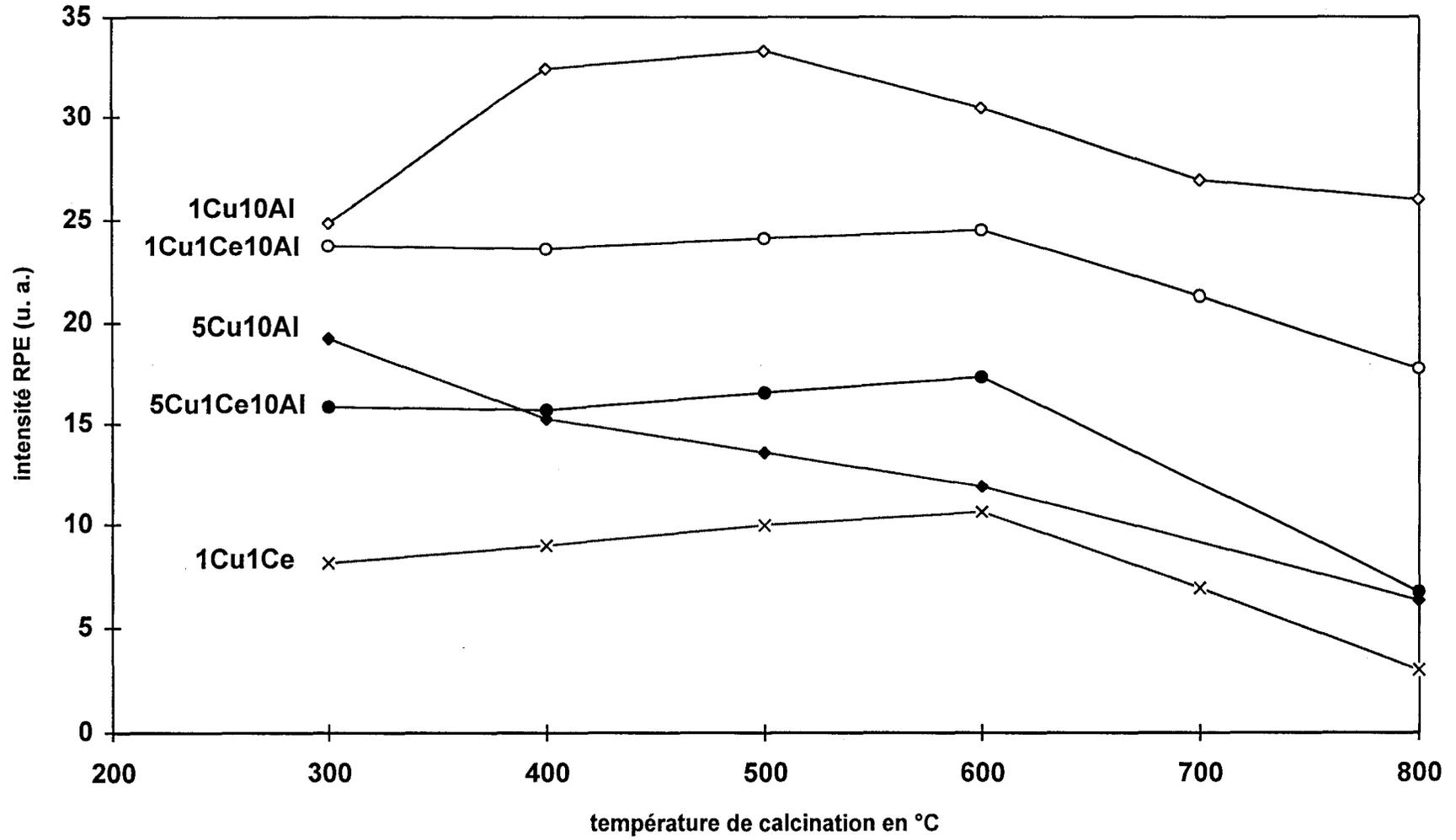


Figure III. 12. Variation des intensités des spectres RPE en fonction de la température de calcination.

L'évolution des intensités des signaux RPE est identique pour les trois catalyseurs 1Cu1Ce10Al, 5Cu1Ce10Al et 1Cu1Ce (fig. III. 12) quelle que soit la température de calcination. Une légère augmentation, linéaire et continue, de l'intensité du signal est observée entre 300°C et 600°C, puis au delà de 600°C, une chute de l'intensité est remarquée. Dans un premier temps, la hausse d'intensité peut être interprétée par une meilleure dispersion du cuivre dans la cérine, puisque l'évolution est exactement la même pour 1Cu1Ce10Al, 5Cu1Ce10Al et 1Cu1Ce, et que cette évolution pour les composés ternaires n'a pas la même allure que celle observée pour les CuAl. De plus, à hautes températures (>600°C), la formation de CuO conduit à une baisse d'intensité. En effet, cette baisse est plus visible sur le 5Cu1Ce10Al que sur 1Cu1Ce10Al vu que la formation de CuO est plus importante sur le premier, ce qui a été d'ailleurs observé en DRX. En outre, l'ordre des intensités RPE est inversement proportionnel aux teneurs en cuivre, ce qui est une confirmation supplémentaire de la formation de CuO plus importante dans les échantillons concentrés.

1Cu10Al contient plus de cuivre par gramme que 1Cu1Ce10Al (tableau III. 11), mais son intensité RPE est quand même supérieure à celle du ternaire quelle que soit la température de calcination, ce qui laisse présager une agglomération de cuivre moins prononcée en absence de cérium. En effet, l'alumine, initialement imprégnée, est la même pour les deux catalyseurs ci-dessus; il semble donc évident que la dispersion du cuivre est plus grande dans 1Cu10Al vu qu'il ne partage pas la surface disponible avec le cérium comme dans le cas de 1Cu1Ce10Al. A cet effet, s'ajoute le fait que l'alumine et la cérine de départ n'ont pas la même surface spécifique (420 et 120 m²g⁻¹, respectivement) puisqu'en comparant 5Cu10Al et 1Cu1Ce, on constate que le nombre de Cu²⁺ isolés est plus important sur l'alumine quelle que soit la température de calcination. De plus, l'évolution des intensités des deux catalyseurs n'est pas la même et la formation de CuO à partir des Cu²⁺ isolés est plus tardive sur la cérine. Enfin, on peut dire que l'évolution des intensités RPE dans les ternaires dépend plutôt du cuivre qui est en interaction avec la cérine et non pas de celui en interaction avec l'alumine. Même si ce dernier reste majoritaire, les valeurs de g observées pour les ternaires étant identiques à celles des CuAl, son

évolution avec la température de calcination ne doit pas jouer un rôle déterminant sur l'intensité.

2- Etat réduit

Si l'effet de la réduction est minime sur les paramètres RPE, par contre, il est d'une extrême importance au niveau des intensités des spectres. Ainsi, on a vu que les valeurs de g_{\parallel} et g_{\perp} ne changeaient pas après une réduction jusqu'à 300°C du 5Cu1Ce10Al400. Pour les mêmes spectres dont les paramètres RPE ne varient pas avec la réduction, leur intensité est divisée par un facteur de 33 et 38 après réduction à 130 et 200°C respectivement (tableau III. 12). De plus, la réduction à 300°C diminue l'intensité d'un facteur 4800, et montre que les Cu^{2+} analysés sont à l'état de traces, après réduction.

T° de calcination °C	non réduit	T° de réduction °C			après test
		130	200	300	
400	1568,0	46,9	41,0	0,3	47,0
600	1734,5	59,0	—	—	59,1
800	672,3	125,9	—	—	125,8

Tableau III. 12. Valeurs des intensités RPE (unité arbitraire) observées sur les spectres du composé 5Cu1Ce10Al à l'état oxyde, réduit et après test catalytique.

Pour une température de réduction donnée (130°C), l'intensité RPE du signal observé est affectée de la même façon pour des températures de calcination du catalyseur inférieures à 600°C. Par contre, une fois calciné à de hautes températures (800°C), l'intensité du signal RPE est moins perturbée par la réduction. Le facteur de baisse de l'intensité est de 5 au lieu de 30 et, par conséquent, la réduction des ions Cu^{2+} isolés devient plus difficile. En effet, les spectres RPE observés pour les solides calcinés à 800°C ont une haute résolution qui laisse supposer l'existence de Cu^{2+} bien isolés dans le solide qui, de ce fait, sont plus difficiles à réduire. De plus, la

réduction des dimères, dont le signal RPE a été observé à 800°C pour ces solides, conduit dans un premier temps à la formation de monomères contribuant à l'augmentation de l'intensité observée. La formation de ces monomères suite à la réduction des dimères a été discutée dans le chapitre II (II.B.3).

3- Après test catalytique

Pour servir comme catalyseur, l'oxyde préalablement calciné est réduit sous un flux d'hydrogène pur à 130°C pendant quinze heures puis étudié à 60°C dans la réaction d'hydrogénation et d'isomérisation de l'hex-1-ène. Les conditions expérimentales seront détaillées ultérieurement (chapitre IV).

Entre l'état réduit et après test catalytique, les spectres RPE ne présentent aucune évolution notable, aussi bien au niveau des paramètres (g_{\parallel} , g_{\perp} , A_{\parallel} , A_{\perp}) que des intensités (tableau III. 12). Les conditions expérimentales ainsi que la réaction étudiée ne semblent pas avoir une influence sur l'état d'oxydation du cuivre dans ces solides.

III. C. 5. ANALYSES DE SURFACES

Les études de surfaces par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (SPX) et spectroscopie de rétrodiffusion ionique (SRI) ont été réalisées sur un spectromètre de type LEYBOLD HERAEUS LHS 10, muni d'une chambre de préparation permettant de travailler sous atmosphère contrôlée.

Pour les analyses SPX, la source de RX utilisée est produite par la transition de la raie $K\alpha_{1,2}$ de l'aluminium ($h\nu=1486,6$ eV) avec une puissance de 300 W. L'analyseur fonctionne sur un mode d'énergie de traversée de l'analyseur constante (CAE : $\Delta E = 50$ eV). Le pic satellite du niveau Ce3d, positionné à une énergie de liaison de 917 eV, sert de référence pour le calcul des autres énergies. Les

échantillons sont broyés en fine poudre et déposés, grâce à une dispersion dans l'éthanol, sur une lame d'or puis recalcinés à 100°C « in situ ». Pour les solides étudiés à l'état réduit, une réduction sous hydrogène « in situ » a été réalisée. L'enregistrement des spectres se fait à température ambiante après évacuation sous vide à 10^{-8} Torr.

Les mesures SRI ont été réalisées avec des ions incidents He^+ (1000 eV, $P_{\text{He}}=1,5 \times 10^{-6}$ Torr). Durant l'analyse, l'échantillon a été également bombardé par un flux d'électrons (400 V, 30 μA) ayant pour but de neutraliser les ions secondaires.

III. C. 5. a) SPX

Nos analyses SPX ont exclusivement porté sur les composés ternaires (1Cu1Ce10Al et 5Cu1Ce10Al), du fait que les oxydes binaires ont été largement étudiés dans le laboratoire (19-23). Ces analyses ont permis d'obtenir des informations supplémentaires sur la composition de la surface de ces solides à l'état oxyde, réduit et après test catalytique, ainsi que sur l'évolution de l'état de la surface en fonction de la température de calcination. Une étude comparative entre 5Cu1Ce10Al et 1Cu1Ce10Al a permis d'évaluer l'effet de la teneur en cuivre sur la surface.

L'analyse par SPX du support alumine fut impossible à cause du recouvrement des raies caractéristiques de l'aluminium, respectivement par Cu3s et Ce4d pour Al2s, et Cu3p pour Al2p. De plus, l'analyse de la raie O1s de l'oxygène n'a pu apporter aucun élément d'information supplémentaire du fait de sa grande largeur due à la présence de trois différents oxydes dans le solide. De même, le photopic C1s du carbone n'a pas servi de référence vu l'empoisonnement de la surface par le carbone au cours du test catalytique. Empoisonnement qui se traduit par une désactivation du catalyseur et l'atteinte d'un état stationnaire après un temps relativement long (§ IV. C).

1- Etat oxyde

La figure III. 13. a) représente le spectre SPX du $Ce3d_{3/2}$ et du $Ce3d_{5/2}$ obtenu pour le solide $5Cu1Ce10Al400$ à l'état oxyde. Tous les spectres SPX du niveau $Ce3d$, observé pour tous les échantillons à l'état oxyde, ont la même allure que le spectre représenté dans la figure III. 13. a). Une structure de six pics à des énergies de liaisons (E_L) de 883,0 ; 889,2 ; 898,8 ; 900,8 ; 908,2 et 917($\pm 0,2$) eV, est observée. Des spectres similaires ont été obtenus pour le $Ce(IV)$ dans la cérine pure ou en association avec d'autres cations (24-29).

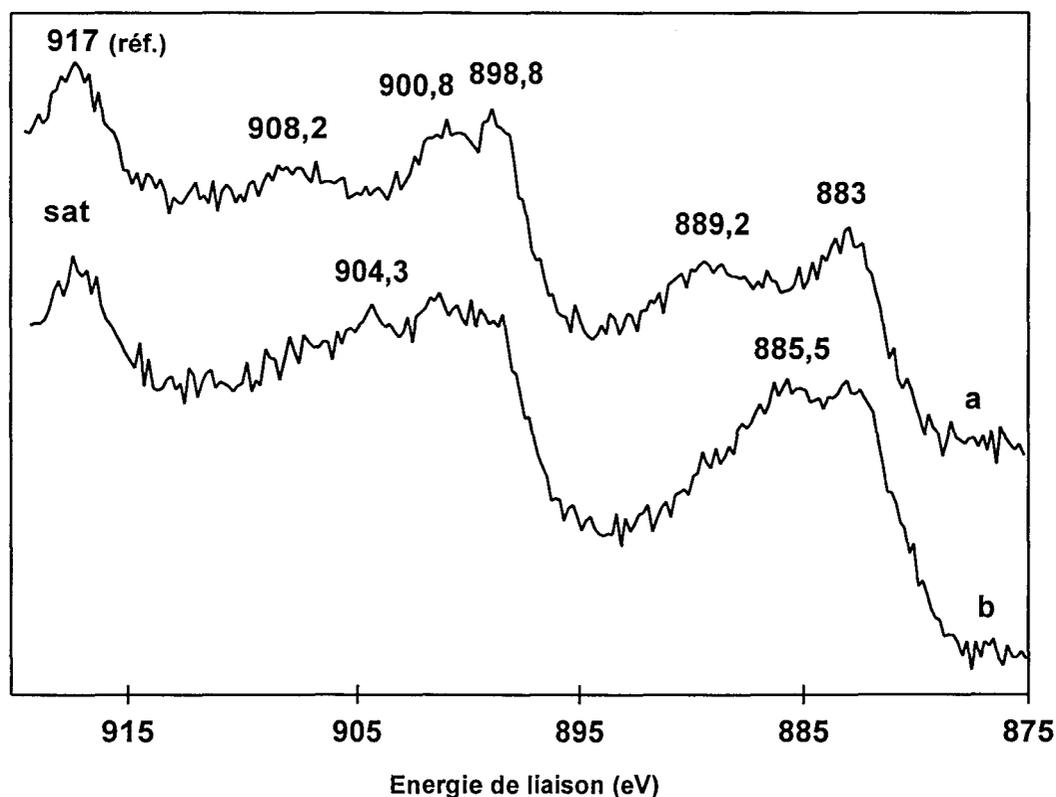


Figure III. 13. Spectres SPX du niveau $Ce3d$, observés pour le solide $5Cu1Ce10Al400$ (a) à l'état oxyde, (b) après réduction sous H_2 pur à $130^\circ C$ pendant 15 heures.

Les caractéristiques de ce spectre $Ce3d$, ainsi que la relation reliant son intensité totale ($I_{Ce3d_{tot}}$) à celle du pic satellite (sat) à 917 eV ($I_{Ce3d_{sat}}$), ont été largement discutées dans le chapitre concernant l'étude de la cérine (II. A. 2. d). Pour

une cérine pure le rapport d'intensité $I_{\text{Ce}3d_{\text{sat}}}/I_{\text{Ce}3d_{\text{tot}}}$ est d'environ 13,4% et il diminue progressivement en augmentant la concentration du Ce(III) dans le solide, jusqu'à atteindre zéro pour un composé de Ce(III) pur (25-26). Sur les spectres SPX de nos oxydes ternaires (5Cu1Ce10Al et 1Cu1Ce10Al), même en absence de tout signal relatif au Ce^{3+} , ce rapport est d'environ 10% (tableau III. 13). La différence observée est peut-être due à l'effet que peut avoir le cuivre et l'alumine sur le niveau 3d du cérium et non à la présence d'espèces Ce^{3+} .

Le spectre SPX du niveau $2p_{3/2}$ du cuivre, pour le même solide 5Cu1Ce10Al400, est représenté sur la figure III. 14. a). Il comporte un pic principal (PP) et une raie satellite (SAT), représentative des seules espèces Cu^{2+} (30-32). La largeur et la forme de ce photopic dépendent du nombre, de l'environnement et de l'état d'oxydation de ces espèces cuivre. Tous les spectres observés pour les différents solides étudiés ont la même allure que celui de la figure III. 14. a), toutefois les positions des photopics ne sont pas toujours les mêmes. Nous constatons que les différents solides issus du 5Cu1Ce10Al possèdent une énergie de liaison des électrons $2p_{3/2}$ du cuivre égale à $934,0 \pm 0,2$ eV. Cette valeur est caractéristique d'ions Cu^{2+} dans une symétrie octaédrique et plus précisément dans des composés spinelles ou encore l'oxyde de cuivre (CuO) (19, 30). Par contre, ces énergies de liaisons sont à $934,7 (\pm 0,2)$ eV pour le cuivre $2p_{3/2}$ dans les échantillons du 1Cu1Ce10Al. A première vue, la différence ($\sim 0,7$ eV) entre les E_L de ces deux groupes de solides semble être importante. Mais l'étude de la raie Auger $\text{CuL}_3\text{M}_{4,5}\text{M}_{4,5}$ et inversement aux photopics $\text{Cu}2p_{3/2}$, présente des énergies cinétiques plus importantes pour les composés 5Cu1Ce10Al (fig. III. 15. a) ($917,6 \pm 0,1$ eV) que pour ceux de 1Cu1Ce10Al ($916,4 \pm 0,1$ eV). Alors, pour être plus précis, et s'affranchir de l'effet de charge qui peut être fonction de l'échantillon et/ou du spectromètre, il est préférable de parler du paramètre de WAGNER, appelé aussi paramètre Auger modifié (α), $\alpha = h\nu - E_C(\text{Cu}2p_{3/2}) + E_C(\text{CuL}_3\text{M}_{4,5}\text{M}_{4,5})$. Les valeurs de α sont égales à $1851,1 \pm 0,2$ eV et $1851,5 \pm 0,2$ eV respectivement pour 1Cu1Ce10Al et 5Cu1Ce10Al et se placent sur deux diagonales distantes de 0,4 eV dans le diagramme représentant différents composés à base de cuivre en fonction des valeurs de α , $\text{Cu}2p_{3/2}$ et $\text{CuL}_3\text{M}_{4,5}\text{M}_{4,5}$. Par conséquent les espèces cuivre analysées en surface des différents

solides seraient dans des environnements peu différents (33-34). Par contre, l'interaction cuivre-cérium ne semble pas être la même dans les deux solides (1Cu1Ce10Al et 5Cu1Ce10Al) vu le glissement de 0,7 eV des énergies de liaisons du niveau $\text{Cu}2p_{3/2}$ du cuivre, sachant que dans les deux cas le pic satellite à 917 eV du $\text{Ce}3d$ a servi de référence. D'autres informations peuvent être apportées en suivant l'évaluation du rapport $I_{\text{SAT}}/I_{\text{PP}}$ en fonction de la température de calcination. En effet, le rapport $I_{\text{SAT}}/I_{\text{PP}}$ est fonction de l'importance du caractère covalent des liaisons métal-ligands. Il a été montré que, les ions Cu^{2+} en sites tétraédriques et en sites octaédriques possèdent des rapports $I_{\text{SAT}}/I_{\text{PP}}$ respectivement égaux à 0,85 et 0,55 ($\pm 0,05$). De plus, pour le même cation Cu^{2+} dans un environnement tétraédrique, le rapport $I_{\text{SAT}}/I_{\text{PP}}$ dépend de la symétrie du composé: il est égal à 0,85 dans des spinelles de symétrie cubique et 1,20 dans ceux de symétrie quadratique (19,35).

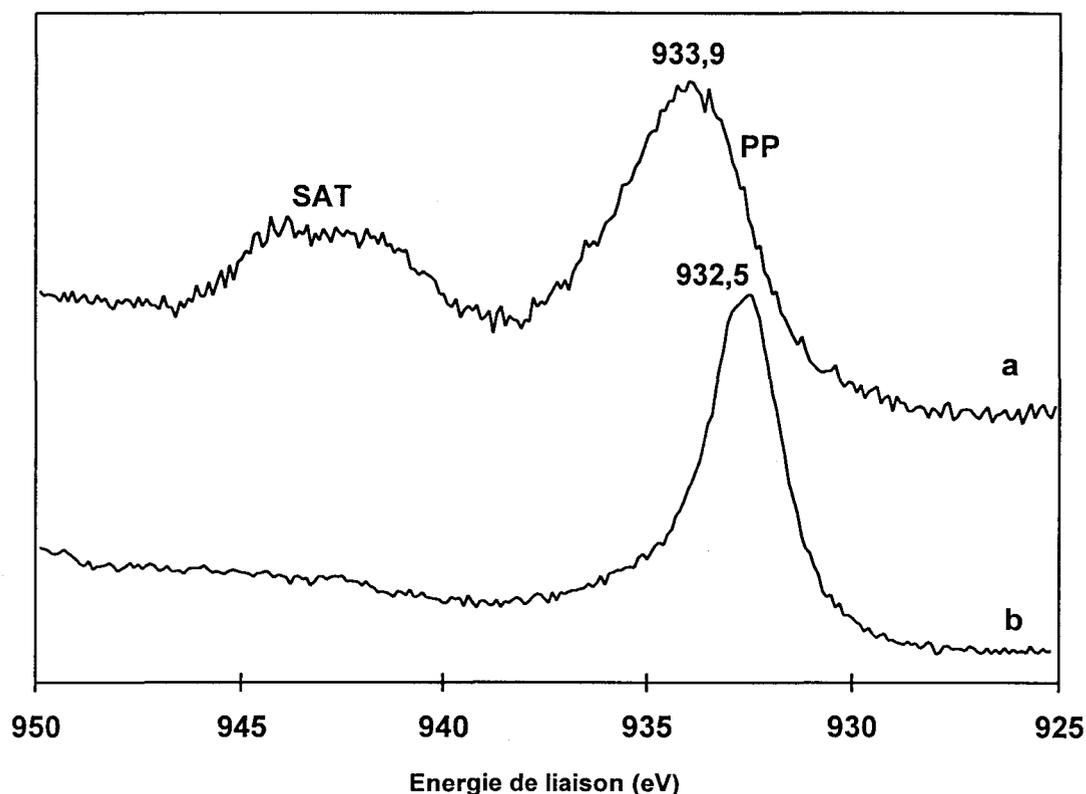


Figure III. 14. Spectres SPX du niveau $\text{Cu}2p_{3/2}$, observés pour le solide $5\text{Cu}1\text{Ce}10\text{Al}400$ (a) à l'état oxyde, (b) après réduction sous H_2 pur à 130°C pendant 15 heures.

		400		500	600	800	
		oxyde	réduit	oxyde	oxyde	oxyde	réduit
5Cu	Cu2p _{3/2}	933,9 _(3,9)	932,5 _(2,2)	934,1 _(4,2)	933,8 _(4,2)	933,8 _(4,1)	933,0 _(2,7)
	CuL ₃ M _{4,5} M _{4,5}	917,7	918,9	917,6	917,6	917,7	918,4
	α	1851,6	1851,4	1851,7	1851,4	1851,5	1851,4
1Ce	Cu2p _{3/2} I _{SAT} /I _{PP}	0,40	0,03	0,47	0,46	0,60	0,15
	Ce3d I _{sat} /I _{tot}	0,099	0,039	0,100	0,099	0,110	0,072
10Al	ICu/ICe	1,08	0,89	1,25	1,67	1,33	0,98
1Cu	Cu2p _{3/2}	934,6 _(3,8)	—	—	934,7 _(3,8)	934,8 _(3,8)	—
	CuL ₃ M _{4,5} M _{4,5}	916,4	—	—	916,4	916,4	—
	α	1851,0	—	—	1851,1	1851,2	—
1Ce	Cu2p _{3/2} I _{SAT} /I _{PP}	0,59	—	—	0,57	0,61	—
	Ce3d I _{sat} /I _{tot}	0,100	—	—	0,101	0,100	—
10Al	ICu/ICe	1,10	—	—	1,07	0,88	—

Tableau III. 13. Résultats qualitatifs et semi-quantitatifs déduits des spectres SPX des échantillons oxydes et réduits à 130°C sous hydrogène.

Dans le cas de 1Cu1Ce10Al, le rapport I_{SAT}/I_{PP} est égal à 0,59±0,02 (tableau III. 13), qui est une valeur caractéristique des ions Cu²⁺ dans une symétrie octaédrique. Toutefois, la largeur à mi-hauteur de la raie Cu2p_{3/2} est de ~3,8 eV, valeur très élevée comparée à celles des ions Cu²⁺ dans CuO (~3,0 eV), et qui peut être révélatrice de la présence de deux espèces Cu²⁺ octaédrique dans le solide. En effet, l'étude par RPE a mis en évidence des ions Cu²⁺ isolés et localisés dans des sites de symétrie octaédrique ainsi que la présence de CuO (déduite à partir de la chute d'intensité) surtout à hautes températures de calcination. Ceci reste vrai pour le solide 5Cu1Ce10Al seulement s'il est calciné à 800°C. Par contre, pour les températures de calcination comprises entre 400°C et 600°C le rapport I_{SAT}/I_{PP} varie

entre 0,40 et 0,47 (tableau III. 13) qui sont des valeurs largement inférieures à celles attendues pour des ions Cu^{2+} octaédrique (observé en RPE). De plus, la largeur de la raie $\text{Cu}2p_{3/2}$ est d'environ $\sim 4,1$ eV. Donc, la présence de plusieurs espèces cuivre est plus que probable. Plusieurs interprétations ont été envisagées pour expliquer le faible rapport $I_{\text{SAT}}/I_{\text{PP}}$:

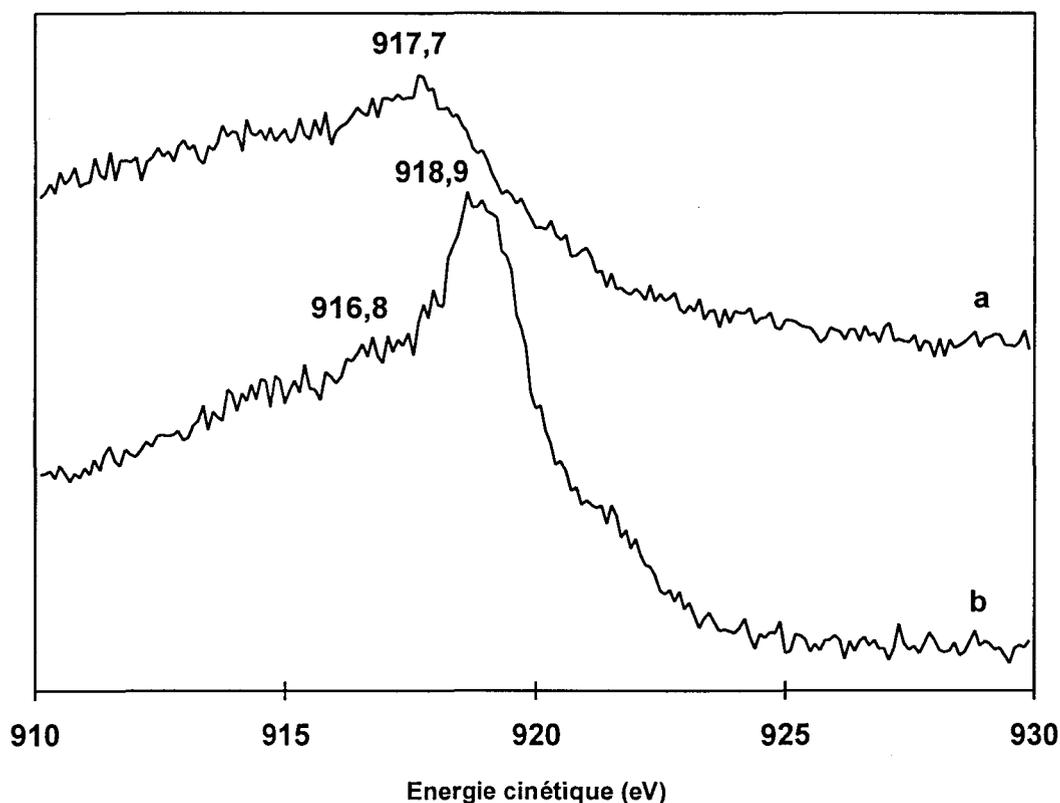


Figure III. 15. Spectres Auger $\text{CuL}_3\text{M}_{4,5}\text{M}_{4,5}$ observés pour le solide $5\text{Cu}1\text{Ce}10\text{Al}400$ (a) à l'état oxyde, (b) après réduction sous H_2 pur à 130°C pendant 15 heures.

- une réduction partielle de l'échantillon sous l'effet du faisceau d'analyse entraînant la formation de Cu^+ et/ou Cu^0 et par la suite la décroissance du rapport $I_{\text{SAT}}/I_{\text{PP}}$. Ce phénomène a été observé par LIU et al. (36) sur des composés de type Cu-Ce-O. Notons que dans notre cas aucune évolution des spectres SPX des échantillons calcinés jusqu'à 600°C n'a été notée au cours de l'acquisition. De même, LAMONIER et al. (23) n'ont pas observé de réduction due au faisceau sur le même type de solide et d'appareillage. De plus, pour un rapport $I_{\text{SAT}}/I_{\text{PP}}=0,40$ le pourcentage du cuivre

réduit serait d'environ 30% et un pic Auger correspondant à ce cuivre aurait été observé.

- la présence dans le solide calciné à 400-600°C d'une troisième espèce cuivre, en plus des deux observées sur le 1Cu1Ce10Al, car la largeur de la raie Cu2p_{3/2} passe de 3,8 à 4,1 eV. Ces ions Cu²⁺ seraient localisés dans des sites de symétrie supérieure à la symétrie octaédrique et entourés de plus que six ligands (tableau III. 14). Des espèces similaires ont déjà été rapportées pour des composés Cu-Th-O (20-21). Mais d'après les valeurs de g et des constantes de couplage hyperfines A_{||} observées en RPE, il est impossible de parler d'un nombre de ligands supérieurs à six surtout à ces températures de calcination (13). De plus, les mêmes valeurs de g et A ont été obtenues pour 5Cu1Ce10Al et 1Cu1Ce10Al. Le rapport I_{SAT}/I_{PP} de ce dernier est de 0,59±0,2 et n'évolue pas ou peu avec la température de calcination.

Symétrie	tétraédrique	octaédrique	cubique	ce travail
I _{SAT} / I _{PP}	0,85-1,20	0,55	0,23	0,40-0,60

Tableau III. 14. Variation du rapport I_{SAT} / I_{PP} en fonction de la symétrie. (réf. 19-21, 35).

Les techniques d'analyses utilisées dans l'étude de ces solides n'ont pu ni infirmer ni confirmer, sans contestation, l'une ou l'autre des hypothèses citées ci-dessus, mais il est vraisemblable que les catalyseurs présentent des compositions de surfaces différentes suivant la teneur en cuivre.

Enfin, l'évolution du rapport d'intensité I Cu2p_{3/2}/I Ce3d a été suivie en fonction de la température de calcination ainsi que de la teneur en cuivre. Vu la complexité des systèmes étudiés, nous n'avons comparé que les rapports d'intensité et non les rapports atomiques (nCu/nCe) qui ne peuvent être calculés qu'à partir de modèles morphologiques (37). Pour les différents solides issus de 5Cu1Ce10Al, le rapport ICu/ICe augmente de 1,08 à 1,67 en passant du solide calciné à 400°C à celui calciné à 600°C (tableau III. 13), puis on observe une chute de ce rapport à 1,33 une

fois le solide calciné à 800°C. L'augmentation du rapport I_{Cu}/I_{Ce} dans un premier temps (avec la température de calcination) peut être interprétée par une meilleure dispersion du cuivre à la surface du solide. Par contre, sa chute après calcination à 800°C serait probablement due à la large formation d'agrégats de CuO confirmée par ailleurs grâce aux techniques DRX et RPE. Une évolution identique de l'intensité du signal RPE relatif aux ions Cu^{2+} isolés a été observée pour ces mêmes solides.

Dans le cas des échantillons de 1Cu1Ce10Al, un état stationnaire est observé pour le rapport I_{Cu}/I_{Ce} entre 400°C et 600°C puis une chute comparable à celle de 5Cu1Ce10Al800 est enregistrée pour le calciné à 800°C. A haute température, la chute de l'intensité peut s'expliquer par une augmentation de la taille des cristallites de CuO

2- Etat réduit

La figure III. 13. b) représente le spectre Ce3d du 5Cu1Ce10Al400 après réduction à 130°C sous un flux d'hydrogène pur pendant quinze heures. En plus des six photopics déjà observés sur le spectre de l'oxyde (fig. III. 13. a), on constate l'apparition de deux raies supplémentaires vers 885,5 eV et 904,3 eV, considérées comme les empreintes digitales du Ce^{3+} (29). De plus, cette réduction entraîne la chute du rapport d'intensité $I_{Ce3d_{sat}}/I_{Ce3d_{tot}}$ de ~10% initialement observé pour l'état oxydé à 7,2% et 3,9% respectivement dans le cas de 5Cu1Ce10Al800 et 5Cu1Ce10Al400. Vu la différence entre ces deux rapports d'intensités, il semblerait que la réduction du solide calciné à 400°C soit plus facile que celle du même échantillon calciné à 800°C.

La différence de réductibilité entre ces deux solides sera également étudiée en suivant l'évolution du photopic $Cu2p_{3/2}$ du cuivre ainsi que sa raie Auger $L_3M_{4,5}M_{4,5}$. La figure III. 14. montre l'effet de la réduction sur la raie $Cu2p_{3/2}$ du 5Cu1Ce10Al400. L'énergie de liaison de cette raie est de $932,5 \pm 0,2$ eV et sa largeur à mi-hauteur de $2,2 \pm 0,1$ eV. Ces paramètres sont représentatifs des espèces cuivre réduites. Ceci est confirmé par la diminution très nette du pic satellite ($I_{SAT}/I_{PP} \approx 0$). Ces observations

sont en accord avec l'évolution de la raie Auger $\text{CuL}_3\text{M}_{4,5}\text{M}_{4,5}$ qui montre clairement la présence de cuivre métal en grande proportion (Fig. III. 15). En effet, un pic intense est observé à une énergie cinétique égale à $918,9 \pm 0,2$ eV et un second de moindre intensité à $E_c = 916,8 \pm 0,2$ eV, ces raies sont respectivement représentatives de Cu^0 et Cu^+ (38-39). Si la raie Auger du cuivre $\text{L}_3\text{M}_{4,5}\text{M}_{4,5}$ permet d'identifier sans ambiguïté (38-39) les espèces Cu^{2+} , Cu^+ et Cu^0 , cette identification reste toutefois qualitative. La forme du pic ne permet pas d'évaluer précisément les proportions des différentes espèces présentes.

Les mêmes observations faites sur les spectres SPX et Auger du 5Cu1Ce10Al400 restent valables sur ceux du 5Cu1Ce10Al800, avec quelques différences propres à chacun. La raie Auger $\text{CuL}_3\text{M}_{4,5}\text{M}_{4,5}$, la plus intense est à $918,4 \pm 0,2$ eV accompagnée de deux raies moins intenses à 917,6 et $916,4 \pm 0,2$ eV. De plus, l'énergie de liaison du niveau $\text{Cu}2p_{3/2}$ est de $933,0 \pm 0,2$ eV (PP) avec une largeur à mi-hauteur de $2,7 \pm 0,1$ eV, et une présence non négligeable de la raie satellite ($I_{\text{SAT}}/I_{\text{PP}} = 0,15$). Toutes ces caractéristiques liées aux spectres $\text{Cu}3p_{3/2}$ et $\text{CuL}_3\text{M}_{4,5}\text{M}_{4,5}$ du solide calciné à 800°C montrent, comme la raie Ce3d, une réduction plus avancée sur le 5Cu1Ce10Al400. Ce même phénomène a été observé en RPE où l'intensité du signal relatif aux ions Cu^{2+} isolés a été divisée respectivement par 30 et 5, après une réduction à 130°C des échantillons 5Cu1Ce10Al400 et 5Cu1Ce10Al800. Enfin, une diminution du rapport d'intensité $I_{\text{Cu}}/I_{\text{Ce}}$ est notée sur les deux solides (5Cu1Ce10Al400 et 800) en passant de l'état oxyde à l'état réduit. Cette diminution peut être le résultat d'une agglomération des espèces cuivre après réduction qui augmente la taille des cristallites et diminue par la suite le rapport d'intensité.

3- Après test catalytique

Après avoir catalysé la réaction d'hydrogénation et d'isomérisation des hexènes, les solides 5Cu1Ce10Al400 et 800 ont été analysés en SPX. Mais, entre deux, ces catalyseurs ont été remis à l'air puisque les conditions expérimentales ne

permettaient pas une étude « in situ ». Donc, d'après les conditions d'analyses, seul le rapport I Cu/I Ce reste comparable avec les résultats obtenus pour les états oxyde et réduit.

Après test catalytique, le rapport I Cu/I Ce affiche une valeur de 1,28 pour le catalyseur 5Cu1Ce10Al800, proche de celle observée pour l'état oxyde (1,33). Dans ce cas la composition de la surface n'évolue pas suite aux conditions catalytiques. Par contre, un enrichissement de la surface par le cuivre est observé, après test catalytique, pour 5Cu1Ce10Al400. En effet, le rapport ICu/ICe égal à 1,08 pour l'état oxyde atteint la valeur de 1,25 après test. Ce phénomène est encore plus visible grâce aux analyses de SRI.

III. C. 5. b) SRI

L'avantage des analyses SRI est qu'elles permettent d'avoir la composition de la toute première couche du solide (quelques Å) alors que la SPX reflète une composition moyenne sur une épaisseur de 30 à 50 Å.

La figure III. 16 représente l'évolution du rapport d'intensité $(I \text{ Cu}/I \text{ Ce})_{\text{SRI}}$ en fonction du temps, sachant que l'évolution observée dans un premier temps sur les courbes est due au décapage par les ions He^+ de la couche de contamination de la surface du solide. En effet, les analyses SRI des solides à l'état oxyde et surtout après test catalytique ont montré une importante contamination de la surface essentiellement sur le cérium. A l'état stationnaire, atteint après quelque trente minutes pour 5Cu1Ce10Al800, le rapport $(I \text{ Cu}/I \text{ Ce})_{\text{SRI}}$ est d'environ 5,7 et ne présente pas d'évolution notable entre l'état oxyde et après test.

L'évolution de l'état de surface du 5Cu1Ce10Al400 dans les mêmes conditions catalytiques, n'est pas comparable à celle de 5Cu1Ce10Al800. En effet, le rapport $(I \text{ Cu}/I \text{ Ce})_{\text{SRI}}$ est multiplié un facteur de cinq en comparant le précurseur oxyde au catalyseur après test. Cet enrichissement de la surface en cuivre doit se faire par les premières couches vu que ce même rapport I Cu/I Ce calculé d'après

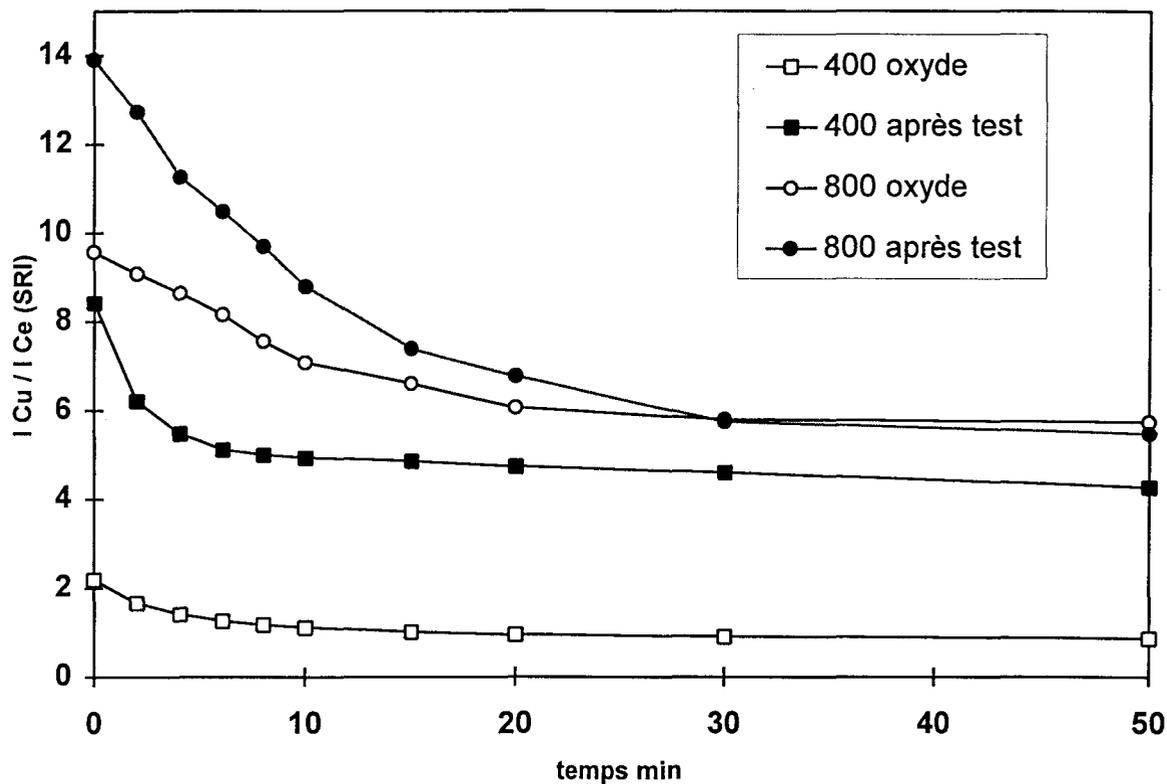


Figure III. 16. Variation du rapport d'intensité I_{Cu} / I_{Ce} calculé d'après la SRI en fonction du temps pour le catalyseur $5Cu1Ce10Al$ calciné à 400°C et 800°C; avant et après test catalytique.

les analyses SPX n'augmente que d'un facteur de 1,16. Pour le solide $5Cu1Ce10Al400$, il semblerait donc que les conditions catalytiques provoquent la migration du cuivre en extrême surface au cours de la réaction. L'état de la surface du catalyseur $5Cu1Ce10Al400$ après test serait comparable à celui de $5Cu1Ce10Al800$, les conditions catalytiques ayant les mêmes effets sur la surface que la calcination à hautes températures. Toutefois le rapport $(I_{Cu}/I_{Ce})_{SRI}$ reste inférieur à celui observé pour $5Cu1Ce10Al800$ même si ce dernier n'augmente pas après test.

III. D. CONCLUSION

Pour les différents solides étudiés, l'augmentation de la concentration en cuivre se traduit par une large formation de CuO faisant chuter la surface spécifique et l'intensité du signal RPE. Ces grosses cristallites de CuO sont également observées par DRX et SPX pour l'échantillon 5Cu1Ce10Al. Pour une composition donnée (1Cu1Ce10Al par exemple), l'augmentation de la température de calcination améliore la dispersion du cuivre dans le solide dans un premier temps, mais la formation de gros agrégats de CuO à hautes températures (>600°C), provoque la chute de la surface spécifique ainsi que de l'intensité du signal RPE.

Il a été également observé que la réductibilité du cuivre isolé dans les échantillons calcinés à hautes températures est plus difficile que celle du même cuivre dont le solide n'a été calciné qu'à des températures inférieures à 600°C. De plus, notre étude a montré qu'à température de calcination égale, il est plus facile de réduire un échantillon plus concentré en cuivre. De même, à teneur en cuivre égale, la réduction s'est avérée plus facile en présence de cérium.

Après réduction sous hydrogène à 130°C, la surface des solides est constituée essentiellement de cuivre réduit, même si du Cu (II) a été observé en surface pour le solide 5Cu1Ce10Al800. Dans tous les cas, aucune évolution de l'état redox du cuivre (quantité de Cu²⁺) n'a été constatée durant le test catalytique. Par contre, un enrichissement de l'extrême surface en cuivre a été observé par SRI, après test, sur le catalyseur 5Cu1Ce10Al400. Cet enrichissement se fait par les premières couches du solide et ne modifie pas la composition moyenne de la surface. Pour les catalyseurs calcinés à de fortes températures, ce phénomène n'a pas été observé.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) E. PONTHEIU, E. PAYEN, J. GRIMBLOT, *J. Non-Crystalline Solids*, 1992, 147-148, 598.
- (2) E. ETIENNE, E. PONTHEIU, E. PAYEN, J. GRIMBLOT, *J. Non-Crystalline Solids*, 1992, 147-148, 764.
- (3) E. PONTHEIU, E. PAYEN, G.M. PAJONK, J. GRIMBLOT, *J. Sol-Gel Sci. and Technol.*, 1995, acceptée.
- (4) A. ABOUKAÏS, A. BENNANI, C.F. AÏSSI, G. WROBEL, M. GUELTON, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1992, 88, 1321.
- (5) A. ABOUKAÏS, A. BENNANI, C.F. AÏSSI, G. WROBEL, M. GUELTON, J.C. VEDRINE, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1992, 88, 615.
- (6) M. AKIMOTO, K. SHIMA, H. IKEDA, E. ECHIGOYA, *J. Catal.*, 1984, 86, 173.
- (7) G. SCHOLZ, R. LUCK, R. STOBBER, H.J. LUNK, F. RITSCHI, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1991, 87, 717.
- (8) S. FUJIWARA, S. KATSUMATA, T. SEKI, *J. Phys. Chem.*, 1967, 71, 115.
- (9) A. ABOUKAÏS, A. BENNANI, C. LAMONIER-DULONGPONT, E. ABI AAD, G. WROBEL, *Colloids and Surfaces*, 1995, soumise.
- (10) J. SORIA, J.C. CONESA, A. MARTINEZ-ARIAS, J.M. CORONADO, *Solid State Ionics*, 1993, 63-65, 755.
- (11) G. MARTINI, V. BASSETTI, M. OTTAVIANI, *J. Chim. Phys.*, 1980, 77, 311.

- (12) J.F. WEISS, G. TOLLIN, J.T. YOKE III, *Inorg. Chem.*, 1964, 3, 1344.
- (13) R. BECHARA, G. WROBEL, C.F. AÏSSI, M. GUELTON, J.P. BONNELLE, A. ABOUKAÏS, *Chem. Mat.*, 1990, 2, 518.
- (14) E. ABI AAD, A. BENNANI, C. CHACHATY, J.P. BONNELLE, A. ABOUKAÏS, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1995, 91, 3299.
- (15) R.M. DUPEYRE, H. LEMAIRE, A. RASSAT, *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, 87, 3771.
- (16) R. DEBUYST, F. DEJEHET, M.C. DEKANDELAER, J.P. DECLERCQ, G. GERMAIN, M. VAN MEERSSCHE, *J. Chim. Phys.*, 1979, 76, 1119.
- (17) P.A. BERGER, J.F. ROTH, *J. Phys. Chem.*, 1967, 71, 4307.
- (18) A. BENNANI, *Thèse n° 1437*, Lille, 1994.
- (19) A. D'HUYSSER, B. LEREBOURS-HANNOYER, M. LENGLET, J.P. BONNELLE, *J. Solid State Chem.*, 1981, 39, 246.
- (20) R. BECHARA, A. ABOUKAÏS, M. GUELTON, A. D'HUYSSER, J. GRIMBLOT, J.P. BONNELLE, *Spectros. Letters*, 1990, 23, 1237.
- (21) A. ABOUKAÏS, R. BECHARA, D. GHOUSSOUB, C.F. AÏSSI, M. GUELTON, J.P. BONNELLE, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1991, 87, 631.
- (22) R. BECHARA, A. ABOUKAÏS, J.P. BONNELLE, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1993, 89, 1257.
- (23) C. LAMONIER, A. BENNANI, A. D'HUYSSER, G. WROBEL, A. ABOUKAÏS, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1995, sous presse.

- (24) K.S. SIM, L. HILAIRE, F. LE NORMAND, R. TOUROUDE, V. PAUL-BONCOUR, A. PERCHERON-GUEGAN, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1991, 87, 1453.
- (25) J.Z. SHYU, K. OTTO, W.L.H. WATKINS, G.W. GRAHAM, R.K. BELITZ, H.S. GANDHI, *J. Catal.*, 1988, 114, 23.
- (26) J.Z. SHYU, K. OTTO, *J. Catal.*, 1989, 115, 16.
- (27) A. LAACHIR, V. PERRICHON, A. BADRI, J. LAMOTTE, E. CATHERINE, J.C. LAVALLEY, J. EL FALLAH, L. HILAIRE, F. LE NORMAND, E. QUEMERE, G.N. SAUVION, O. TOURET, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1991, 87, 1601.
- (28) 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, 1992, p 76.
- (29) G.M. INGO, R. DAL MASCHIO, L. SCOPPIO, *Surf. Interface Anal.*, 1992, 18, 661.
- (30) D.C. FROST, A. ISHITANI, C.A. Mc DOWELL, *Mol. Phys.*, 1972, 24, 861.
- (31) S. LARSSON, *Chem. Phys. Lett.*, 1975, 32, 401.
- (32) K.S. KIM, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 1974, 3, 217.
- (33) B.A. SEXTON, T.D. SMITH, J.V. SANDERS, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 1985, 35, 27.
- (34) W. GRÜNERT, N.W. HAYES, R.W. JOYNER, E.S. SHPIRO, M.R.H. SIDDIQUI, G.N. BAEVA, *J. Phys. Chem.*, 1994, 98, 10832.

- (35) A. D'HUYSSER, G. WROBEL, J.P. BONNELLE, *Nouv. J. Chim.*, 1982, 6, 437.
- (36) W. LIU, M. FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, *J. Catal.*, 1995, 153, 317.
- (37) J. GRIMBLOT, dans « *L'Analyse de Surface des Solides par Spectroscopies Electroniques et Ioniques* » ; Ed. Masson, 1995.
- (38) G. SCHÖN, *Surf. Sci.*, 1973, 35, 96.
- (39) A. D'HUYSSER, A. LUCHETTI, G. WROBEL, J.P. BONNELLE, *J. Microsc. Spectr. Electr.*, 1977, 2, 609.

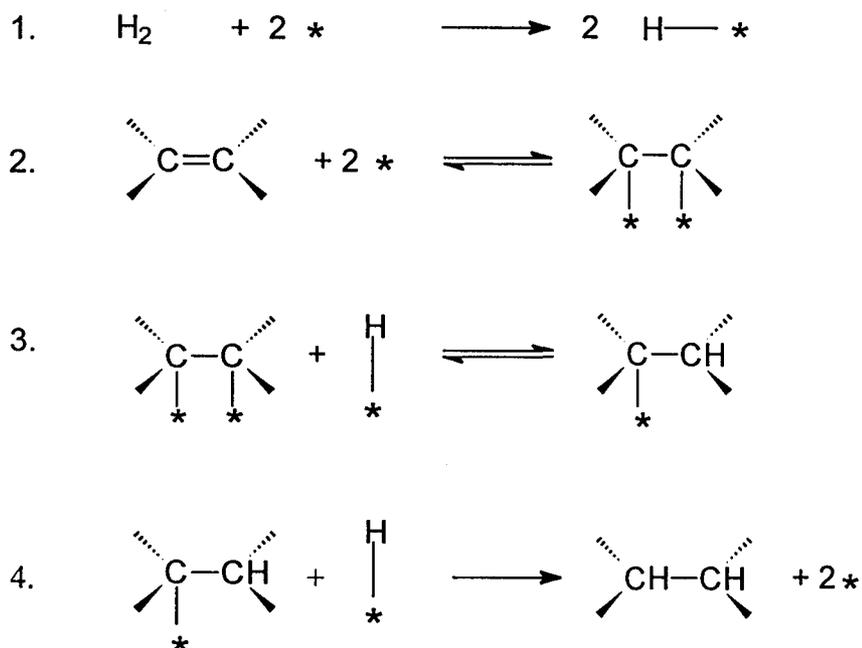
CHAPITRE IV : TESTS CATALYTIQUES

IV. A. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

IV. A. 1. REACTIVITE DES OLEFINES SUR CATALYSEURS OXYDES

L'hydrogénation en général et celle des hydrocarbures éthyléniques en particulier, est l'une des réactions de catalyse hétérogène les plus anciennement connues et largement pratiquées tant en laboratoire que dans l'industrie (1-9). Si les catalyseurs les plus souvent utilisés sont des métaux [généralement du groupe VIII (Ni, Pd, Pt) ou du groupe I B (Cu)] ou leurs alliages, les oxydes métalliques, simples, binaires ou tertiaires, peuvent également présenter une certaine activité et une sélectivité, envers des composés polyinsaturés, sélectivité qui fait souvent défaut aux catalyseurs métalliques.

Le mécanisme le plus généralement admis aujourd'hui est celui de HORIUTI - POLANIY (10)



Les trois premières réactions étant souvent rapides, l'étape limitante est la réaction 4. Les sites de dissociation de l'hydrogène moléculaire peuvent être différents de ceux où le substrat s'adsorbe. Les sites d'adsorption du substrat

peuvent être de nature multiple (espèce métallique ou ionique, site acide, basique ou amphotère, site monoatomique ou polyatomique ...) et la liaison entre molécule et solide peut également être diverse (ionique ou covalente, simple ou multiple ...).

Il est à noter que ce mécanisme de HORIUTI - POLANIY suppose que toutes les réactions suivent les lois simples de LANGMUIR, ce qui sous-entend, que la surface catalytique est uniforme et non modifiée par l'adsorption.

Malheureusement, si l'on admet ce mécanisme, on doit également prendre en compte, concurrentiellement à la réaction d'hydrogénation, des réactions d'isomérisation de position de la double liaison d'une part et géométrique (quand cela est possible) d'autre part. Il y a donc aussi un problème de sélectivité dans les réactions d'hydrotraitement des monoènes. Bien entendu, les réactions d'hydrogénation, qui ont un ordre partiel positif par rapport à l'hydrogène, doivent être favorisées par une pression de H_2 plutôt élevée tandis que les réactions d'isomérisation, qui ont un ordre faible ou nul par rapport à l'hydrogène, sont favorisées par une pression plus importante en hydrocarbure. A pression atmosphérique, les réactions sont souvent en compétition, pourvu bien entendu que les conditions permettant les deux réactions (site(s) actif(s), structure de la molécule...) soient remplies.

De manière générale, une étude faite par infrarouge sur le glissement de la longueur d'onde de la vibration d'élongation de l'éthylène ($\nu_{C=C}$ en phase gaz est égale à 1621 cm^{-1}), lorsque la molécule est adsorbée sur un solide, montre que la liaison sur des espèces M^{2+} (où M est un métal) est peu stable alors qu'elle est beaucoup plus stable sur des espèces M^+ et encore davantage sur M^0 (11). Cette liaison peut être de deux natures :

liaison σ avec les électrons π de l'alcène et les orbitales vacantes du site actif,

liaison π avec les électrons d de l'espèce métallique, si c'est un élément de transition, et l'orbitale vacante π^* de l'alcène.

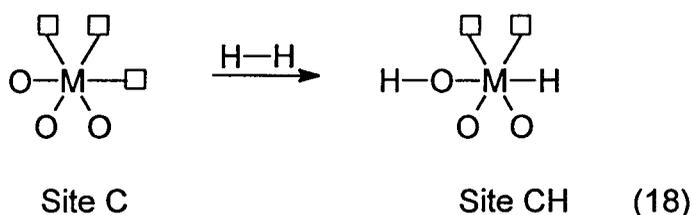
Des comparaisons de stabilité avec des adsorptions sur métaux sans électrons d, montrent que la liaison σ est beaucoup plus faible que la liaison π . D'autre part, l'importance et la force de la liaison π , quand elle est possible, dépendent de l'environnement du site actif (exemple de voisins électro-attracteurs qui diminuent la disponibilité des électrons d).

Nous présenterons donc, successivement, les résultats bibliographiques concernant les réactions d'hydrogénation, puis d'isomérisation avant de voir les conditions qui risquent de favoriser l'une des deux réactions. Il est à noter que les études ont souvent été réalisées sur les butènes, quelques unes seulement ont eu l'hex-1-ène comme substrat.

IV. A. 2. HYDROGENATION

Les quelques études qui ont été faites sur l'hydrogénation de l'hex-1-ène montrent que cette réaction n'est pas une réaction exigeante au sens de BOUDART (12) mais qu'au contraire c'est une réaction facile ou non sensible à la structure. En effet, en faisant varier la taille des cristallites de nickel, sur des phosphates d'aluminium, CAMPELO et al. n'observent aucune action sur l'activité du catalyseur (13-14). KUO et TATARCHUK confirment cela sur un sulfure de ruthénium (15). Toutefois, la réaction d'hydrogénation, d'ailleurs il en est de même pour l'isomérisation, peut se faire via un intermédiaire chargé (carbocation ou carbanion) ou via un intermédiaire non chargé (liaison σ ou liaison π avec le solide) (16). Dans le premier cas, c'est la force acido-basique de la surface du catalyseur qui importe, c'est donc essentiellement le fait des oxydes basiques (oxydes alcalins, alcalino terreux et quelques terres rares comme La_2O_3) et des oxydes acides. Dans l'hydrogénation sur CdO et MgO par exemple, la basicité du solide est suffisante pour enlever un H^+ en position allylique et former un anion avec les diènes mais n'est pas suffisante pour enlever un H^+ et former un carbanion alkylique sur les monoènes d'où la bonne sélectivité dans la monohydrogénation des diènes (17).

Dans le cas d'intermédiaire non chargé, l'adsorption exige des sites possédant une structure bien particulière, appelés sites « prérequis », ce qui est beaucoup plus le fait des oxydes de métaux de transition (17). Sur ces oxydes et pour la réaction d'hydrogénation, TANAKA (17) et SIEGEL (18) ont postulé que les sites actifs sont des espèces entourées par trois insaturations de coordination (Coordinative Unsaturated Site), et capables de fixer une espèce hydrogène de type hydrure pour devenir actives.



MICIUKIEWICZ et MASSOTH (19) ont montré quant à eux que sur $\text{MoS}_2 / \gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, l'activité en hydrogénation de l'hex-1-ène augmentait avec la température de réduction. Comme le pavé de MoS_2 est d'autant plus lacunaire que la température de réduction du sulfure de Mo supporté est élevée (20), on peut penser que sur ce catalyseur, l'hydrogénation de l'hex-1-ène nécessite des sites prérequis (CUS) et qu'elle passe par conséquent via un intermédiaire non chargé.

IV. A. 3. ISOMERISATION

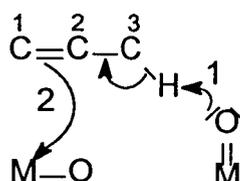
La réaction d'isomérisation des éthyléniques dépend d'un certain nombre de paramètres (21) :

- la structure du substrat
- l'électronégativité de l'espèce M dans la liaison M—O
- le nombre d'électrons d.

De plus, le mécanisme peut se faire également sur des sites acides ou basiques par des intermédiaires chargés ou sur des sites prérequis via des intermédiaires non chargés. Pour ces derniers, il semble que deux insaturations de coordination soient suffisantes (17, 18).

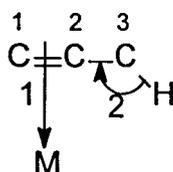
Le mécanisme n'est toutefois pas identique sur des catalyseurs acides et des catalyseurs basiques; la meilleure preuve étant que la présence d'un groupe méthyle en position vinylique perturbe différemment l'activité selon le type de site: sur site acide le 2-méthyl-pent-1-ène est plus actif que l'hex-1-ène tandis que sur site basique, on observe l'inverse, les mécanismes pouvant être, respectivement sur chacun de ces deux sites (21).

- Site basique



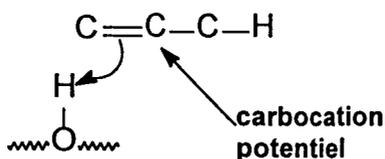
L'abstraction d'un hydrogène allylique précède la formation d'une liaison avec l'espèce métallique. Dans ce mécanisme les substituants sur le carbone n°2 ont peu d'effet, juste un petit effet stérique, tandis que les substituants sur le carbone n°3 diminuent l'isomérisation en diminuant la formation de la liaison avec l'hydrogène s'ils sont donneurs d'électrons et inversement s'ils sont attracteurs.

- Site acide



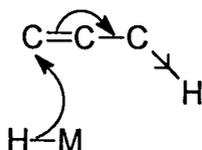
La formation d'une liaison avec l'espèce métallique précède le départ d'un hydrogène. Dans ce mécanisme, les substituants sur le carbone n°2 augmentent l'isomérisation en exaltant l'adsorption; il faut d'ailleurs noter que cette adsorption permet à l'hydrogène allylique d'être plus acide et donc de partir sur des sites de faible basicité. Ainsi, sur site acide ou amphotère, l'isomérisation commence par une addition électrophile qui mène à un carbocation, qui peut d'ailleurs se réarranger pour rentrer davantage la double liaison dans la chaîne ou former des hydrocarbures ramifiés.

Ce site acide peut être une acidité de BROENSTED :

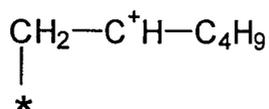


A basse température, on observera essentiellement une isomérisation de position et, à haute température, plutôt une isomérisation squelettale (22). Cette isomérisation sur sites acides peut également se faire sur des acidités de LEWIS comme sur les sulfures de ruthénium qui génèrent des sites acides métalliques (15).

On notera que la fixation en β de l'hydrogène est un processus intramoléculaire sur ces oxydes acides ou basiques tandis que, sur des espèces métalliques ou sur complexe ligandé, le mécanisme est intermoléculaire

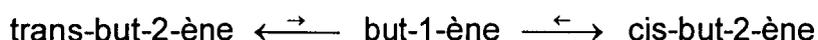


Dans tous les cas, sur catalyseur acide ou basique, on passe, comme on l'a déjà vu précédemment (16) par des intermédiaires chargés. L'exemple de l'isomérisation de l'hex-1-ène (H1) sur site acide est typique (23). On passe donc par un carbocation secondaire



Sur ces catalyseurs, si on considère les sites actifs comme étant isolés, le rapport cis/trans de l'hex-2-ène, obtenu par isomérisation de position de H1, est peu différent de 1 car l'énergie d'activation séparant le carbocation intermédiaire et le cis d'une part et celle séparant ce même carbocation et le trans d'autre part sont peu différentes. Par contre, si on prend en considération la surface du catalyseur et l'encombrement stérique des espèces adsorbées, l'énergie d'activation entre le carbocation et le trans est très grande et on obtient finalement un rapport cis/trans

beaucoup plus grand que l'unité (23, 24). Le même résultat est obtenu sur oxydes basiques à partir du but-1-ène, c'est-à-dire un rapport des but-2-ène cis/trans supérieur à 1 (16). Toutefois, sur des oxydes basiques, tel que La_2O_3 , il semblerait que cette valeur supérieure à 1 soit due à des énergies d'activations menant au cis et au trans très différentes, venant du fait que les chemins réactionnels ne sont pas identiques et ne passent pas par un intermédiaire commun (25). C'est d'ailleurs pour cela que ROSYNEK et FOX proposent un mécanisme :



où il n'y a aucune interconversion entre les but-2-ènes au cours de la réaction d'isomérisation du but-1-ène puisque la réactivité de ce dernier est de loin supérieure à celle des but-2-ène. Par ailleurs, lorsque la réaction d'isomérisation se fait sur des oxydes de métaux de transition, qui ne sont ni vraiment acides, ni vraiment basiques, on obtient toujours un rapport cis/trans inférieur à 1. TANAKA et al. (16) postulent alors qu'il s'agit de sites prérequis lacunaires et proposent un mécanisme via des intermédiaires non chargés (σ ou π allyle). Cette hypothèse est en parfait accord avec les résultats observés dans l'isomérisation de l'hex-1-ène sur des complexes organiques fixés sur des argiles, lorsque le complexe ne possède pas de lacunes, le catalyseur est inactif, tandis qu'il devient actif lorsqu'il en possède (26).

En résumé, dans l'hypothèse d'une espèce intermédiaire chargée, caractéristique des oxydes basiques, acides ou amphotères, deux cas sont possibles: la barrière de rotation séparant le composé cis de son isomère géométrique trans est petite, dans ce cas, le rapport cis/trans est proche de 1 ; si la barrière de rotation est élevée, on observe davantage d'isomérisation de position que d'isomérisation géométrique et le rapport cis/trans reste élevé. Dans l'hypothèse d'un intermédiaire non chargé, caractéristique des oxydes des métaux de transition, les complexes de forme Syn, plus stables, conduisent préférentiellement à l'isomère géométrique trans et le rapport cis/trans est alors complètement inversé. (16, 17).

IV. B. CONDITIONS EXPERIMENTALES

Afin de déterminer les propriétés catalytiques de nos solides (5Cu1Ce10Al, 1Cu1Ce10Al, 5Cu10Al, 1Cu10Al, 1Cu1Ce), une étude de la compétition entre l'hydrogénation et l'isomérisation des alcènes a été réalisée dans le montage représenté sur la figure IV. 1.

M	:	manomètre à mercure
d1	:	débitmètre
P1, P2	:	pièges
MR	:	micro-réacteur
F	:	four
S	:	septum
r	:	rotaflo
R	:	réserve d'hydrocarbure
C	:	catharomètre

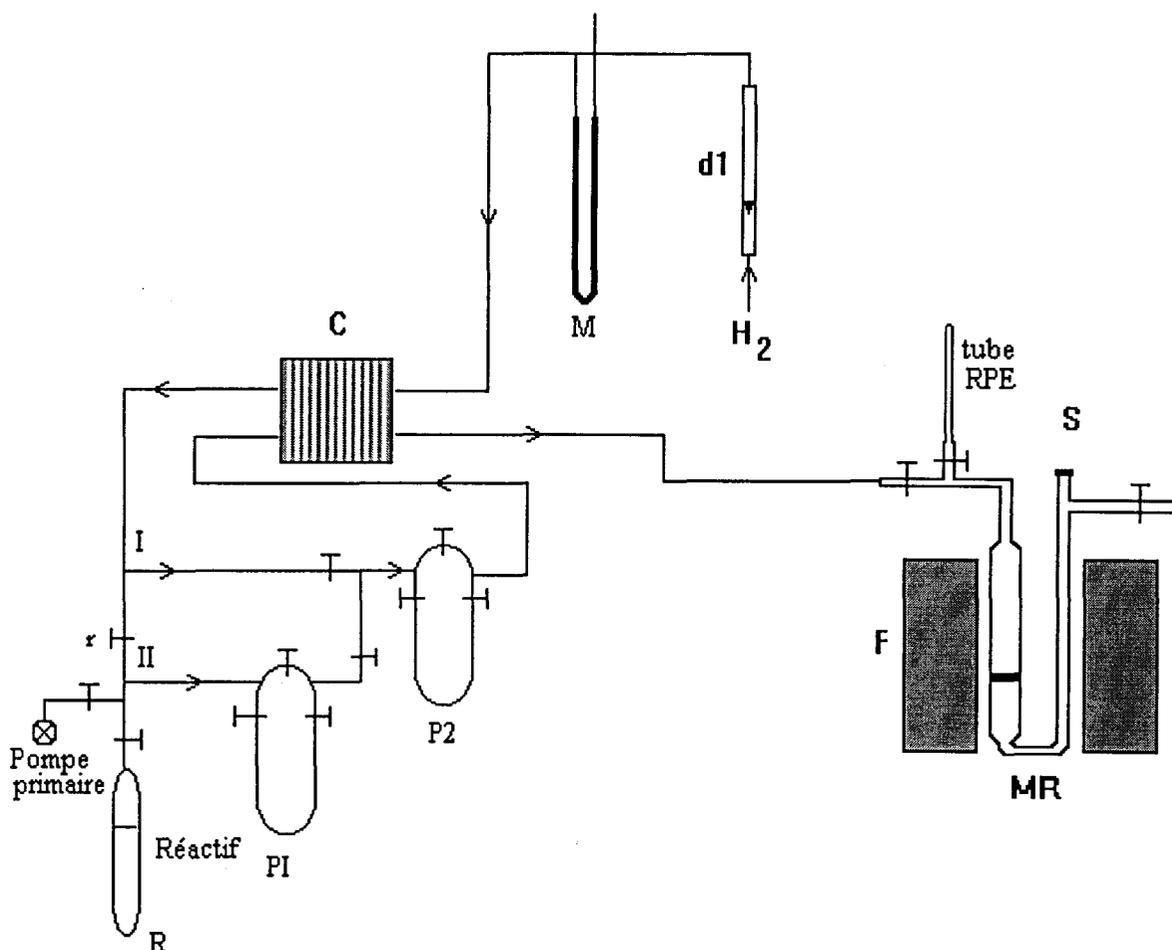


Figure IV. 1. Montage pour les réactions catalytiques.

La réaction est effectuée à pression atmosphérique dans un micro-réacteur (MR) en Pyrex, comportant une plaque de verre fritté sur laquelle sont déposés 80 mg de catalyseur. De plus, le réacteur est muni d'un tube en quartz qui permet une étude en RPE du catalyseur réduit ou après test sans passer par une atmosphère externe. Tous les catalyseurs calcinés à différentes températures sont préalablement réduits, sous un flux de 3 l h^{-1} d'hydrogène pur (N55, pureté supérieure à 99,9995%), à 130°C pendant quinze heures.

Une vérification de l'étanchéité est effectuée sur le montage avant chaque manipulation pour éviter toute micro-fuite ou rentrée de gaz (O_2) susceptible d'empoisonner le catalyseur. Les réactifs utilisés sont des produits FLUKA de pureté supérieure à 99,8%.

L'introduction de l'hydrocarbure dans le montage catalytique se fait en plusieurs étapes :

- grâce à un jeu de robinets (r), l'hydrogène est envoyé dans la partie I du circuit,

- la réserve (R) est remplie de la quantité voulue d'hydrocarbure piégé dans l'azote liquide avant de faire le vide au-dessus de l'hydrocarbure et dans la zone II du circuit,

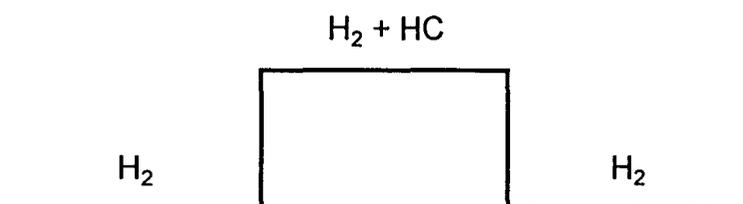
- le substrat est introduit dans le tube en U (P1), piégé dans de l'azote liquide, par une distillation sous pression réduite en chauffant très légèrement la réserve d'hydrocarbure,

- trois pompages successifs sont effectués dans la partie II en introduisant à chaque fois de l'hydrogène pur pour éliminer toutes traces d'impuretés,

- le piège P1 est remis à température ambiante et l'hydrocarbure est entraîné, après rétablissement du flux gazeux dans la partie II du circuit, dans le piège P2 lui-même plongé dans un bain tempéré (mélange eau-éthanol-acétone-azote liquide),

permettant d'obtenir une basse température quasi-constante dans le temps et de fixer ainsi la pression partielle du réactif.

La quantité exacte d'hydrocarbure introduit dans le réacteur est mesurée grâce à un catharomètre sensible à la variation de la conductivité thermique et donc à la variation de concentration des gaz au passage de l'hydrocarbure. Le catharomètre est relié à un enregistreur sur lequel on obtient un signal rectangulaire dont la hauteur est proportionnelle à la concentration en hydrocarbure.



La réaction est réalisée à 60°C , sous un débit de $3,6 \text{ l h}^{-1}$ d'hydrogène pur et une pression partielle d'hydrocarbure comprise entre 8 et 10 torrs.

Les produits de la réaction sont prélevés avec une seringue à gaz au niveau du septum (S) à la sortie du réacteur. Ils sont ensuite injectés et analysés par chromatographie en phase gaz avec un détecteur à ionisation de flamme (F.I.D.). Le chromatographe utilisé est un VARIAN 3600 CX couplé et piloté par ordinateur. La colonne est une Chrompack capillaire CP-SIL 5 CB ($50 \text{ m} \times 0,25 \text{ mm}$) fonctionnant en isotherme à 35°C . La pression du gaz vecteur (N_2 purifié) dans la colonne est de 9 psi. La température de l'injecteur est de 200°C , celle du détecteur 250°C . Le débit de fuite (split) est de 100 ml min^{-1} .

IV. C. EXPRESSION DES RESULTATS

IV. C. 1. CONVERSION

La composition d'un mélange à la sortie du réacteur est déduite des chromatogrammes. Dans le cas de l'hydrogénation, la surface d'un pic (S_j) représentatif d'une espèce j (produit d'hydrogénation) est proportionnelle à sa concentration. La conversion partielle en hydrogénation est donnée par la relation :

$$\alpha_{HYD} = \frac{\sum_j S_j}{\sum_i S_i} \quad \text{où } i \text{ représente un produit.}$$

De même, on définit α_{ISO} , conversion d'isomérisation

$$\alpha_{ISO} = \frac{\sum_k S_k}{\sum_i S_i} \quad k \text{ représentant les produits isomérisés.}$$

La sélectivité en un produit j est donnée par :

$$S_j = \frac{S_j}{\sum_i S_i}$$

IV. C. 2. ACTIVITE

IV. C. 2. a) Activité intrinsèque

L'activité intrinsèque d'un catalyseur est définie comme le nombre de moles de réactif converties par unité de temps, ramené à l'unité de surface spécifique (S) de catalyseur.

Soient V_{HYD} et V_{ISO} les vitesses d'hydrogénation et d'isomérisation. On peut définir des activités d'hydrogénation (A_{HYD}) et d'isomérisation (A_{ISO}) par les relations :

$$A_{\text{HYD}} = V_{\text{HYD}} / S \quad \text{et} \quad A_{\text{ISO}} = V_{\text{ISO}} / S$$

$$\text{avec } V_{\text{HYD}} = \alpha_{\text{HYD}} \times \frac{d_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2}} \times \frac{P_{\text{HC}}}{V_{\text{M}}}$$

où

d_{H_2} : débit d'hydrogène en l h^{-1} .

P_{H_2} : pression d'hydrogène $\approx 1 \text{ atm}$.

P_{HC} : pression d'hydrocarbure.

V_{M} : volume molaire à pression atmosphérique et température ambiante.

Le débit en hydrogène est fixé, la vitesse d'hydrogénation est par conséquent proportionnelle à $\alpha_{\text{HYD}} P_{\text{HC}}$. Le même raisonnement est valable pour l'activité en isomérisation.

IV. C. 2. b) Activité spécifique

De même, on définit l'activité spécifique comme le nombre de moles de réactif converties par gramme de catalyseur et par unité de temps.

IV. C. 2. c) Activité par atome de cuivre

L'activité par atome de cuivre tient compte de la concentration du métal (Cu) dans le solide et le nombre de moles converties est ramené à l'atome de cuivre et à l'unité de temps. Dans l'hypothèse de solides ou de prétraitements différents, cette activité est à manier avec beaucoup de précaution.

Les activités et les sélectivités sont toujours calculées à l'état stationnaire, qui est généralement atteint au bout de 100 minutes environ. En effet, en traçant la courbe de l'activité en fonction du temps, on observe une forte diminution au départ s'estompant progressivement avec le temps pour atteindre finalement un palier assez stable désigné par l'état stationnaire.

IV. D. HYDROTRAITEMENT DES ALCENES

IV. D. 1. ETUDE DE L'HEX-1-ENE

IV. D. 1. a) Rôle des éléments constituant les catalyseurs

Les solides étudiés dans cette partie ont tous été calcinés auparavant à 400°C puis réduits à 130°C sous hydrogène pur avant de servir comme catalyseurs pour la réaction d'hydrogénation et d'isomérisation de l'hex-1-ène (H1).

Les activités intrinsèques (A_{IN}) et par atome de cuivre (A_{AT}) calculées à l'état stationnaire ainsi que les sélectivités en isomérisation sont données dans le tableau IV. 1.

Catalyseur	$A_{IN} \times 10^6$	$A_{AT} \times 10^{25}$	% isomérisation
5Cu1Ce10Al400	38,9	48,4	41,3
1Cu1Ce10Al400	26,8	76,8	41,5
5Cu10Al400	28,3	11,3	46,0
1Cu10Al400	6,6	17,5	45,0
1Cu1Ce400	122,6	46,8	27,5

Tableau IV. 1. Valeurs expérimentales obtenues pour les activités totales ($A_{HYD} + A_{ISO}$) et la sélectivité en isomérisation des catalyseurs calcinés à 400°C.

1- Effet sur l'activité

Notons que le cérium, en l'absence de cuivre, et dans les mêmes conditions expérimentales, ne présente aucune activité ni en hydrogénation ni en isomérisation et ceci quelle que soit sa forme, cérine pure ou cérine sur alumine (1Ce10Al). De même, l'alumine seule, dans les conditions de test, ne présente aucune activité. Par contre, en comparant les valeurs d'activité totale ($A_{\text{HYD}} + A_{\text{ISO}}$) données dans ce tableau (IV. 1), on remarque que le cérium joue un rôle favorable sur l'activité du cuivre. En effet, l'activité intrinsèque du catalyseur 1Cu1Ce10Al400 est 4 fois plus importante que celle de 1Cu10Al400, elle est aussi plus importante par atome de cuivre puisque la concentration en cuivre est quasiment identique dans les deux solides. De même, 5Cu1Ce10Al400 est 1,4 fois plus actif que 5Cu10Al400. Il est à noter que, l'activité d'hydrogénation et celle de l'isomérisation sont quasiment affectées de la même façon ; la présence de cérium induisant une minime augmentation de l'hydrogénation. Le cérium a donc un rôle de promoteur sur le cuivre actif, dont il améliore l'activité.

Sur les catalyseurs à base de cuivre, la présence d'aluminium entraîne une chute considérable de l'activité intrinsèque. Toutefois, l'augmentation notable de la sélectivité en isomérisation montre que c'est surtout l'hydrogénation qui est affectée.

Le cuivre apparaît donc comme le principal responsable de l'activité. En son absence, l'activité est nulle, ce qui implique que le cuivre est seul capable d'activer l'hydrogène d'une part, et qu'il doit être le site actif aussi bien en hydrogénation qu'en isomérisation d'autre part. Toutefois, il est possible qu'une espèce aluminium soit capable de donner lieu à une isomérisation pourvu que l'hydrogène actif soit formé ailleurs (sur les sites cuivre) et transporté par phénomène d'épandage jusqu'à lui.

On a vu également qu'en augmentant la concentration en cuivre dans la composition du catalyseur, on observe une progression de l'activité intrinsèque d'un facteur de 4,3 pour les catalyseurs sans cérium (1Cu10Al400 et 5Cu10Al400), alors

qu'en présence de cérium (1Cu1Ce10Al400 et 5Cu1Ce10Al400), on n'observe qu'une légère amélioration de cette activité de l'ordre de 1,45 fois. Donc, le cérium, qui par synergie avec le cuivre améliore l'activité, a un rôle d'autant plus remarquable que la concentration en cuivre est faible. En comparant les activités en terme de mole convertie par atome de cuivre et par heure (tableau IV. 1), on peut même voir que l'augmentation de la concentration en Cu a un effet négatif sur l'activité. Ceci est le résultat d'une meilleure dispersion pour les faibles concentrations en cuivre et la formation de gros agrégats de Cu (II) lorsque la concentration en cuivre augmente. Cette formation d'agrégats de Cu^{2+} et de CuO a été mise en évidence au cours du chapitre précédent par les différentes techniques physico-chimiques. En effet, l'intensité RPE, indiquant la dispersion du cuivre dans le solide, est 1,5 à 2 fois plus importante à faible teneur en cuivre. De même, la DRX ainsi que la SPX, montrent une large formation de CuO sur le solide 5Cu1Ce10Al surtout après calcination à hautes températures. Ceci empêche probablement tous les cuivres d'être en relation directe avec le cérium or, c'est ce contact entre le cuivre et le cérium qui est à l'origine de la synergie positive sur l'activité. Parmi les solides étudiés, il semblerait que le meilleur compromis entre ces paramètres soit le catalyseur 1Cu1Ce10Al.

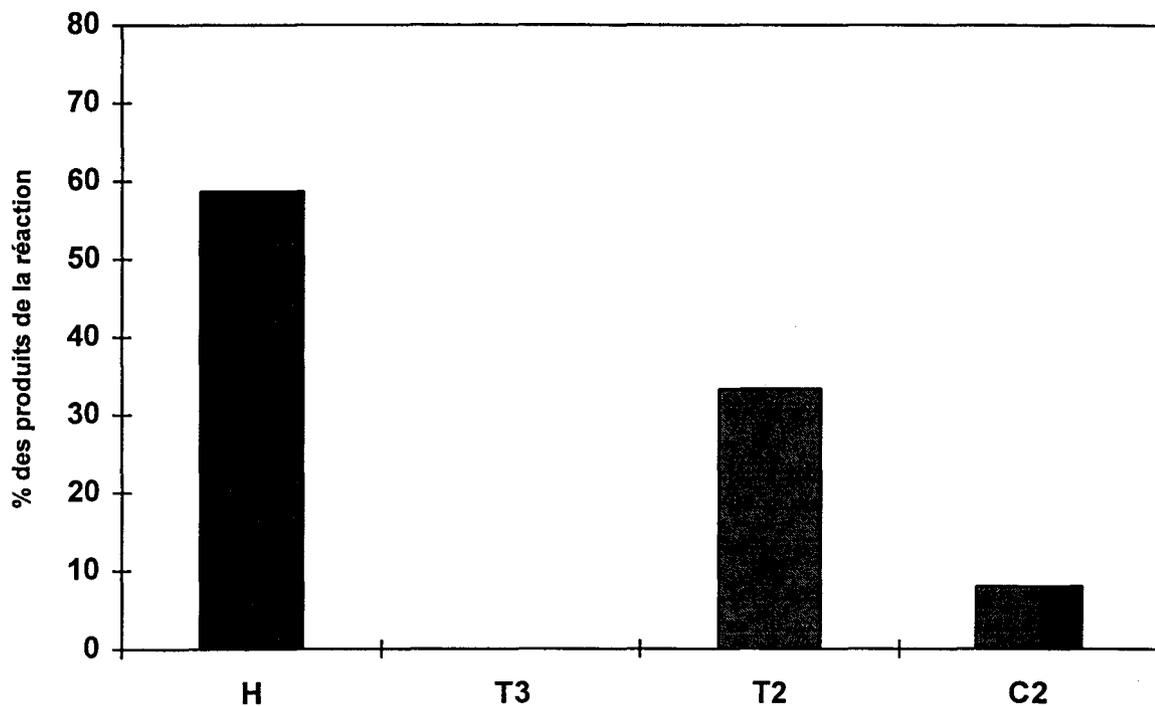
Il faut se rappeler que la multiplication par cinq du nombre d'atomes de cuivre fait chuter l'aire spécifique d'environ 30% pour CuCeAl400 et de 50% pour les catalyseurs CuAl400 (tableau III. 2). Il y a donc, une importante formation d'agrégats de CuO qui recouvrent l'alumine (le cérium permettant d'atténuer ce phénomène). Cette présence de CuO diminue notablement la surface spécifique car ce dernier a une aire spécifique quasiment nulle.

Ceci étant, la dispersion du cuivre sur l'alumine en est bien évidemment fortement affectée et, par voie de conséquence, son accessibilité. On doit donc observer, selon l'évolution de cette dispersion, soit une hausse de l'activité qui est loin d'être proportionnelle à la concentration en cuivre, soit un statu quo voire même, une diminution de l'activité ramenée à l'atome de cuivre. Dans notre cas, une diminution de l'activité par atome de cuivre, d'un facteur plus ou moins important est observée en augmentant la teneur en cuivre des catalyseurs.

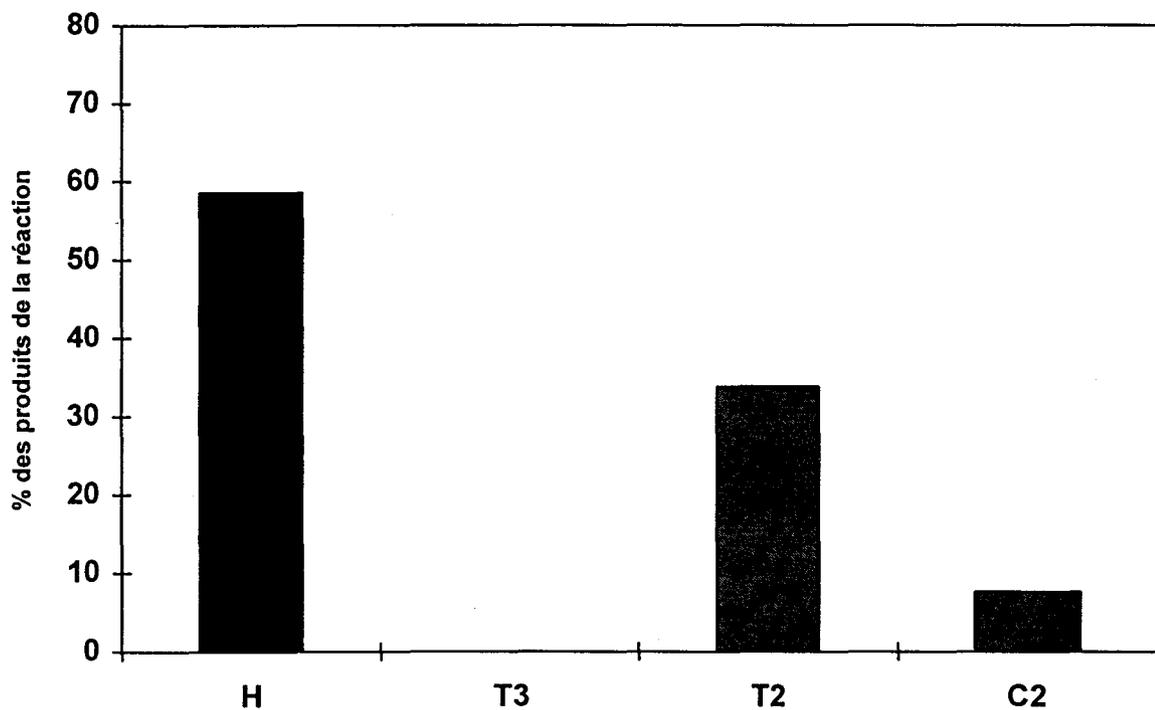
2- Effet sur la sélectivité

L'effet du cérium sur la sélectivité semble être faible bien qu'il favorise légèrement l'hydrogénation (produit d'hydrogénation : hexane [H]). A l'intérieur de la famille des catalyseurs à base d'alumine, on remarque une légère augmentation de la sélectivité en hydrogénation sur les solides contenant du cérium. Ce gain en hydrogénation est d'environ 4% entre 1Cu1Ce10Al et 1Cu10Al ainsi qu'entre 5Cu1Ce10Al et 5Cu10Al (tableau IV. 1). Par contre, la présence de l'aluminium apparaît favorable à l'isomérisation. En effet, la sélectivité en isomérisation est de l'ordre de 27% pour le catalyseur 1Cu1Ce400 alors qu'elle atteint des valeurs comprises entre 41 et 46% quand le solide contient de l'aluminium. Enfin, l'augmentation de la concentration en cuivre, si elle joue un rôle important sur l'activité, n'a pas d'influence sur la sélectivité. Les valeurs de sélectivité en isomérisation pour 1Cu1Ce10Al400 et 5Cu1Ce10Al400 sont identiques ainsi que celles de 1Cu10Al400 et 5Cu10Al400 (tableau IV. 1).

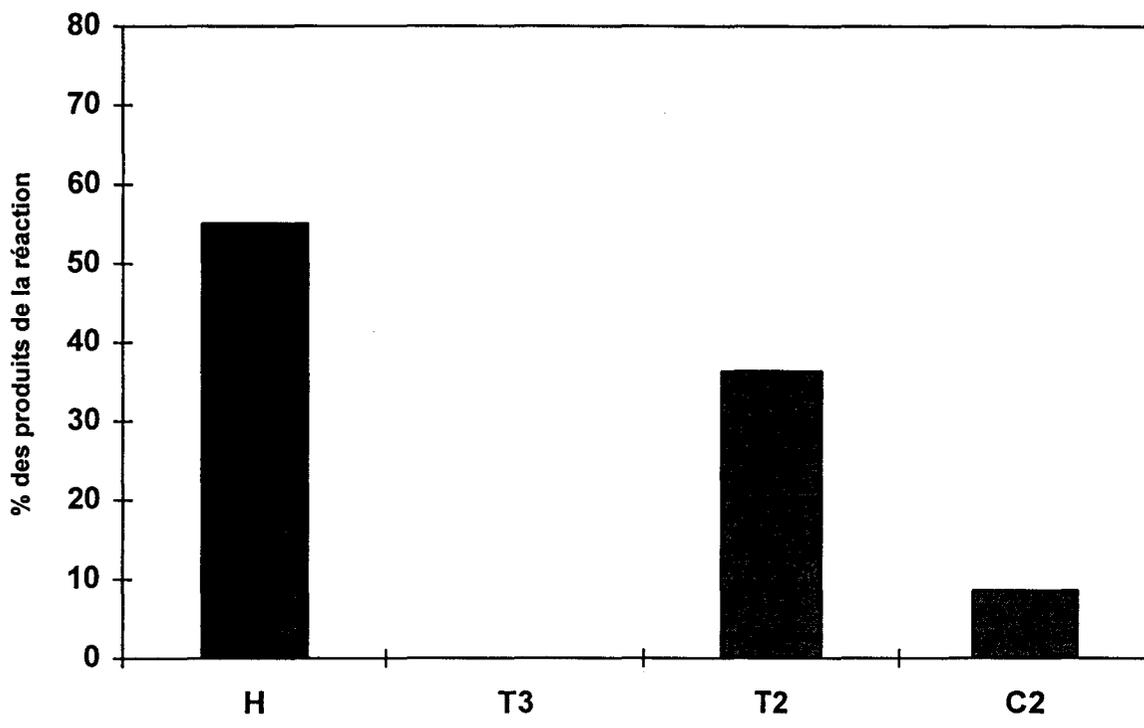
En ce qui concerne la distribution des produits de la réaction (figure IV. 2), le trans-hex-3-ène (T3) n'est observé qu'en absence d'aluminium. Le T3 est le résultat d'une double isomérisation. Les vitesses relatives d'isomérisation de H1 en trans-hex-2-ène (T2) et cis-hex-2-ène (C2) d'une part et de T2, C2 en T3 d'autre part étant largement en faveur de la première nommée (voir paragraphe IV. D. 2. a), on explique facilement la faible quantité de T3 (5,6%). Par ailleurs, ni la présence de cérium ni la concentration en cuivre ne semblent jouer un grand rôle sur la distribution des produits d'isomérisation. En effet, quel que soit le catalyseur, on obtient un rapport trans-2 / cis-2 très constant, égal à 4,16. Etant donné tout ce qui a été dit dans la partie bibliographique de ce chapitre, et eu égard la valeur de ce rapport supérieur à l'unité, il est très probable qu'on passe par un intermédiaire non chargé (16-18). Nous reviendrons plus amplement sur le mécanisme à la fin de ce chapitre.



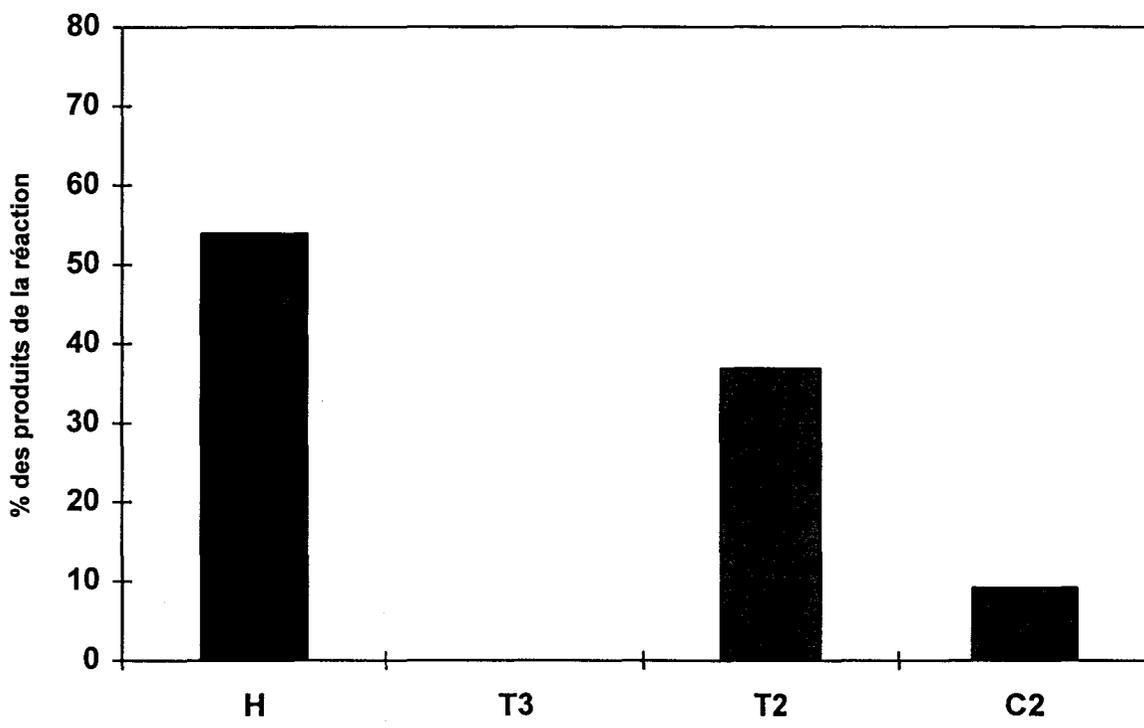
(a) 5Cu1Ce10Al400



(b) 1Cu1Ce10Al400



(c) 5Cu10Al400



(d) 1Cu10Al400

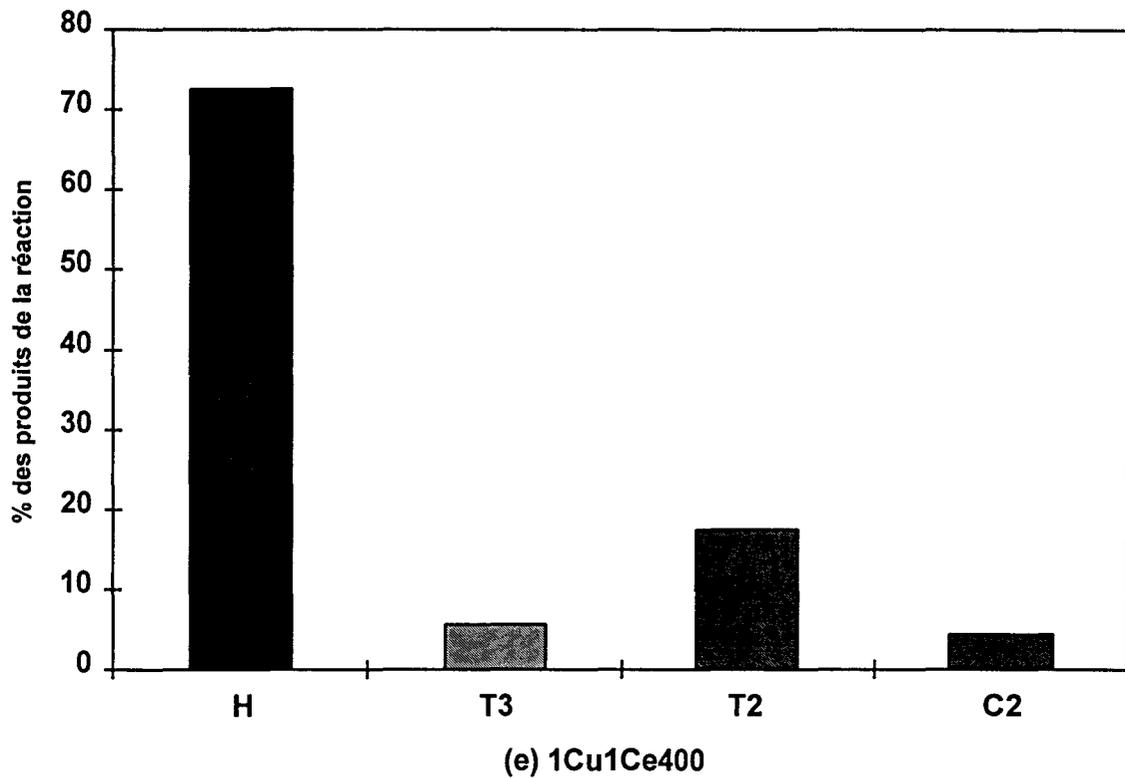


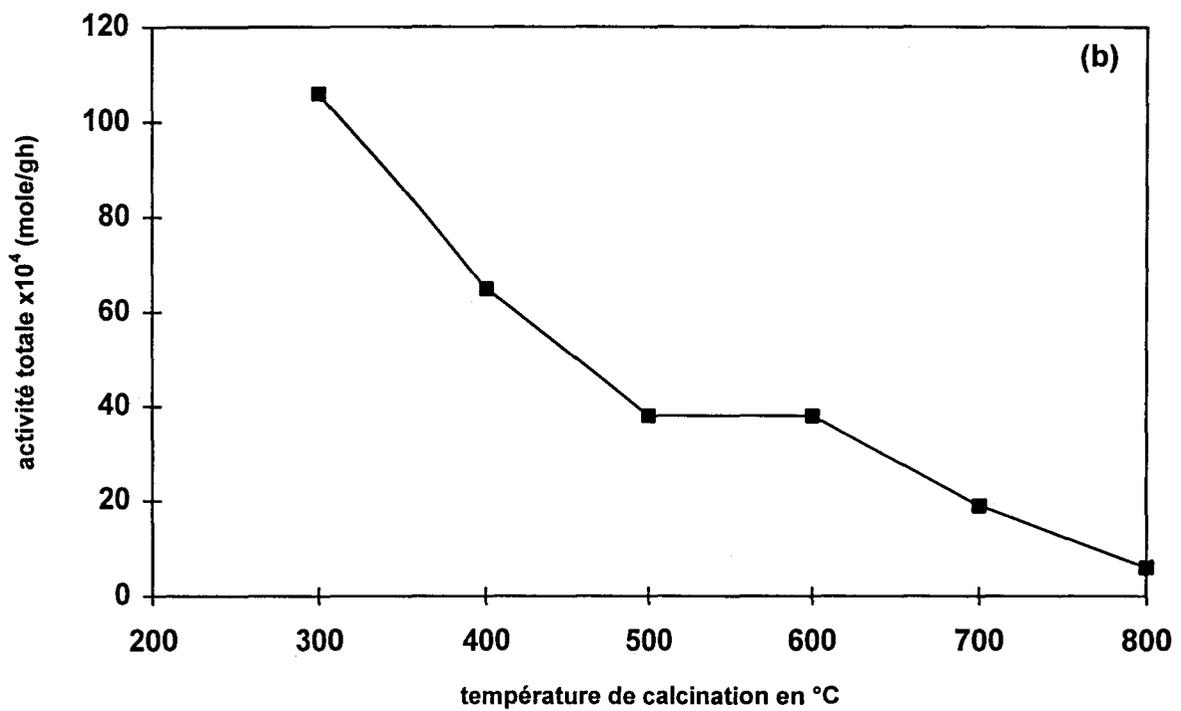
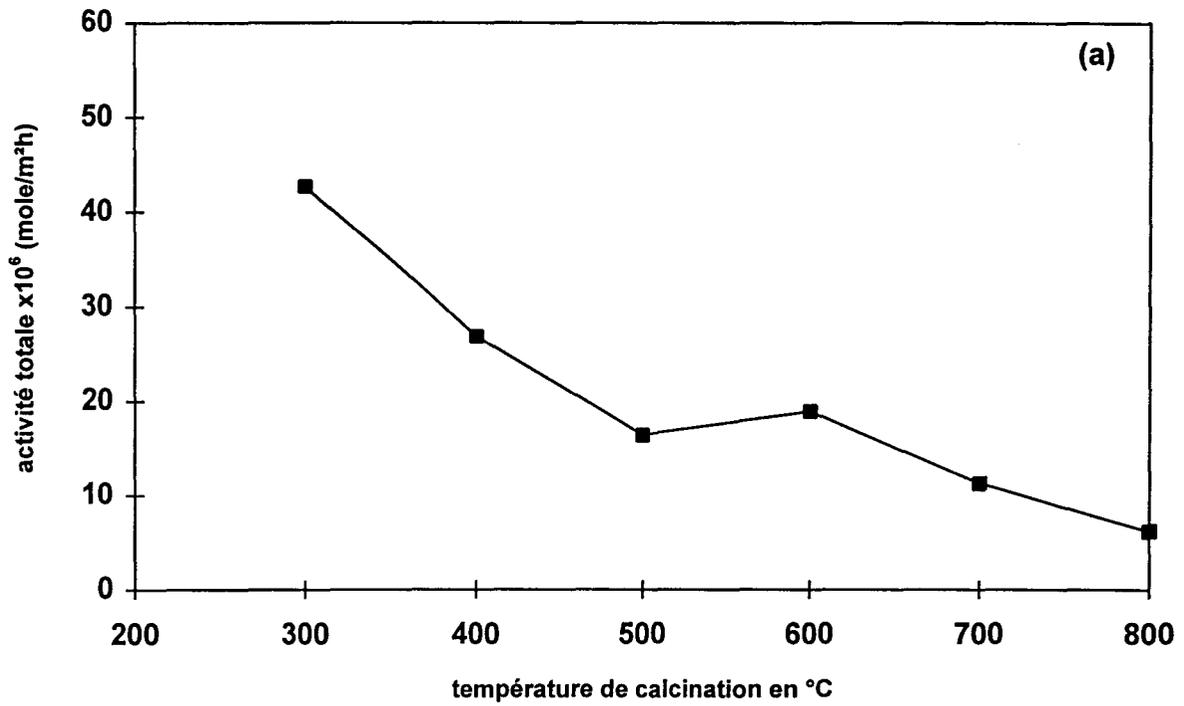
Figure IV. 2. Distribution des produits de la réaction d'hydrogénation et d'isomérisation de H1 en présence de différents catalyseurs.

IV. D. 1. b) Rôle de la température de calcination

En général, la température de calcination du catalyseur joue un rôle important sur sa structure, sa texture, son aire spécifique et par conséquent, sur ses propriétés catalytiques.

1- Effet sur l'activité

Les figures IV. 3 a) b) et c) montrent respectivement les variations des activités intrinsèque, spécifique et par atome de cuivre en fonction de la température



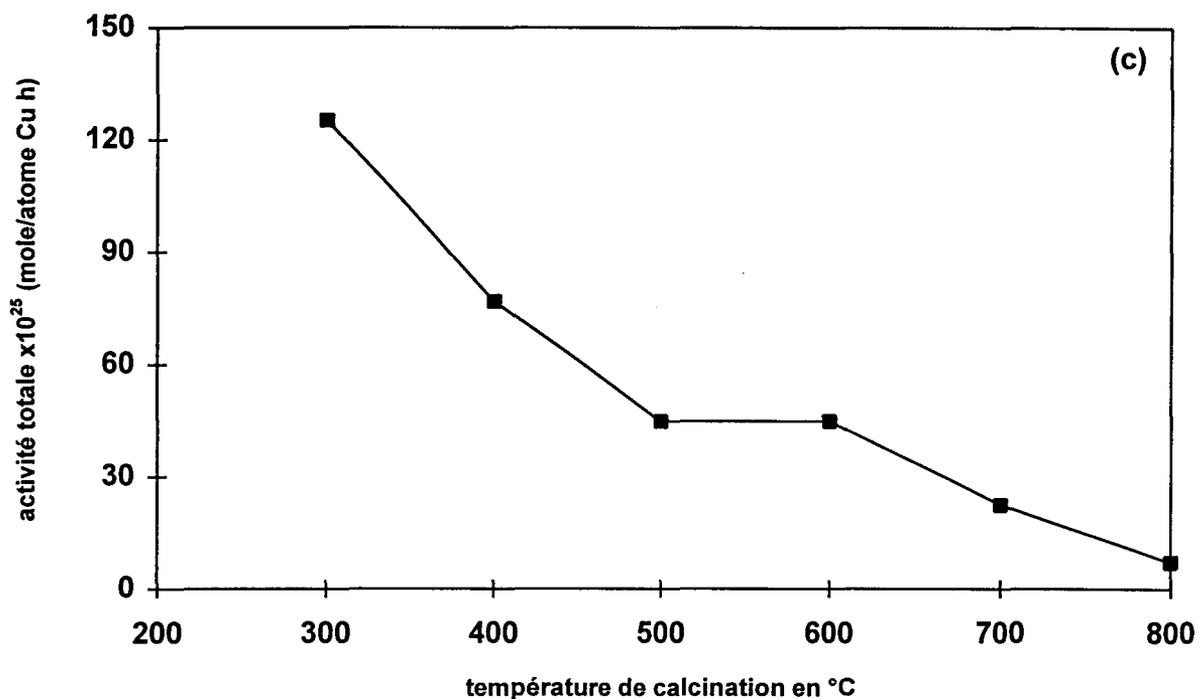


Figure IV. 3. Variation de l'activité (a) intrinsèque, (b) spécifique et (c) par atome de cuivre en fonction de la température de calcination du catalyseur 1Cu1Ce10Al.

de calcination pour le catalyseur 1Cu1Ce10Al. L'activité diminue quand la température de calcination augmente, excepté entre 500°C et 600°C, avant de chuter à nouveau pour des fortes températures de calcination. Ces faits restent vrais quel que soit le catalyseur utilisé. Ainsi, tous solides confondus, la calcination fait baisser l'activité entre 300 et 500°C, cette activité reste stationnaire, voire remonte un peu entre 500 et 600°C, puis diminue à nouveau par la suite. Les résultats catalytiques observés pour ces solides en fonction de la température de calcination entre 500°C et 800°C sont une conséquence logique de l'évolution de la dispersion du cuivre qui diminue avec la formation de CuO. Par contre, les techniques d'analyses utilisées n'ont pas permis d'établir une relation directe entre les propriétés physico-chimiques des catalyseurs calcinés à 300°C et 400°C et leur capacités catalytiques.

2- Effet sur la sélectivité

Si la température de calcination joue un rôle important sur l'activité du catalyseur, la sélectivité en isomérisation reste quasi-stable, entre 40 et 44%, jusqu'à 600°C (figure IV. 4), température à partir de laquelle cette sélectivité en isomérisation augmente pour atteindre 54% dans le cas du solide calciné à 800°C (1Cu1Ce10Al800). On peut expliquer cette augmentation de l'isomérisation à de fortes températures de calcination, par le fait, déjà décrit (IV. D. 1. a) 1-), qu'une partie de l'isomérisation pourrait venir des sites aluminium. Or, ces sites ne sont pas ou sont peu, affectés par la température de calcination contrairement aux sites cuivre.

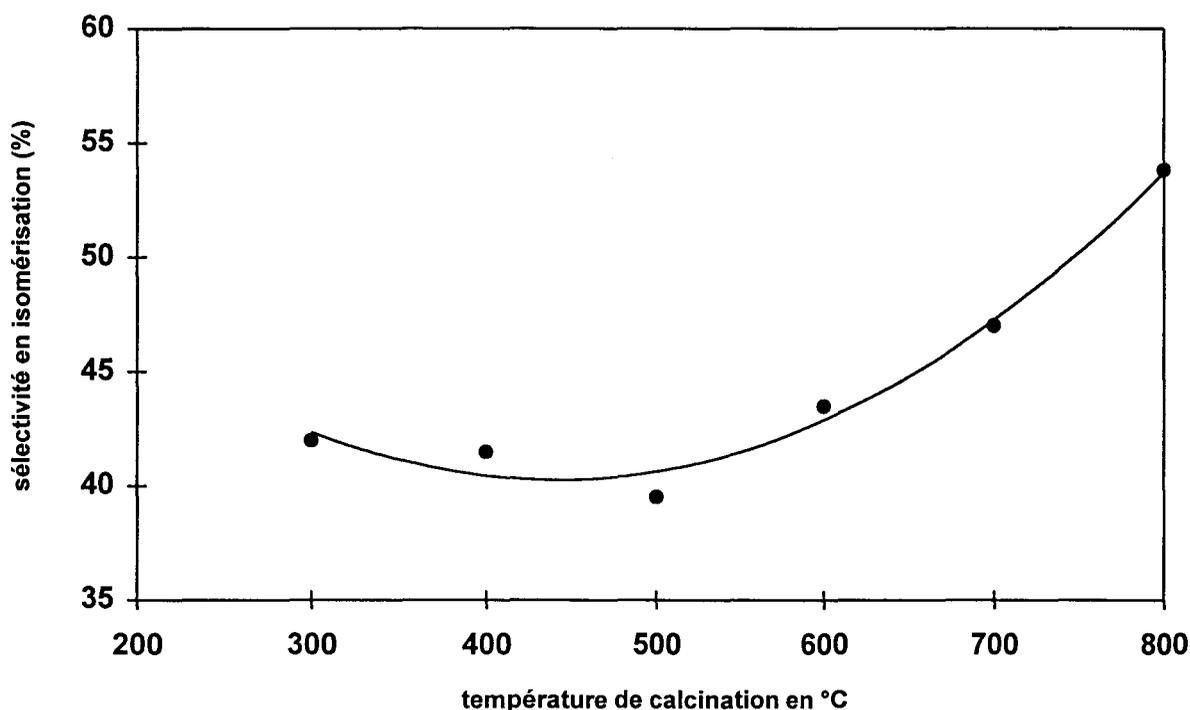


Figure IV. 4. Variation de la sélectivité en isomérisation en fonction de la température de calcination du catalyseur 1Cu1Ce10Al.

L'évolution en fonction de la température de calcination, de la distribution des produits de la réaction de l'hex-1-ène est représentée par la figure IV. 5. On remarque une augmentation de la sélectivité en T2, avec la température de calcination, au dépend de la sélectivité en hydrogénation, alors que, les pourcentages du C2 et du T3 (0%) restent stables quelle que soit la température de calcination. Mais, si la température de calcination affecte de la même façon hydrogénation et isomérisation jusqu'à 600°C, c'est probablement parce que, comme on l'a déjà proposé antérieurement, il s'agit pour l'essentiel, de sites cuivre dans les deux cas.

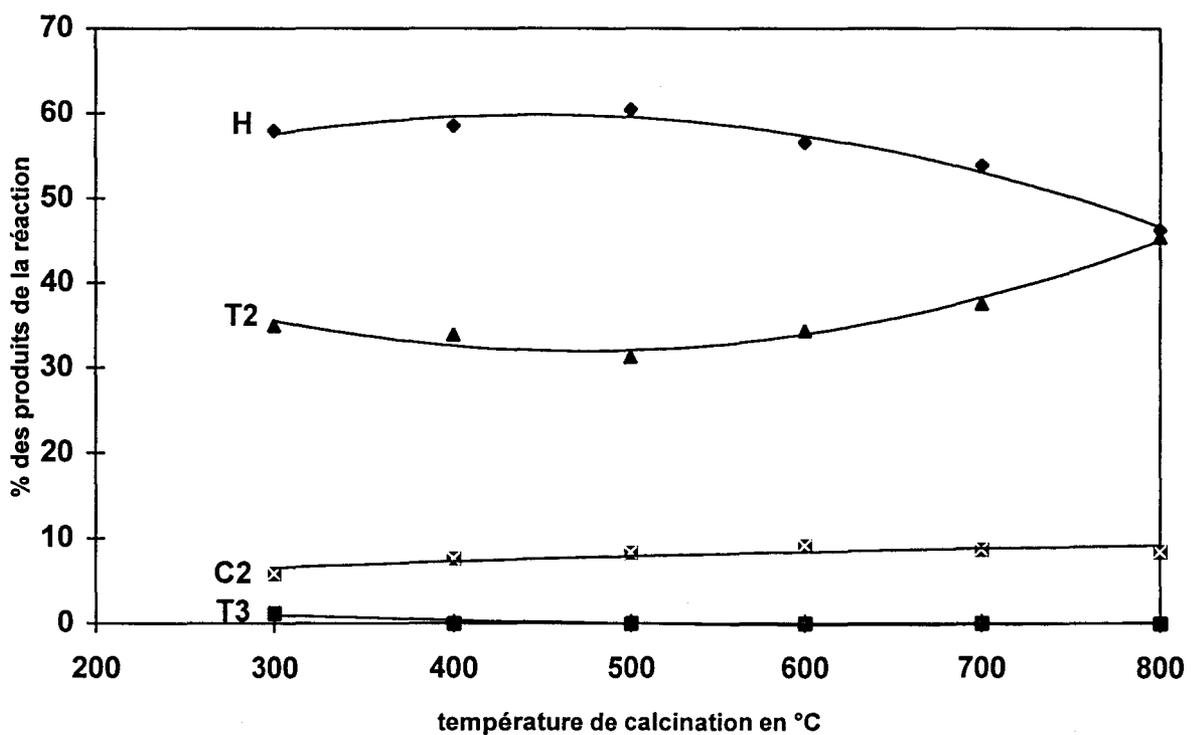


Figure IV. 5. Distribution des produits de la réaction d'hydrogénation et d'isomérisation de H1 en fonction de la température de calcination et en présence de 1Cu1Ce10Al.

IV. D. 2. ETUDE DES HEX-2-ENES ET HEX-3-ENE

Le même montage catalytique (fig. IV. 1) est utilisé pour l'étude de l'hydrogénation et de l'isomérisation des cis-hex-2-ène (C2), trans-hex-2-ène (T2) et trans-hex-3-ène (T3).

Pour le catalyseur 1Cu1Ce10Al400 les valeurs des activités ainsi que celles de la sélectivité en isomérisation sont reportées dans le tableau IV. 2.

réactif	$A_{IN} \times 10^6$	$A_{AT} \times 10^{25}$	% isomérisation
hex-1-ène	26,8	76,8	41,5
cis-hex-2-ène	8,5	24,2	86,5
trans-hex-2-ène	6,6	18,9	91,0
trans-hex-3-ène	6,2	17,7	93,2

Tableau IV. 2. Valeurs de l'activité totale et de la sélectivité en isomérisation pour le catalyseur 1Cu1Ce10Al400 avec différents hydrocarbures comme réactifs.

IV. D. 2. a) Aspects généraux: activité et sélectivité

On remarque que l'activité dépend du réactif utilisé. Sachant que, tout paramètre étant identique par ailleurs, seuls le réactif et son mode d'adsorption sur le catalyseur sont responsables de ces variations. L'activité peut être divisée par un facteur 4, voire plus, en passant de l'hex-1-ène au T2 ou T3. Ceci reste valable à toutes les températures de calcination et quelle que soit l'activité considérée (intrinsèque, spécifique ou par atome de cuivre). L'activité est donc fortement tributaire soit des effets électroniques, soit d'encombrement stérique, dus au réactif lui-même.

C'est, sans conteste, par la sélectivité que l'hex-1-ène d'une part et les autres hexènes d'autre part se différencient. Tandis que, le maximum d'isomérisation, tous catalyseurs confondus et toutes températures de calcination confondus, ne dépasse pas 55% avec l'hex-1-ène, cette isomérisation est largement majoritaire (~90%) sur C2, T2 et T3. Mais à l'intérieur de cette isomérisation, T2, T3 et C2 se différencient par la distribution des produits. Les figures (IV. 2 et 5) montrent que pour le réactif H1, les produits d'isomérisation obtenus sont le résultat d'une migration de position de la double liaison (on rappelle l'absence de toute double isomérisation conduisant au T3). Si les produits majoritaires de T2 et T3 (respectivement T3 et T2) (fig. IV. 6 et IV. 7), sont également le fruit d'une isomérisation de position, par contre, à partir du C2 (fig. IV. 8), le produit majoritaire de la réaction (T2) est le résultat d'une isomérisation géométrique (cis-trans).

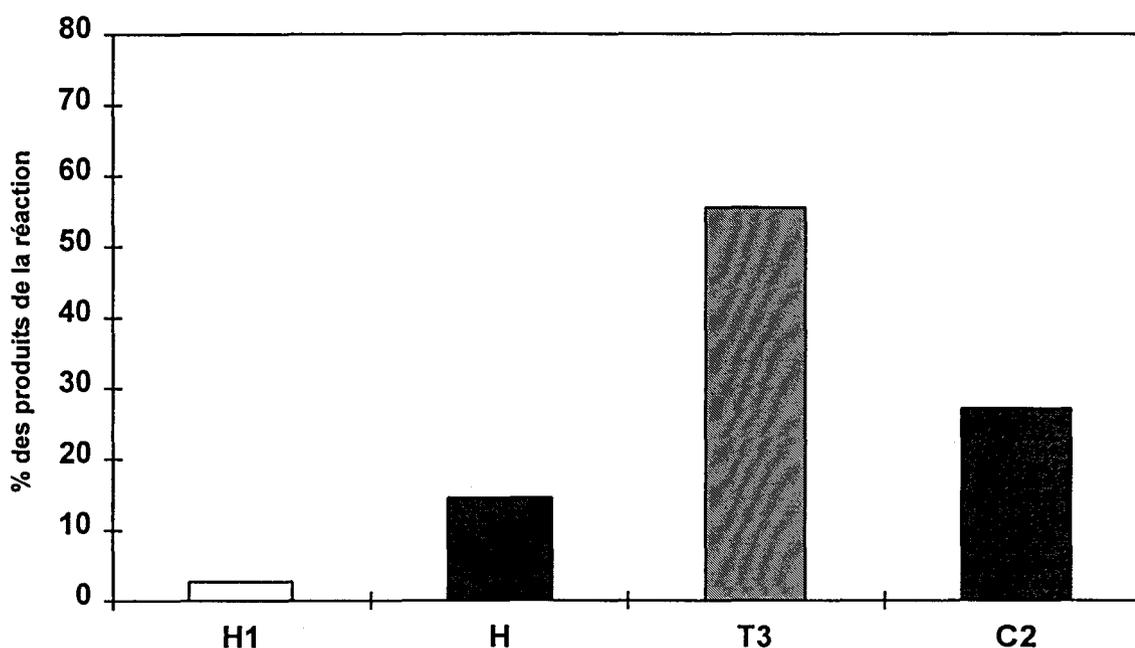


Figure IV. 6. Distribution des produits de la réaction d'hydrogénation et d'isomérisation de T2 en présence de 1Cu1Ce10Al400.

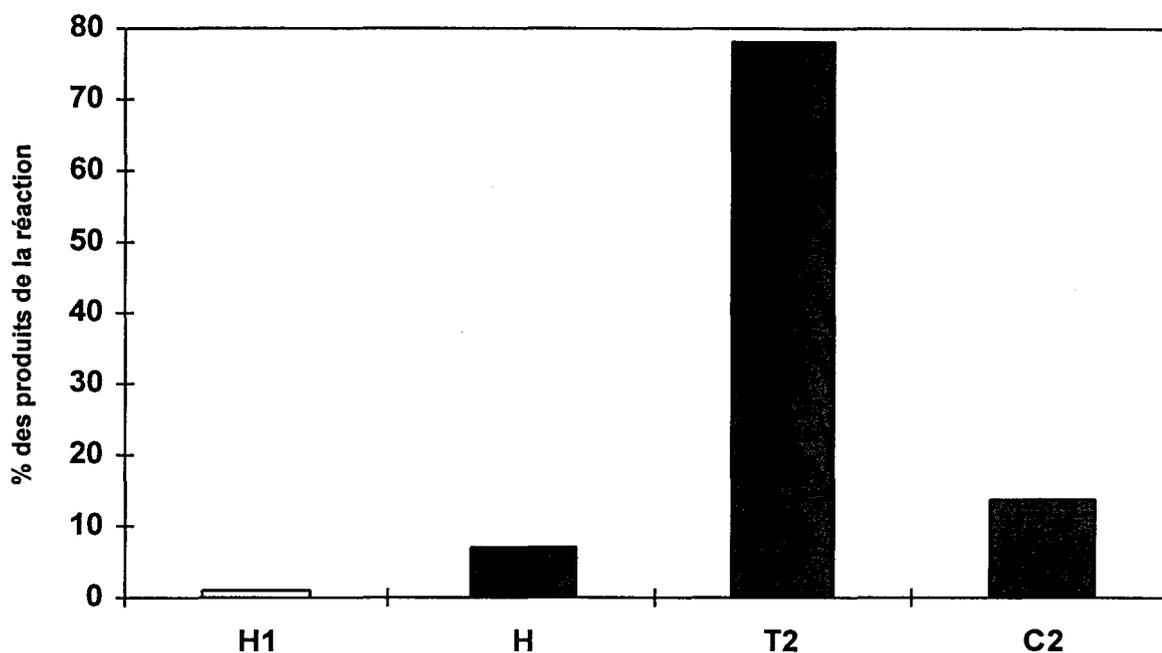


Figure IV. 7. Distribution des produits de la réaction d'hydrogénation et d'isomérisation de T3 en présence de 1Cu1Ce10Al400.

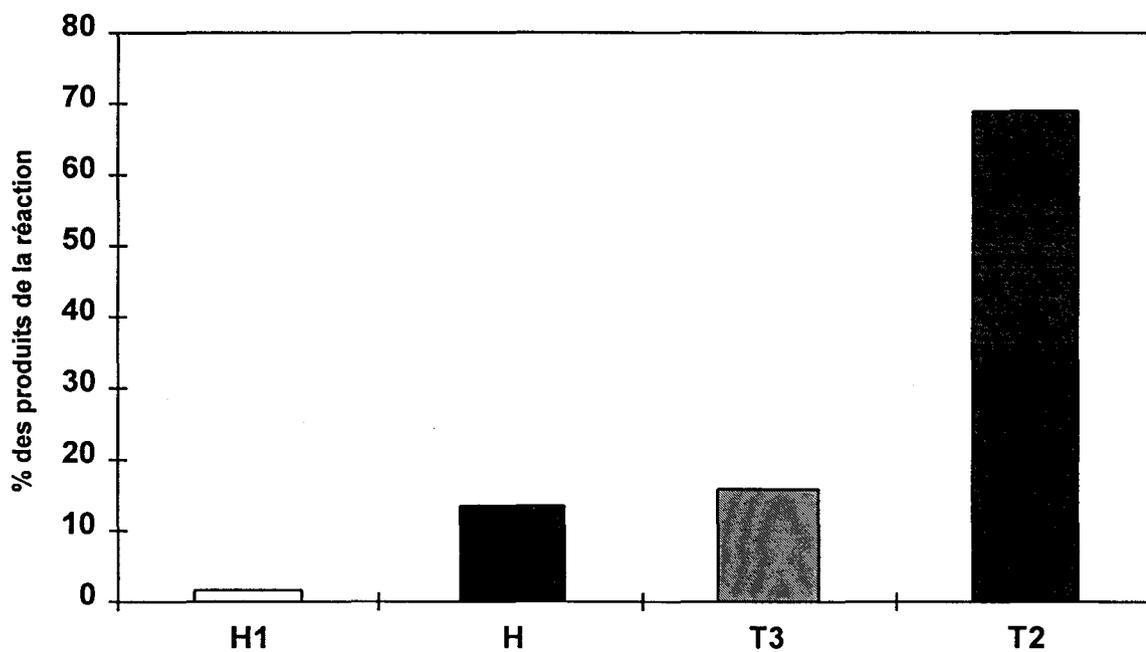


Figure IV. 8. Distribution des produits de la réaction d'hydrogénation et d'isomérisation de C2 en présence de 1Cu1Ce10Al400.

IV. D. 2. b) Rôle de la température de calcination

1- Effet sur l'activité

Comme pour H1, l'activité du catalyseur 1Cu1Ce10Al envers les autres hexènes baisse lorsque la température de calcination augmente entre 300°C et 500°C, puis elle se stabilise, voire augmente légèrement, avant de rechuter à nouveau pour les fortes températures de calcination. Ce phénomène est nettement observé pour T2 et T3 (fig. IV. 9 et 10) avec une stabilisation, remontée même de l'activité jusqu'à 700°C dans le cas de T2 et T3. Par contre, il est moins tranché pour C2 qui présente une baisse (fig. IV. 11), presque régulière, avec l'augmentation de la température de calcination.

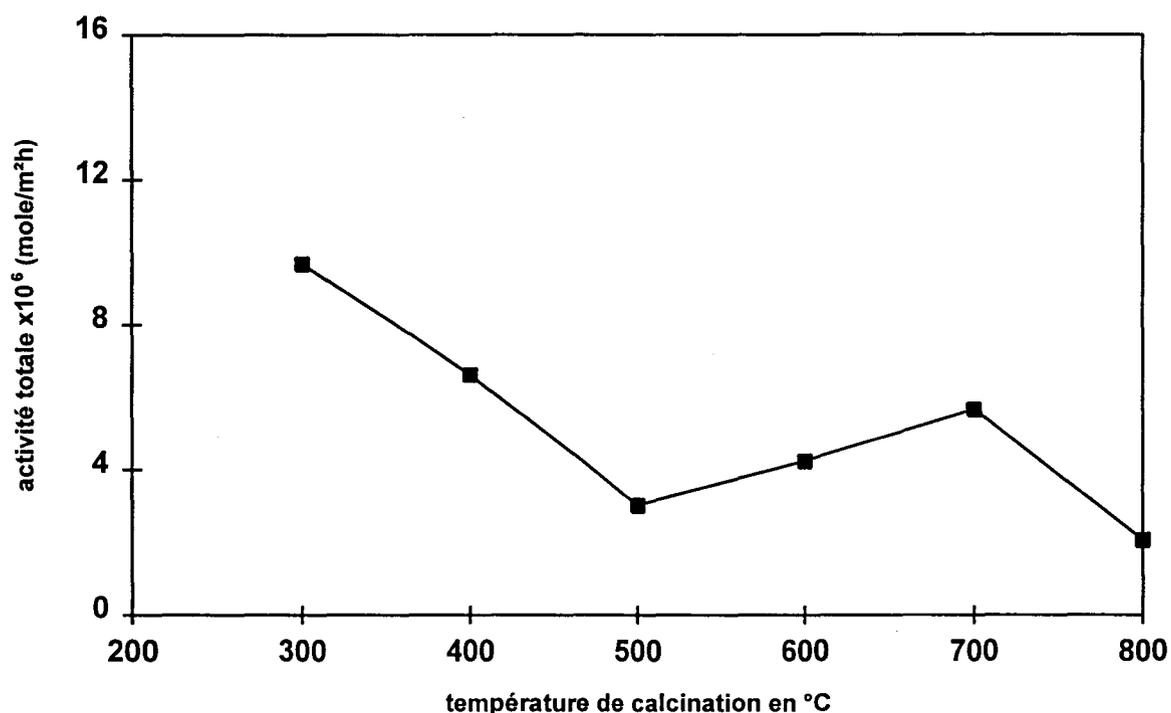


Figure IV. 9. Variation de l'activité intrinsèque en fonction de la température de calcination du catalyseur 1Cu1Ce10Al pour le réactif T2.

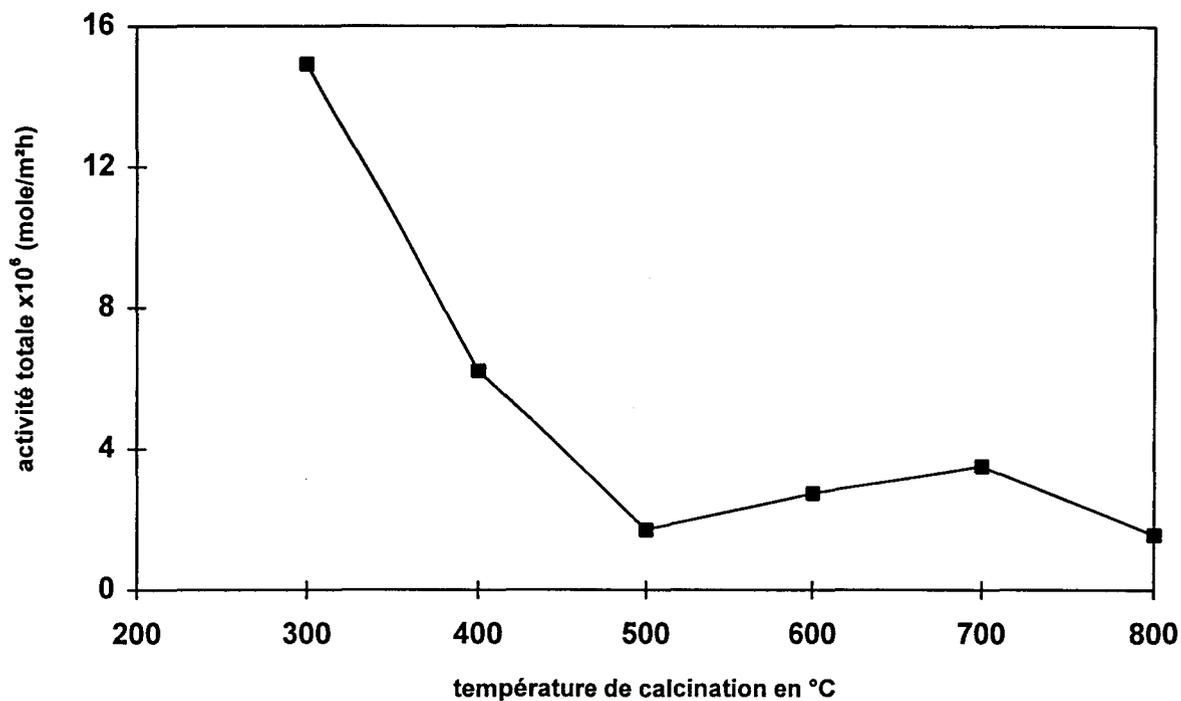


Figure IV. 10. Variation de l'activité intrinsèque en fonction de la température de calcination du catalyseur 1Cu1Ce10Al pour le réactif T3.

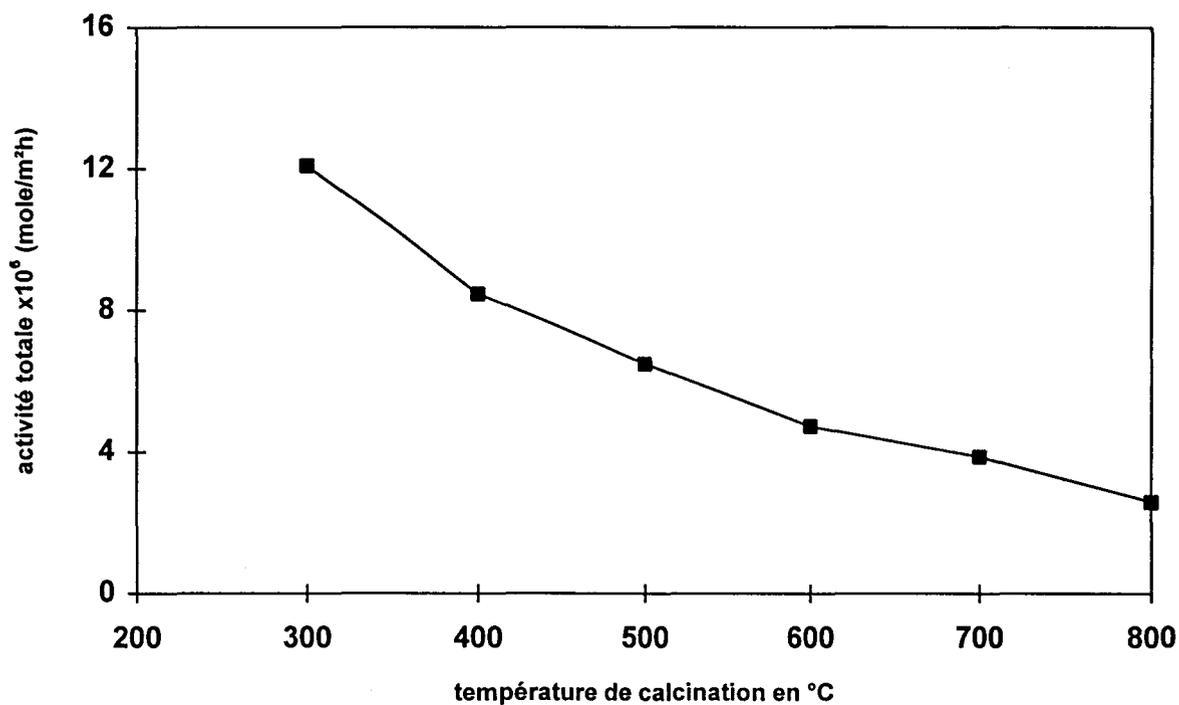


Figure IV. 11. Variation de l'activité intrinsèque en fonction de la température de calcination du catalyseur 1Cu1Ce10Al pour le réactif C2.

2- Effet sur la sélectivité

L'augmentation de la température de calcination (jusqu'à 600°C) n'a qu'une faible action sur la sélectivité de réaction de H1 (la température de calcination affecte en effet de la même manière hydrogénation et isomérisation). On observe la même tendance sur T2, T3 et C2 malgré la différence de sélectivité observée entre ces deux groupes de réactifs (H1 d'une part et T2, T3 et C2 d'autre part). Aux températures de calcination élevées, cette sélectivité change au profit de l'isomérisation (fig. IV. 12 et IV. 13) sauf pour C2 qui présente une légère amélioration de l'hydrogénation avec l'augmentation de la température de calcination (fig. IV. 14).

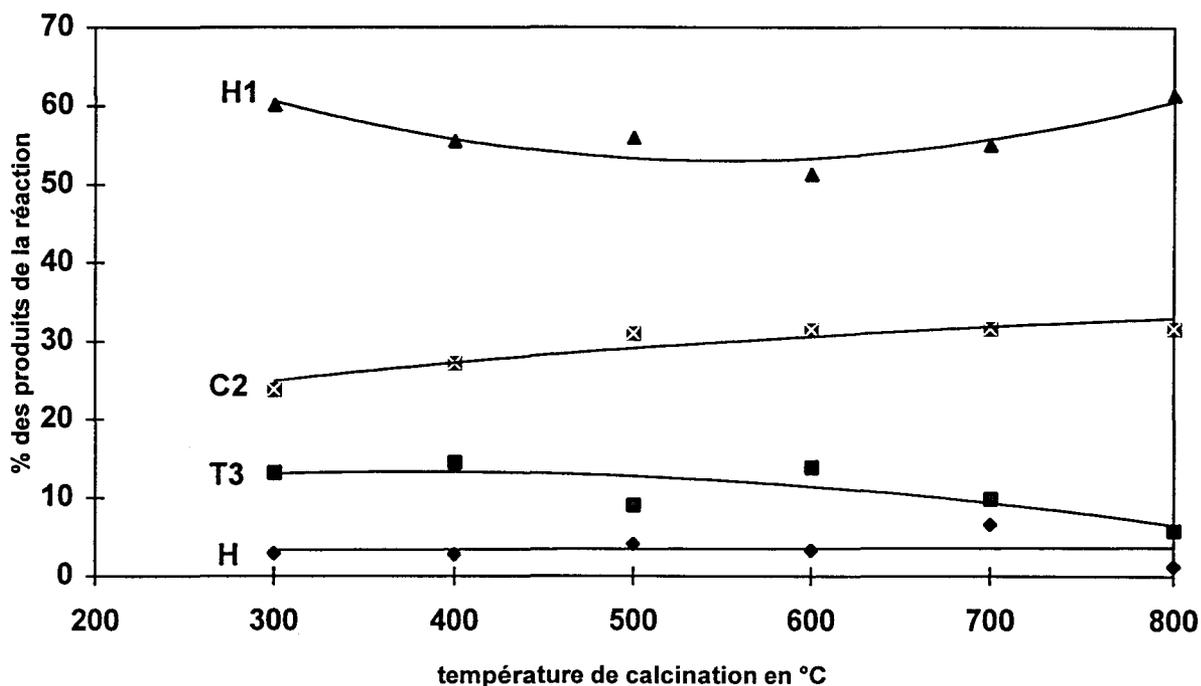


Figure IV. 12. Distribution des produits de la réaction d'hydrogénation et d'isomérisation de T2 en fonction de la température de calcination et en présence de 1Cu1Ce10Al.

Ainsi la distribution des produits de la réaction, y compris au sein de l'isomérisation, (fig. IV. 12, 13 et 14), est quasiment indépendante de la température de calcination. De plus, quelle que soit cette température de calcination, on observe toujours un rapport trans/cis supérieur à 1. Ceci est également vrai pour tous les catalyseurs (binaires et tertiaires), ce qui conforte l'idée d'un mécanisme passant par un intermédiaire non chargé, c'est-à-dire sur des sites non acido-basiques mais plutôt lacunaires (16-18), caractéristique des chalcogénures des éléments de transition.

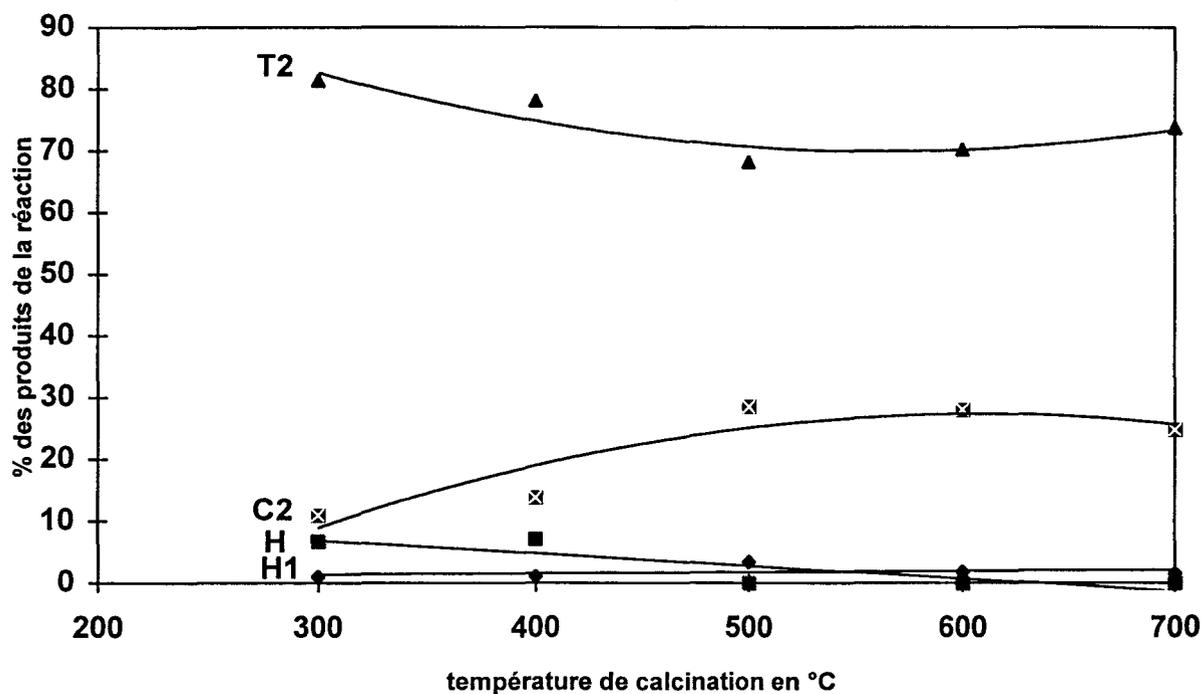


Figure IV. 13. Distribution des produits de la réaction d'hydrogénation et d'isomérisation de T3 en fonction de la température de calcination et en présence de 1Cu1Ce10Al.

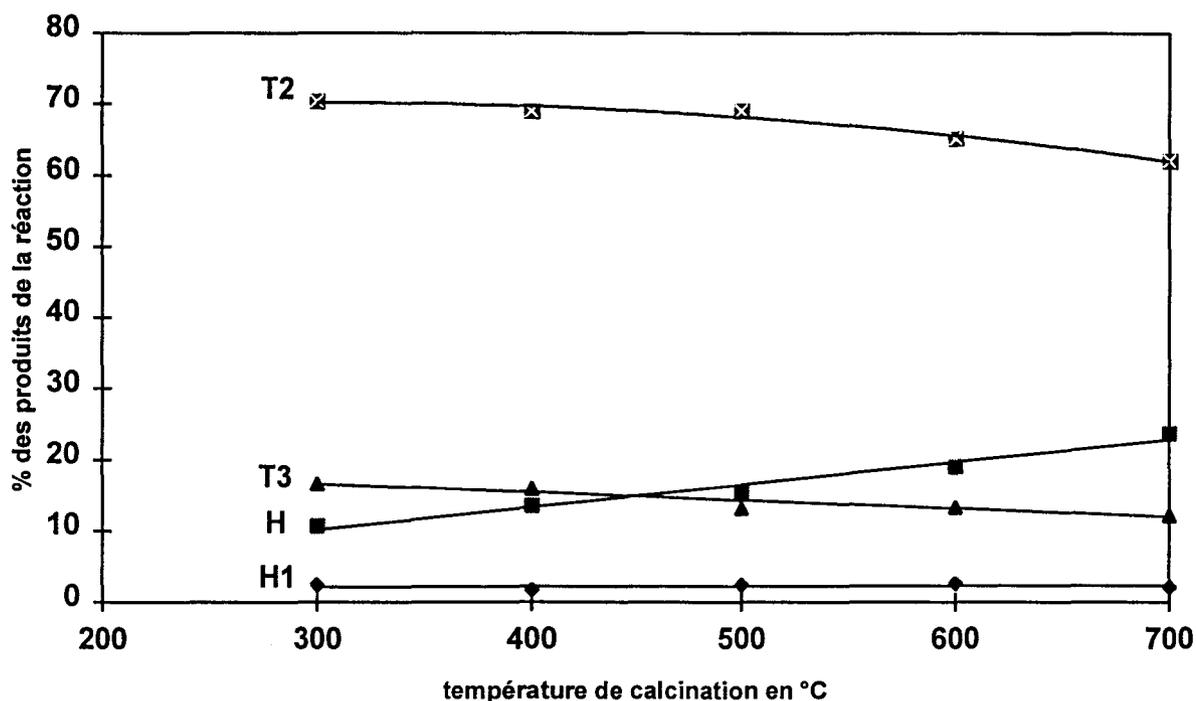


Figure IV. 14. Distribution des produits de la réaction d'hydrogénation et d'isomérisation de C2 en fonction de la température de calcination et en présence de 1Cu1Ce10Al.

IV. D. 2. c) Rôle de la concentration en cuivre

Comme on l'a déjà détaillé dans le chapitre III et rappelé dans le paragraphe (IV. D. 1. a) 1-) de ce chapitre, la multiplication du nombre d'atomes de cuivre atténue la dispersion de ce dernier et contribue à la formation d'agrégats de CuO affectant son accessibilité. En effet, une diminution de l'activité par atome de cuivre, d'un facteur plus ou moins important suivant les réactifs utilisés, est observée entre les catalyseurs 1Cu1Ce10Al et 5Cu1Ce10Al.

Comme dans le cas de l'hex-1-ène, ni la sélectivité, ni la distribution des produits, ne sont affectées par l'augmentation de la concentration en cuivre. En effet, on observe pratiquement la même distribution de produits pour 1Cu1Ce10Al et 5Cu1Ce10Al, et ceci pour toutes les températures de calcination, ce qui prouve qu'on

a bien affaire à une diminution de la quantité de sites cuivre accessibles et non pas à un changement de leur nature.

IV. D. 3. ETUDE DES METHYL-PENTENES

En plus des effets dus à la migration de la double liaison éthylénique à l'intérieur de la chaîne (hex-2-ène et hex-3-ène), les conséquences d'un encombrement plus important provenant d'une ramification sur le carbone 2 ou 3 du pent-1-ène ont été étudiées. Les valeurs des activités (intrinsèque et par atome de cuivre) ainsi que celles de la sélectivité en hydrogénation pour le catalyseur 1Cu1Ce10Al400 sont regroupées dans le tableau IV. 3.

Réactif	$A_{IN} \times 10^6$	$A_{AT} \times 10^{25}$	% hydrogénation
hex-1-ène	26,8	76,8	58,5
M3P1	5,4	15,4	69,7
M2P1	2,5	7,1	98,5

Tableau IV. 3. Valeurs de l'activité totale et de la sélectivité en hydrogénation pour le catalyseur 1Cu1Ce10Al400 avec l'hex-1-ène, le 3-méthyl-pent-1-ène (M3P1) et le 2-méthyl-pent-1-ène (M2P1), comme réactifs.

IV. D. 3. a) Aspects généraux

L'activité, comparée à H1, diminue davantage lorsque la chaîne éthylénique est substituée (tableau IV. 3). En passant de l'hex-1-ène au 3-méthyl-pent-1-ène (M3P1) et 2-méthyl-pent-1-ène (M2P1), la double liaison est de plus en plus encombrée et l'activité diminue d'un facteur de 10 entre H1 et M2P1, alors qu'elle ne diminuait que d'un facteur de 4 à 5 sur les alcènes linéaires (C2, T2 et T3). L'activité observée pour M3P1 (~5 fois inférieur à H1) est comparable à celles obtenues pour T2, T3 et C2. Le groupement CH₃, dans le cas de M3P1, étant en α du carbone de la

double liaison, alors que pour M2P1, ce même CH_3 est en substitution sur le carbone de la double liaison, il est clair que l'encombrement stérique, plus que les effets électroniques, est responsable de ce phénomène.

La sélectivité en hydrogénation augmente considérablement en passant de H1 aux pentènes substitués (tableau IV. 3). Pour M2P1, le seul produit d'isomérisation visible est le 2-méthyl-pent-2-ène (M2P2) puisque l'autre produit d'isomérisation n'est autre que le M2P1 même. Ce qui d'ailleurs, cache peut-être une isomérisation plus importante et par la suite une activité plus forte que celle observée. Quant au M3P1, la distribution des produits d'isomérisation se fait sur les 3-méthyl-pent-2-ène (M3P2) avec un peu plus de E que de Z ($E / Z = 1,46$).

IV. D. 3. b) Rôle de la température de calcination

En augmentant la température de calcination du catalyseur, on observe une baisse de l'activité assez régulière, tant avec M2P1 qu'avec M3P1, comparable à celle observée pour C2. En ce qui concerne la sélectivité, là non plus, pas de gros changements par rapport à H1, T2 et T3, c'est-à-dire que l'augmentation de la température de calcination affecte peu la sélectivité et par conséquent, le changement d'état de surface dû à la température de calcination affecte de la même façon les sites d'hydrogénation et d'isomérisation. Le faible effet bénéfique observé pour l'isomérisation à de fortes températures de calcination proviendrait d'une isomérisation qui se passe sur des sites aluminium peu affectés par la température.

IV. D. 3. c) Rôle de la concentration en cuivre

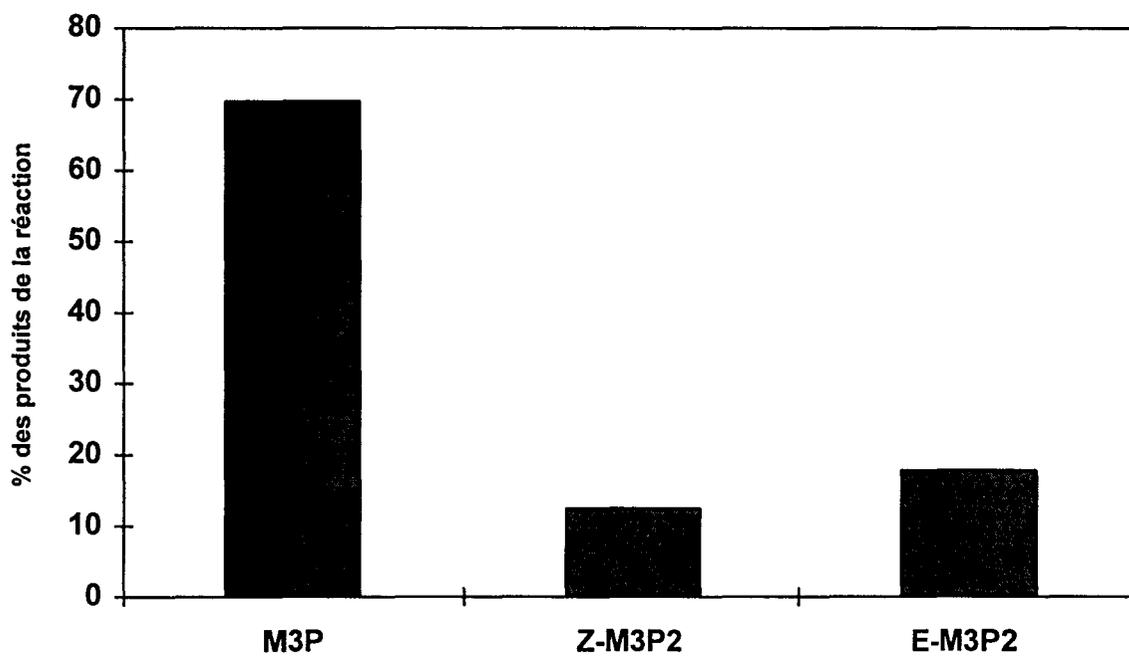
Comme pour H1 et les autres réactifs, la multiplication par cinq du nombre d'atome de cuivre (1Cu1Ce10Al et 5Cu1Ce10Al) diminue notablement l'activité ramenée à l'atome de cuivre (tableau IV. 4). Cette diminution est assez proche de celle observée sur H1 (1,6), puisqu'elle est de ~ 2 pour M2P1 et de ~ 3 pour M3P1.

	5Cu1Ce10Al400		1Cu1Ce10Al400		1Cu1Ce400	
	$A_{IN} \times 10^6$	$A_{AT} \times 10^{25}$	$A_{IN} \times 10^6$	$A_{AT} \times 10^{25}$	$A_{IN} \times 10^6$	$A_{AT} \times 10^{25}$
H1	38,9	48,4	26,8	76,8	122,6	46,8
M3P1	4,0	5,0	5,4	15,4	104,2	39,6
M2P1	2,6	3,3	2,5	7,09	64,2	24,4

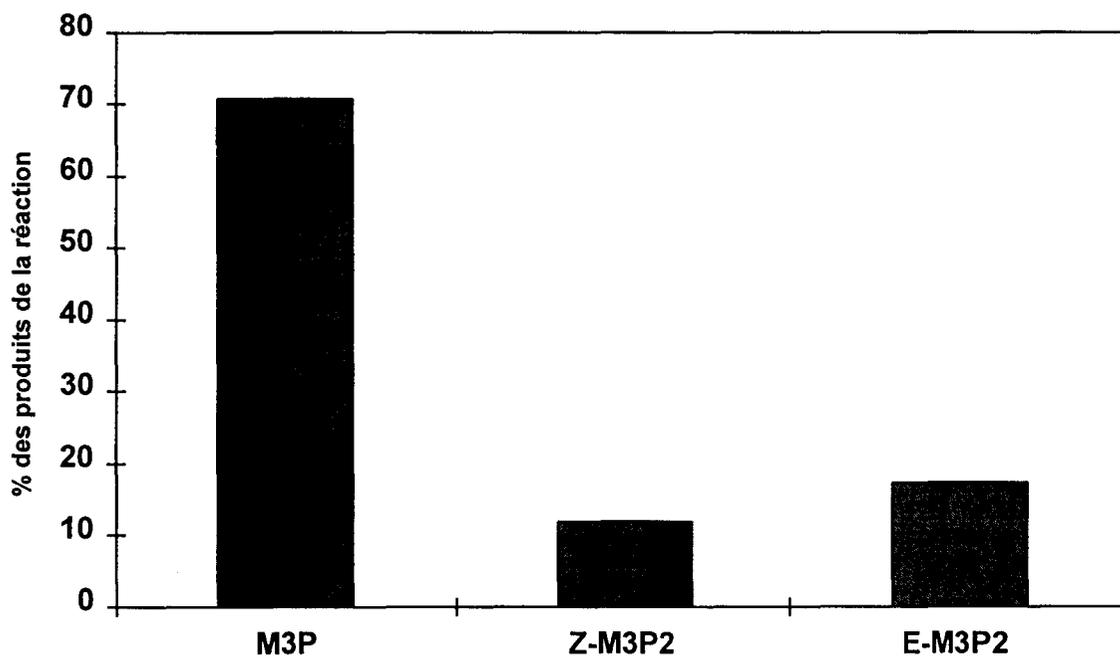
Tableau IV. 4. Valeurs de l'activité totale pour plusieurs catalyseurs avec différents réactifs.

En ce qui concerne le catalyseur sans aluminium (1Cu1Ce), on observe sur celui-ci une activité intrinsèque sensiblement plus élevée que sur les ternaires. L'importante part de l'hydrogénation à partir de M2P1 et M3P1 d'une part et le fait que c'est surtout l'hydrogénation qui est affectée par la présence de l'aluminium comme souligné lors de l'étude de H1 d'autre part, fait que l'activité ramenée à l'atome de cuivre (qui doit en outre, être prise avec beaucoup de précautions dans le cas de solides différents), évolue de manière inverse à celle observée avec H1.

Dans le cas de M3P1 par exemple, si on compare la distribution des produits pour les trois catalyseurs 1Cu1Ce10Al400, 5Cu1Ce10Al400 et 1Cu1Ce400 (figure IV. 15. a, b, et c), on observe une hydrogénation (3-méthyl-pentane : M3P) de l'ordre de 70% pour les oxydes ternaires et d'environ 75% pour 1Cu1Ce400. Ces résultats restent vrais quelle que soit la température de calcination de ces catalyseurs. Au sein de l'isomérisation, on a un mélange Z-E M3P2 avec un rapport E/Z=1,45; ce rapport reste stable quelle que soit la température de calcination des précurseurs oxydes. La présence d'aluminium joue bien un rôle « bénéfique » en faveur de l'isomérisation, mais pour autant la distribution des produits de l'isomérisation n'est pas affectée par cette présence.



(a) 1Cu1Ce10Al400



(b) 5Cu1Ce10Al400

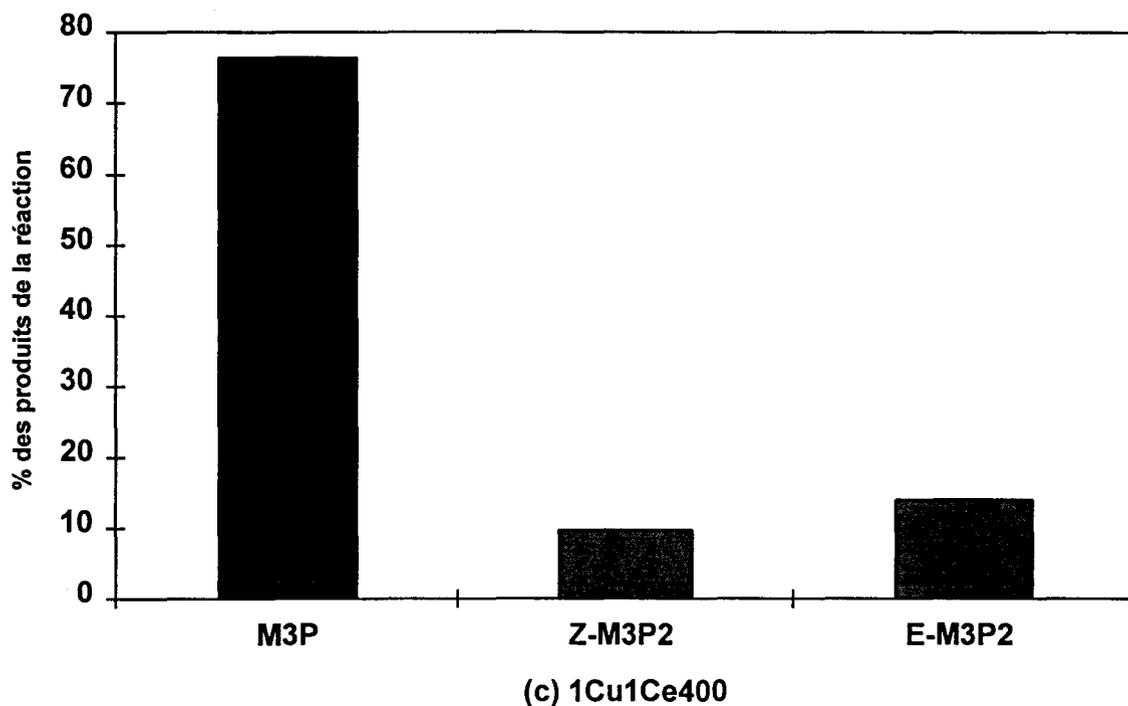


Figure IV. 15. Distribution des produits de la réaction d'hydrogénation et d'isomérisation de M3P1 en présence de différents catalyseurs.

IV. E. MECANISME DE REACTION

Les différences d'activité de l'ensemble des catalyseurs envers les différents réactifs utilisés, le changement de la sélectivité en hydrogénation ainsi que la distribution observée au sein de la réaction d'isomérisation (tableau IV. 5) doivent pouvoir s'expliquer par des effets électroniques et/ou des effets stériques propres à la molécule de réactif.

Réactif	$A_{AT} \times 10^{25}$	% hydrogénation	trans-2 / cis-2
T3	17,7	6,8	5,60
T2	18,9	9,0	—
C2	24,2	13,5	—
H1	76,8	58,5	4,16
M3P1	15,4	69,7	1,46
M2P1	7,1	98,5	—

Tableau IV. 5. Variations de l'activité, de la sélectivité en hydrogénation ainsi que du rapport trans-2/cis-2 en fonction du réactif utilisé sur le catalyseur 1Cu1Ce10Al400.

Au vu du type de solide utilisé (oxyde mixte Cu-Ce-Al) et des résultats détaillés précédemment, et en accord avec les modèles de SIEGEL et de TANAKA (16-18), il peut être admis que sur ces oxydes de métaux de transition, les sites actifs prérequis sont des espèces réduites plus ou moins lacunaires et que le mécanisme proposé passe par une voie non ionique. Il a déjà été montré que, seule cette voie est capable de fournir un rapport trans/cis nettement supérieure à 1 (16), ce qui est le cas sur nos solides, quel que soit celui-ci et quel que soit le réactif initial (tableau IV. 5). Ces résultats sont d'ailleurs identiques à ceux trouvés sur un autre oxyde mixte de métal de transition (Cu-Cr-O) (27). Sur ce type de catalyseur, activité et sélectivité sont régis par des effets différents. La hiérarchie des effets, dans la réaction d'hydrogénation des diènes, est la suivante :

- les effets stériques
- les effets électroniques

Les premiers, prépondérants, sont responsables d'une activité plus ou moins élevée, tandis que les seconds, minoritaires, orientent la sélectivité. Si notre hypothèse est vraie, cette hiérarchie doit rester valable sur les catalyseurs utilisés.

L'approche de la surface du catalyseur par la molécule est d'autant plus facile que la double liaison est dégagée. Ainsi, la faible activité de M2P1, M3P1, C2, T2 et

T3 comparée à H1 est très probablement la conséquence de l'encombrement stérique de ces molécules qui diminue l'accès à la surface du catalyseur (règle de LEBEDEV). En effet, la géométrie des carbones sp^2 (plan), fait que l'adsorption de tous les réactifs autres que H1 et M3P1, met en jeu quatre carbones dans le plan de contact avec la surface du catalyseur (fig. IV. 16), ce qui rend plus délicat l'accès aux sites actifs. Pour H1 et M3P1, vu la présence de la double liaison en bout de chaîne et d'un seul substituant sur le carbone n°2, leur adsorption se fait par un plan de trois carbones couvrant une surface de catalyseur beaucoup plus petite, expliquant ainsi la disponibilité d'un nombre plus important de sites actifs accessibles aux molécules. Mais la substitution du carbone n°3, dans M3P1, par un groupement CH_3 rend plus difficile le contact avec la surface du catalyseur et diminue ainsi son activité par rapport à H1.

La première étape, du mécanisme proposé, est classiquement l'adsorption de la molécule d'hydrocarbure, sur un site actif, par les électrons π de sa double liaison et la rétrodonation des électrons d du cuivre réduit (site actif) (21). La seconde étape est la fixation d'un hydrogène sur l'un des deux carbones sp^2 conduisant à la formation d'un intermédiaire semi-hydrogéné, non chargé, lié à la surface par une liaison σ -alkyle. Cet intermédiaire peut ensuite évoluer soit vers l'alcane grâce à une simple addition électrophile d'hydrogène (schéma IV. 1), soit vers un isomère géométrique par rotation autour d'une liaison σ , soit vers un nouvel alcène par abstraction d'un hydrogène allylique simultanément à la migration de la double liaison. Au moins cet intermédiaire est stabilisé par des effets électroniques, au plus sa durée de vie est courte et on peut alors observer un mécanisme concerté en continu dans lequel l'abstraction de l'hydrogène allylique est quasi simultanée à l'addition de l'hydrogène (SN_2') (schéma IV. 2).

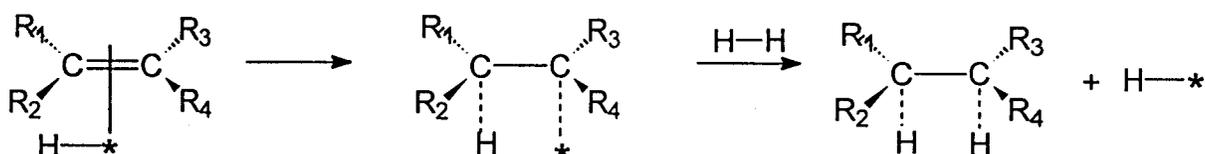


Schéma IV. 1. Mécanisme d'hydrogénation d'un hydrocarbure par une voie non ionique.

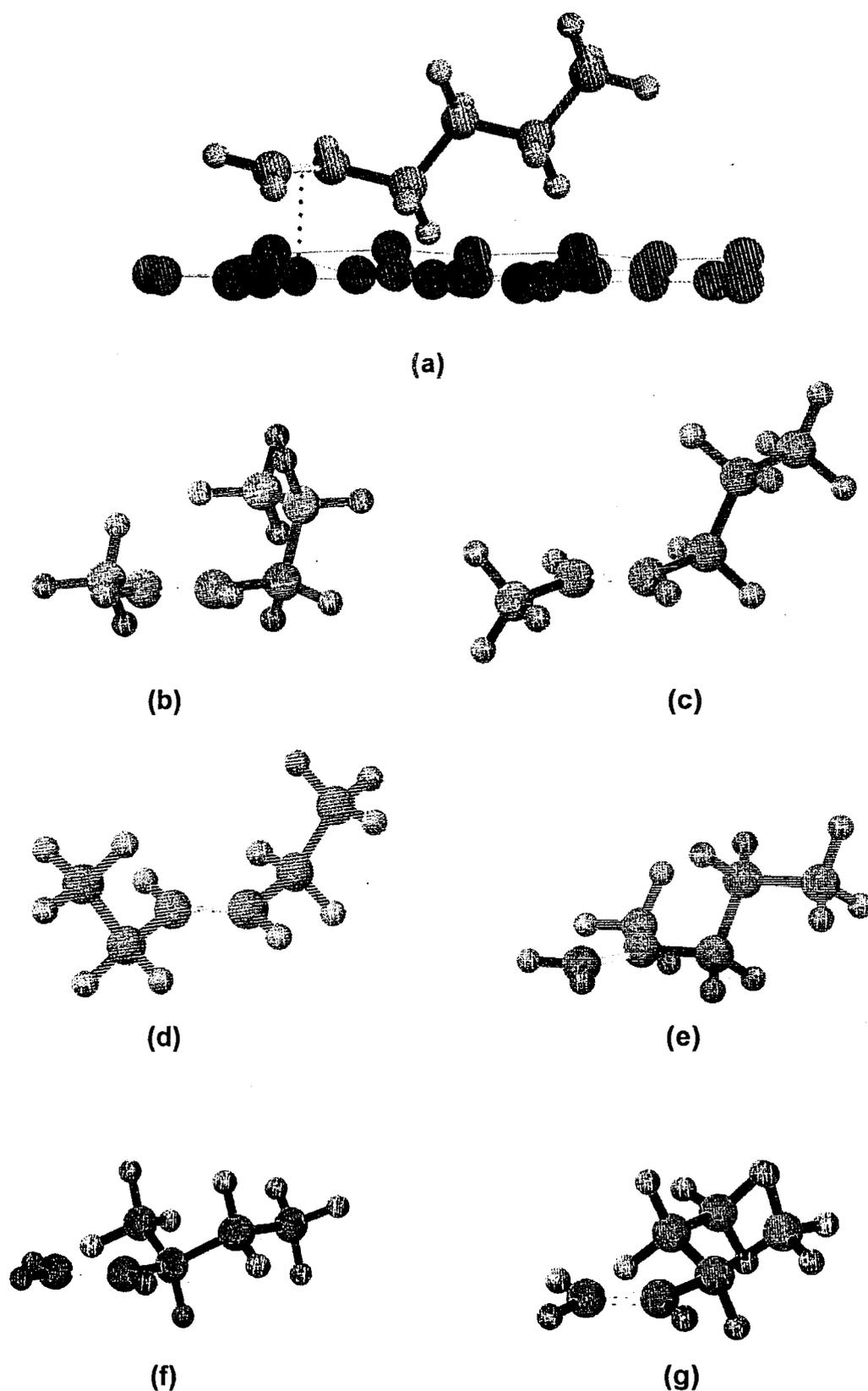
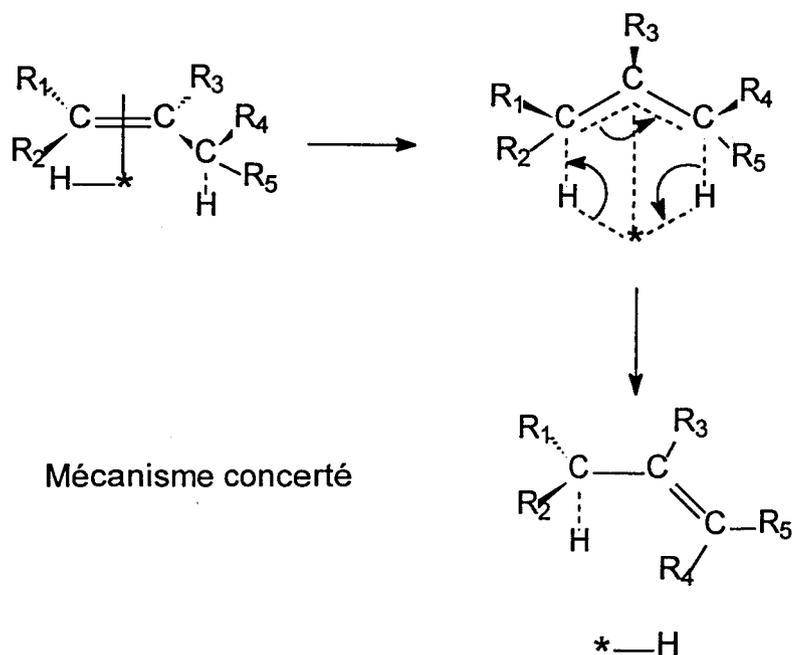


Figure IV. 16. Mode d'adsorption des différents réactifs sur la surface du catalyseur a) H1 b) C2 c) T2 d) T3 e) M2P1 f) M3P1 S g) M3P1 R.

Schéma IV. 2. Mécanisme concerté SN_2' .

La sélectivité en hydrogénation est donc directement liée à la stabilité de cet intermédiaire (effets électroniques des trois substituants du carbone lié au site actif par une liaison σ -alkyle) ainsi qu'à la polarité de l'alcène initial (tableau IV. 5 et schéma IV. 3). Plus l'effet donneur d'électrons des groupements substitués est important plus l'hydrogénation doit l'être aussi. En effet, l'intermédiaire semi-hydrogéné issu du M2P1 est le plus stable grâce aux effets inducteurs des trois groupements alkyle sur son carbone n°2, et c'est à partir de ce réactif que le plus important pourcentage en hydrogénation est observé (tableau IV. 5). A l'autre bout de l'échelle de polarité (schéma IV. 3), le réactif T3 étant complètement apolaire, son activité (majoritairement de l'isomérisation) est le résultat d'un mécanisme concerté (schéma IV. 2), une substitution nucléophile du second ordre avec réarrangement (SN_2'), vu la difficulté de la formation de son intermédiaire semi-hydrogéné.

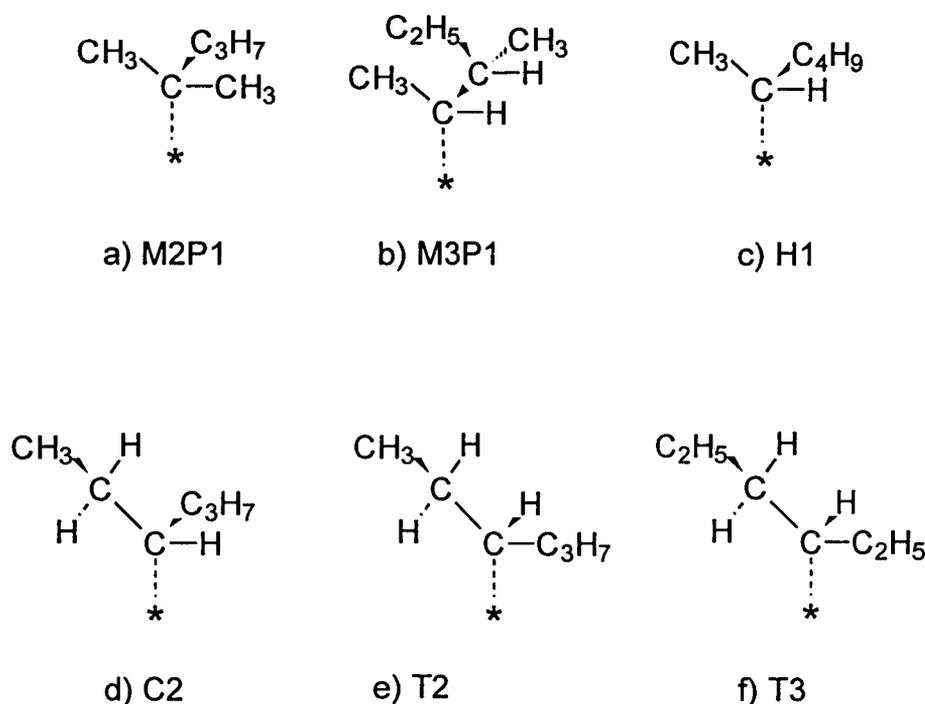


Schéma IV. 3. Les intermédiaires semi-hydrogénés des différents réactifs utilisés.

Pour tous les réactifs, le mécanisme serait un mélange, ou un équilibre entre le mécanisme concerté et le passage par un intermédiaire σ -alkyl suivant la facilité de formation et la stabilité de cet intermédiaire dépendant toutes les deux de la polarité de la molécule étudiée. Le meilleur exemple illustrant cet équilibre est le H1 vu sa sélectivité, partagée entre ~55% d'hydrogénation et ~45% d'isomérisation, et sa présence au milieu de l'échelle de polarité entre M2P1 et T3 :



Les schémas IV. 4 et IV. 5 montrent respectivement les mécanismes proposés d'hydrogénation et d'isomérisation de H1.

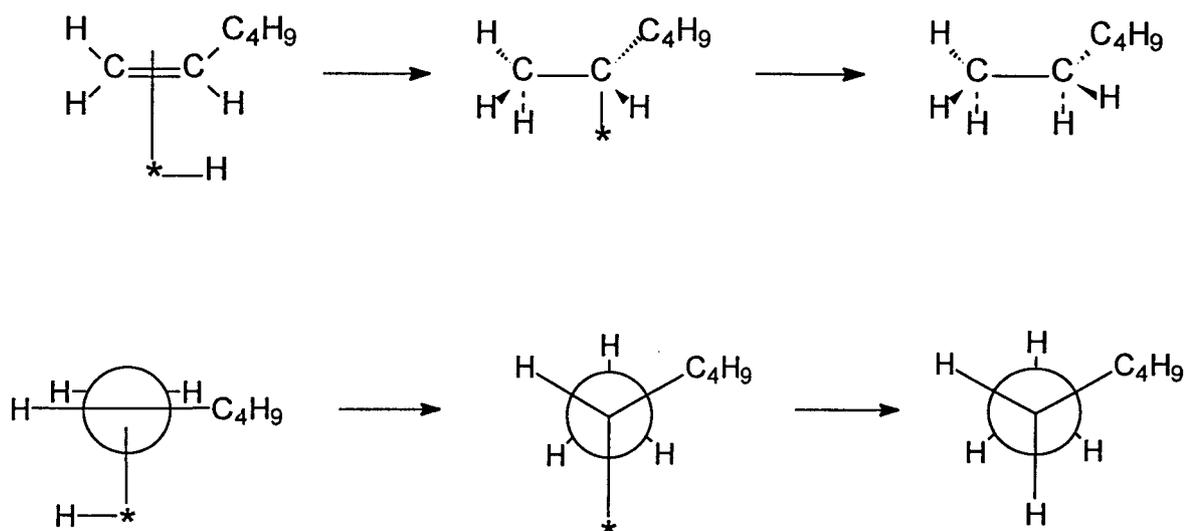


Schéma IV. 4. Mécanisme d'hydrogénation de H1.

L'obtention majoritaire de T2 dans les produits isomérisés (fig. IV. 2 et IV. 5) peut s'expliquer par une élimination plus facile de l'hydrogène H_b, à cause de répulsions plus importantes entre le groupe méthylique et le groupe propylique dans la conformation menant au C2 (éclipsée totale), par rapport à celle menant au T2 (éclipsée gauche) (schéma IV. 5).

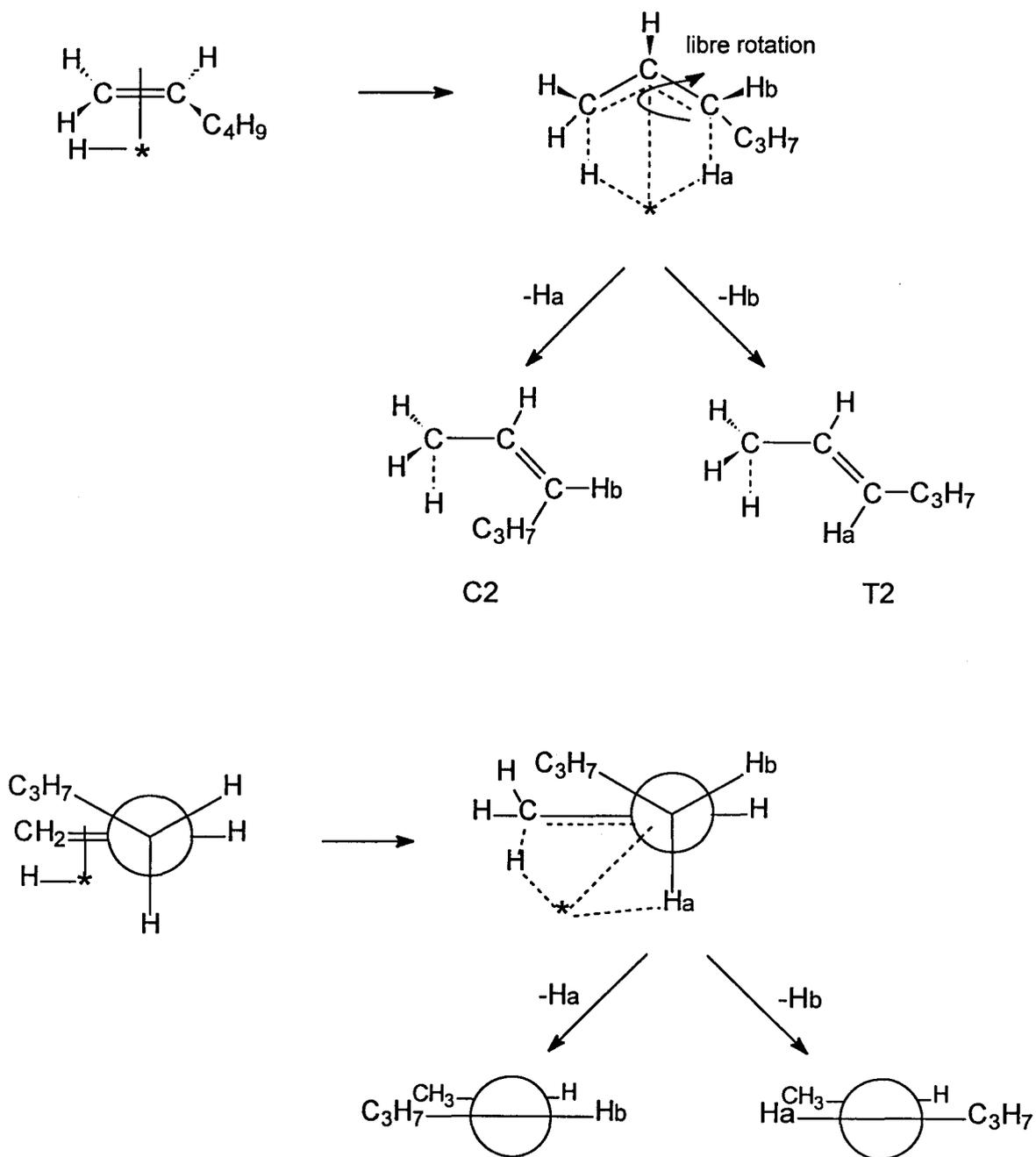


Schéma IV. 5. Mécanisme d'isomérisation de H1.

Les mécanismes des différents réactifs, autres que H1, sont représentés sur les schémas IV. 6 à IV. 11. A partir de M2P1, la très faible quantité de M2P2 est la conséquence de la grande stabilité de l'intermédiaire σ -alkyle (schéma IV. 3),

toutefois, on ne pas exclure la formation du M2P2 par un mécanisme concerté (schéma IV. 6). L'autre produit d'isomérisation de M2P1 n'est autre que lui-même, ce qui cache probablement une isomérisation plus importante et par conséquent une activité plus importante aussi. Des études en marquage isotopique (^2D) permettraient sans doute de quantifier cette possibilité puisque l'isomérisation est un échange d'hydrogène intermoléculaire.

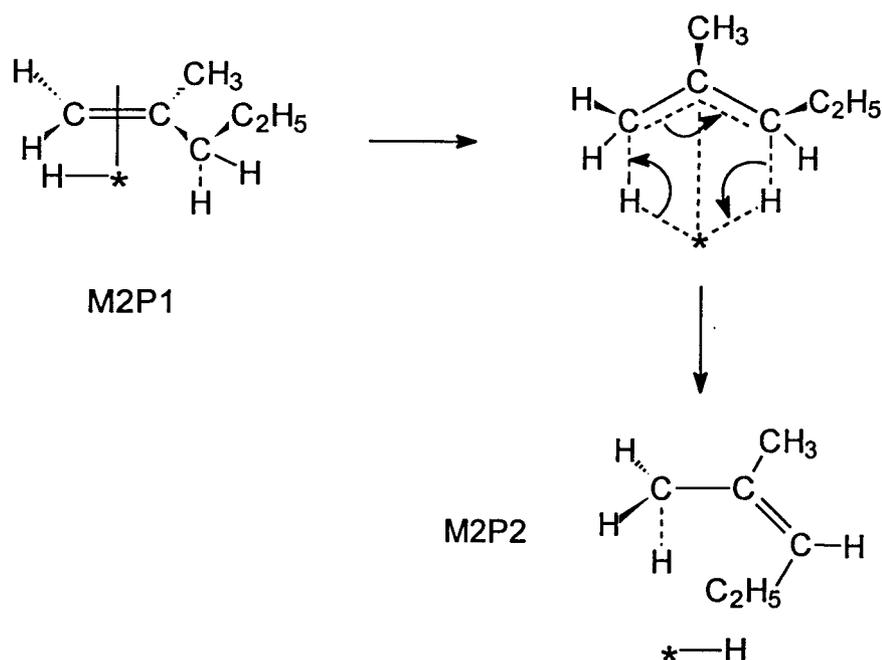


Schéma IV. 6. Mécanisme de formation de M2P2 à partir de M2P1.

Concernant la distribution des produits de l'isomérisation, le mécanisme concerté peut expliquer la migration de la double liaison (isomérisation de position) mais n'explique pas l'isomérisation géométrique, observée pour C2 et T2, dont le passage par un intermédiaire semi-hydrogéné est obligatoire. L'importance de cette isomérisation géométrique : 80%, 34% et 0% respectivement pour C2, T2 et T3 (voir distribution des produits fig. IV. 6, 7 et 8), semble également dépendre de la polarité de la molécule, et par conséquent de la probabilité du mécanisme σ -alkyle, plus importante respectivement pour C2, T2 et T3. Cela explique d'ailleurs la forte différence de sélectivité en hydrogénation entre H1 d'une part et, T2 et C2 d'autre part alors que les intermédiaires σ -alkyle correspondants ont à peu près la

même stabilité. Une part non négligeable de cet intermédiaire subi, dans le cas de C2 et T2, une isomérisation géométrique (cis-trans). Deux réactions sont donc reliées à la polarité de la molécule et augmentent avec elle : l'hydrogénation ainsi que l'isomérisation géométrique. Ceci est en parfait accord avec le mécanisme proposé qui est un mélange entre un intermédiaire semi-hydrogéné (σ -alkyle) conduisant à l'alcane et/ou à l'isomère géométrique, et un mécanisme concerté responsable de l'isomérisation de position. De C2 à T2 et T3 la polarité du réactif diminue ainsi que la part de l'intermédiaire semi-hydrogéné (σ -alkyle), dans l'équilibre mécanistique proposé, en faveur du mécanisme concerté. Toutefois, l'obtention de T2 à partir de C2 (schéma IV. 7) se fait de la même façon que l'obtention de C2 à partir de T2 (schéma IV. 8), mais les abondances ne sont pas les mêmes puisque cette isomérisation géométrique passant par un intermédiaire semi-hydrogéné (σ -alkyle) est davantage favorisée dans le cas du C2 à cause de la polarité plus importante du réactif initial. Il faut rappeler ici que l'équilibre thermodynamique des isomères géométriques des hex-2-ènes est largement en faveur du composé trans (trans/cis = 2,5) (17).

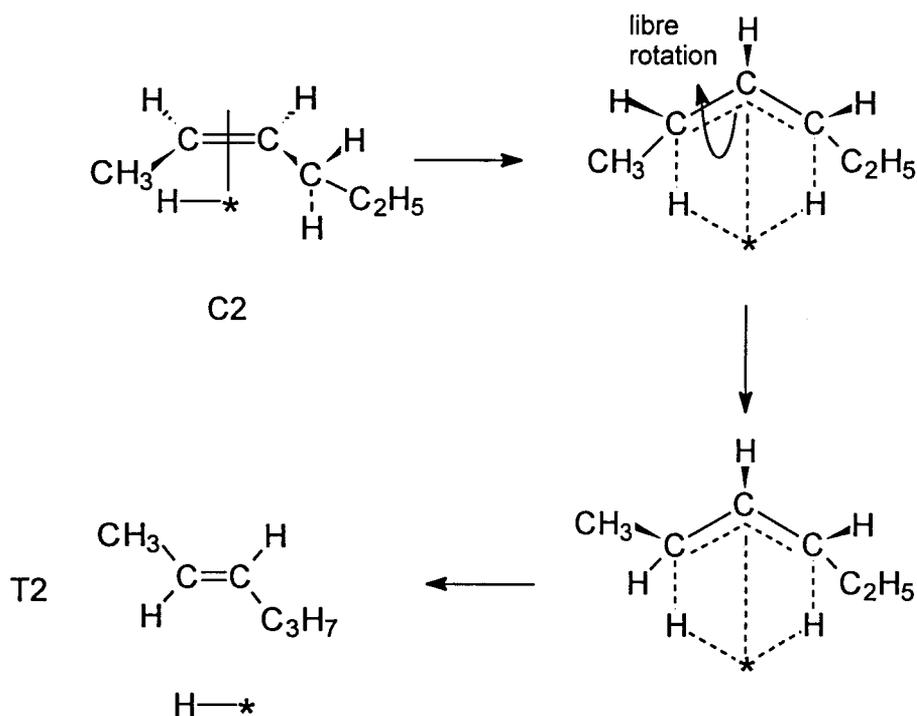


Schéma IV. 7. Mécanisme de formation de T2 à partir de C2.

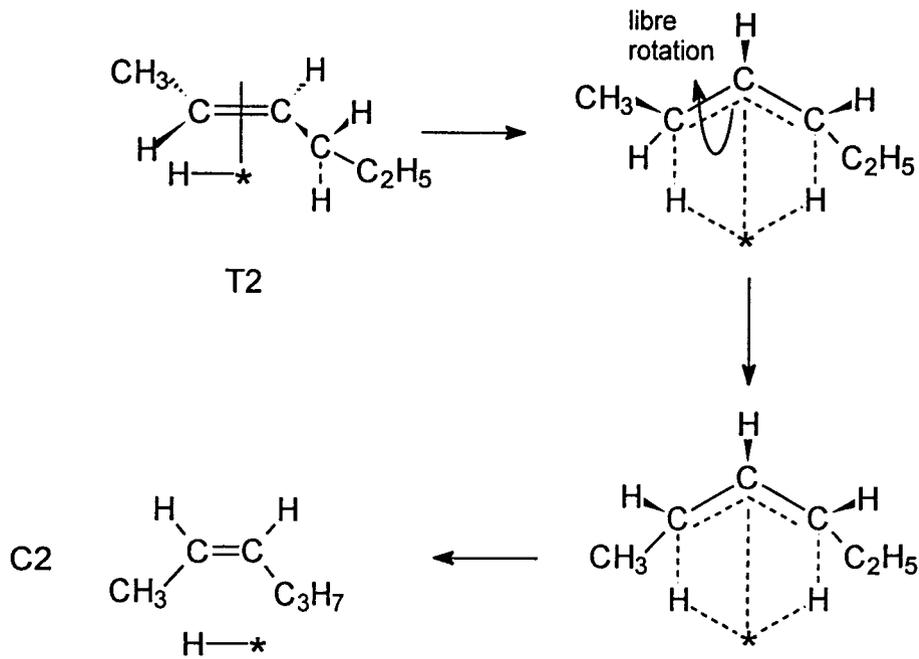


Schéma IV. 8. Mécanisme de formation de C2 à partir de T2.

Le T2, produit majoritaire de la réaction à partir de T3, est le résultat d'un mécanisme concerté (schéma IV. 9). Suivant ce même mécanisme, T2 peut conduire à T3.

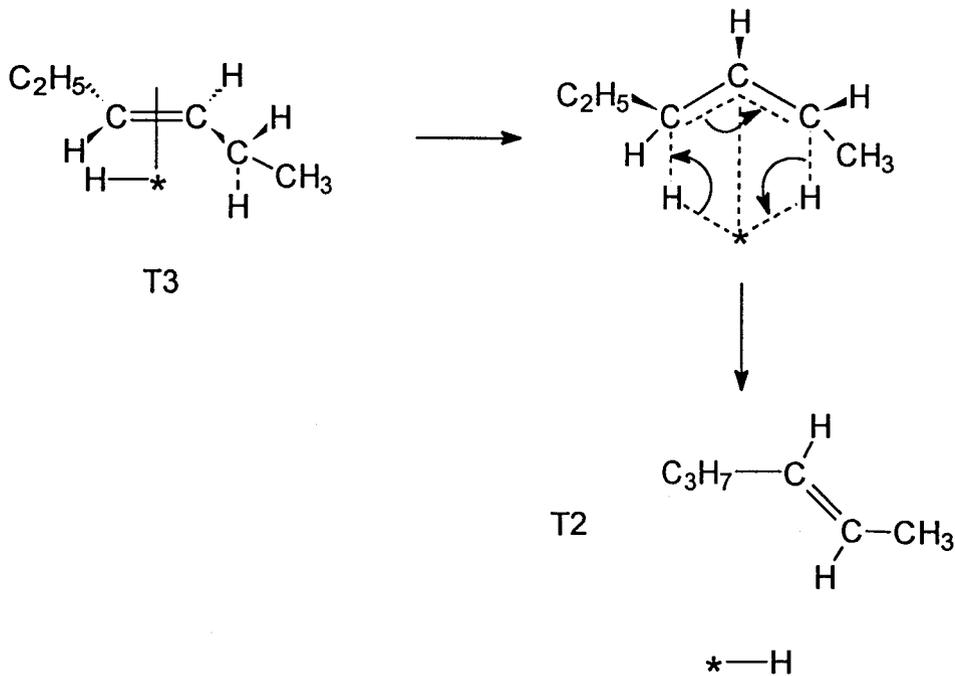


Schéma IV. 9. Mécanisme de formation de T2 à partir de T3.

L'intermédiaire semi-hydrogéné issu du M3P1 est stabilisé par la présence de deux groupes (CH_3 et C_2H_5) donneurs d'électrons sur son carbone n°3, ce qui explique l'importante proportion de M3P, dans la distribution des produits, obtenu à partir d'une hydrogénation de cet intermédiaire. Par contre, c'est via un mécanisme

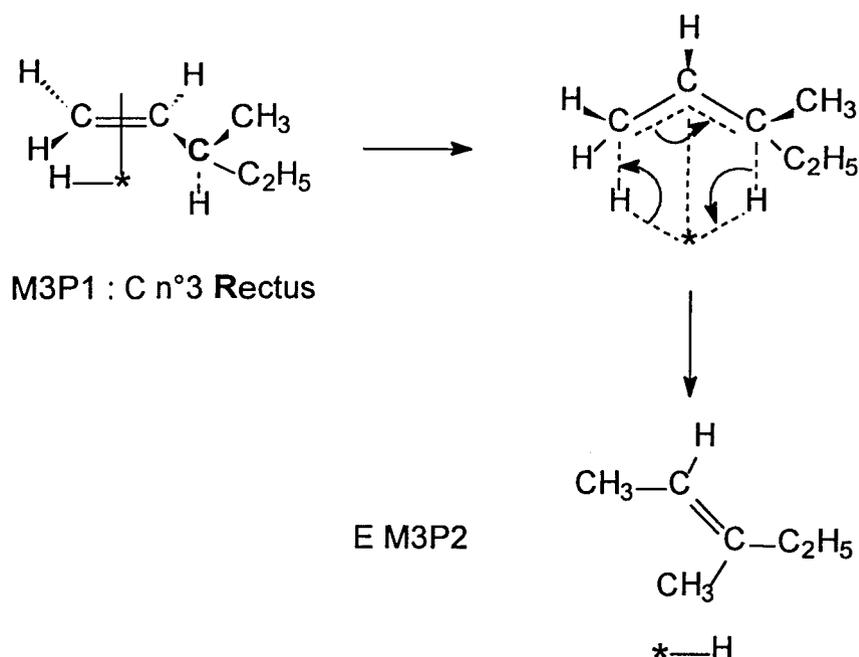


Schéma IV. 10. Mécanisme de formation de E-M3P2 à partir de R-M3P1.

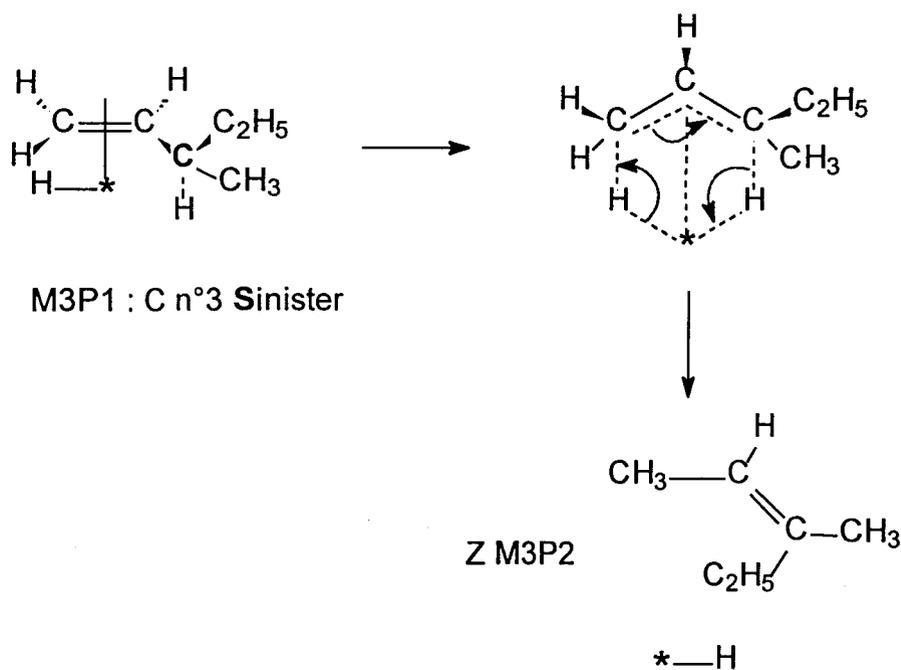


Schéma IV. 11. Mécanisme de formation de Z-M3P2 à partir de S-M3P1.

concerté que les M3P2 (Z et E) sont obtenus (schémas IV. 10 et 11). On notera ici que le carbone n°3 de M3P1 étant asymétrique, les isomères E et Z du M3P2 proviendraient respectivement, selon le mécanisme concerté proposé, de M3P1 ayant une configuration R et S du carbone n°3.

La valeur du rapport E/Z (1,46) est largement inférieure à celles observées pour les rapports trans/cis des autres réactifs (tableau IV. 5). Ceci étant, ce rapport E/Z reste supérieur à l'unité. Par ailleurs, considérant que les énergies d'activation des deux isomères optiques M3P1 (R et S) sont proportionnelles à l'énergie de l'état adsorbé, il est possible à partir des diagrammes énergétiques des différentes conformations (fig. IV. 17 et 18), d'avoir un ordre de grandeur des valeurs de ces énergies. En effet, les adsorptions simulées par ordinateur (figure IV. 16), montrent que se sont les conformations les moins stables qui s'adsorbent dans les deux cas S et R ; leurs énergies sont respectivement 4,2 et 2,9 kcal/mole, soit un rapport de 1,45. Ainsi, vu le rapport R/S de départ (égal à 1 : mélange racémique) et avec l'approximation ci-dessus, le rapport des énergies d'activations de R et de S étant strictement égal au rapport final E/Z ; on peut donc en déduire le bien fondé de notre hypothèse mécanistique pour laquelle chaque isomère optique mène inéluctablement à un seul isomère géométrique (R→E et S→Z).

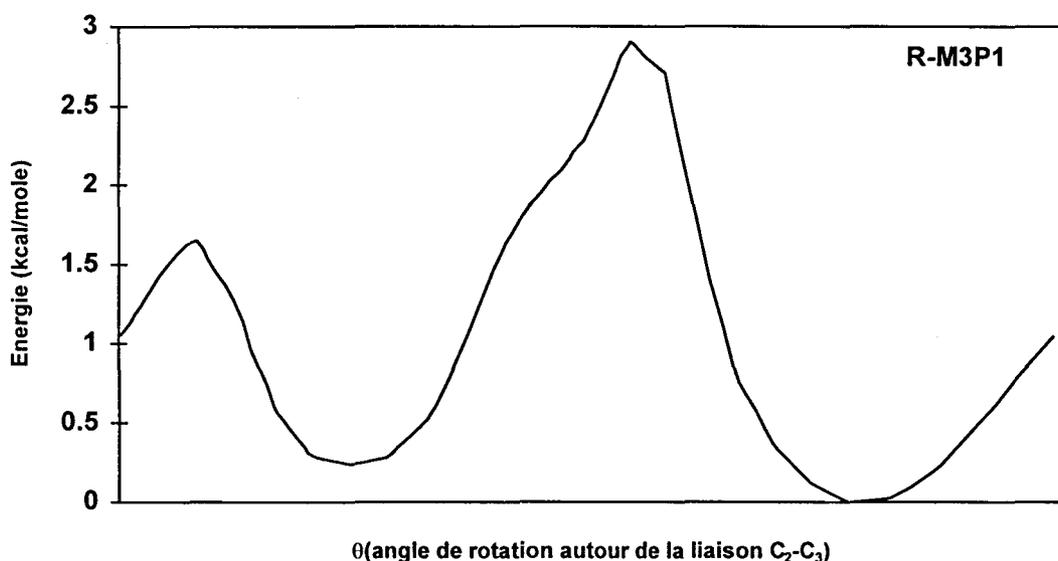


Figure IV. 17. Diagramme énergétique représentant les différentes conformations du R-M3P1 en fonction de θ .

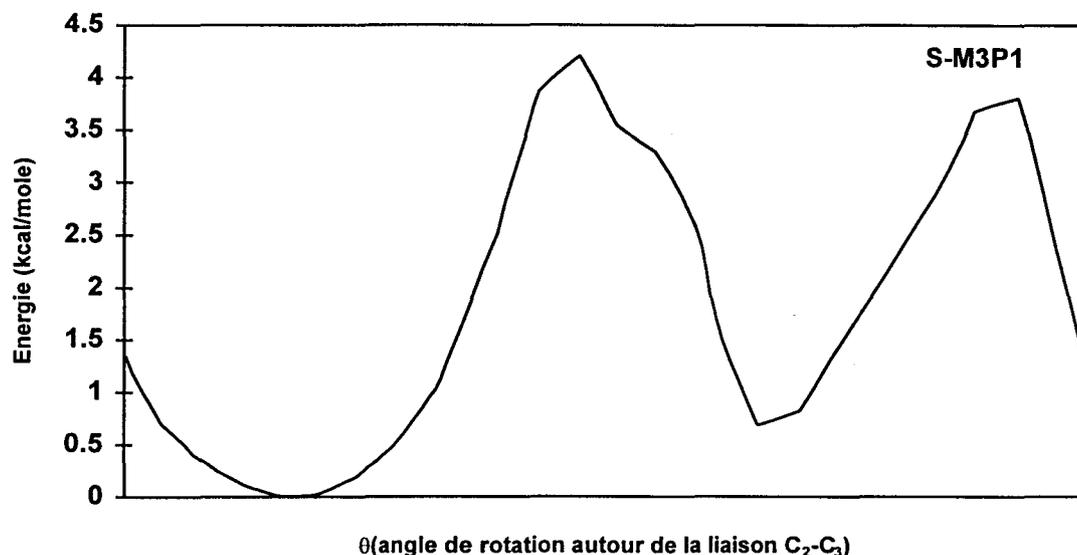


Figure IV. 18. Diagramme énergétique représentant les différentes conformations du S-M3P1 en fonction de θ .

De façon générale, les résultats obtenus pour tous les réactifs sur les différents oxydes binaires et ternaires de Cu-Ce-Al, sont en parfait accord avec un mécanisme de réaction qui est un processus non-ionique balançant entre un intermédiaire à caractère σ -alkyle et un mécanisme concerté menant respectivement à la réaction d'hydrogénation (et/ou isomérisation géométrique) et à l'isomérisation de position. L'importance du caractère σ -alkyle de l'intermédiaire dépend de la polarité du réactif utilisé. En effet, plus l'alcène initial est polaire plus le caractère σ -alkyle de l'intermédiaire est important et par conséquent plus la part de l'hydrogénation (et éventuellement de l'isomérisation géométrique) dans la réaction est importante. Inversement, moins le réactif est polaire plus la balance penche vers un mécanisme concerté (SN_2') favorisant l'isomérisation de position.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) G. C. BOND, *Catalysis by metals*, Academic Press Ed., 1962.
- (2) G. C. BOND, P. B. WELLS, *Hydrogenation of Unsaturated Hydrocarbons, Advances in Catalysis*, 1964, 15, 91-226.
- (3) R. L. AUGUSTINE, *Catalytic Hydrogenation*, M. DEKKER Ed., 1965.
- (4) M. FREIFELDER, *Practical Catalytic Hydrogenation*, WILEY Ed., 1971.
- (5) S. SIEGEL, *Stereochemistry and the mechanism of Hydrogenation of Unsaturated Hydrocarbons, Advances in Catalysis*, 1966, 16, 123-177.
- (6) P. N. RYLANDER, *Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals*, Academic Press Ed., 1967.
- (7) J. E. GERMAIN, *Catalytic conversion of Hydrocarbons*, Academic Press Ed., 1969.
- (8) R. L. BURWELL Jr, *The uses of Deuterium in the study of heterogeneous catalysis, Cata. Rev.*, 1973, 7, 25-51.
- (9) G. WEBB, *Some aspects of the nature and reactivity of adsorbed states of unsaturated hydrocarbons on metal catalysts, Surface and defect properties of solids*, 1974, 3, 184-198.
- (10) J. HORIUTI, M. POLANIY, *Trans. Faraday Soc.*, 1934, 30, 1164.
- (11) A. A. EFREMOV, YU. A. LOKHOV, A. A. DAVYDOV, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1980, 14 (1), 21.
- (12) M. BOUDART, *Advances in Catalysis*, Academic Press Ed., San Diego, 1969, 20, 153.

- (13) J. M. CAMPELO, A. GARCIA, D. LUNA, J. M. MARINAS, *Appl. Catal.*, 1982, 3, 315.
- (14) J. M. CAMPELO, A. GARCIA, J. M. GUTIERREZ, D. LUNA, J. M. MARINAS, *Appl. Catal.*, 1983, 7, 307.
- (15) Y. J. KUO, B. J. TATARCHUK, *J. Catal.*, 1988, 112, 229.
- (16) T. OKUHARA, K. TANAKA, *J. Catal.*, 1980, 61, 135.
- (17) K. TANAKA, T. OKUHARA, *J. Catal.*, 1980, 65, 1.
- (18) S SIEGEL, *J. Catal.*, 1973, 30, 139.
- (19) J. MICIUKIEWICZ, F. E. MASSOTH, *J. Catal.*, 1989, 119, 531.
- (20) A. WAMBEKE, L. JALOWIECKI, S. KASZTELAN, J. GRIMBLOT, J. P. BONNELLE, *J. Catal.*, 1988, 109, 320.
- (21) G. RESOFSZKI, G. GATI, I. HALASZ, *Appl. Catal.*, 1985, 19, 241.
- (22) S. J. CHOUNG, J. P. BUTT, *Appl. Catal.*, 1990, 64, 173.
- (23) J. ABBOT, B. W. WOJCIECHOWSKI, *J. Catal.*, 1984, 90, 270.
- (24) J. ABBOT, A. CORMA, B. W. WOJCIECHOWSKI, *J. Catal.*, 1985, 92, 398.
- (25) M. P. ROSYNEK, J. S. FOX, *J. Catal.*, 1977, 49, 285.
- (26) B. M. CHOUDARY, K. RAVIKUMAV, *Appl. Catal.*, 1987, 35, 177.
- (27) M. DAAGE, J.P. BONNELLE, *Appl. Catal.*, 1985, 16, 355.



CONCLUSIONS GENERALES

Dans ce travail, des oxydes binaires et ternaires de cuivre, cérium et aluminium ont été préparés et caractérisés par différentes techniques physico-chimiques. Une étude des propriétés catalytiques de ces solides a également été effectuée.

Dans un premier temps l'étude de la cérine seule et associée à différents éléments de transition, a montré que celle-ci est un support propice à la formation de dimères de métaux de transition. De plus, cette étude a permis de proposer un modèle de formation de ces dimères dans la cérine. Les deux ions d'un métal de transition occupent des positions qu'auraient occupés les ions Ce^{4+} avec la continuité du réseau cristallin de la cérine. Ces deux ions sont pontés par un oxygène qui assure leur couplage. La réduction et la reconstitution de ces dimères se fait à des températures relativement basses, montrant ainsi la grande mobilité de l'oxygène de pontage.

L'étude comparative de plusieurs solides à base de cuivre, ayant l'alumine et/ou la cérine comme support, a permis d'évaluer les effets liés à chaque élément, à sa teneur, à la température de calcination du solide et aux différents traitements subis par ce dernier.

L'augmentation de la concentration en cuivre se traduit par une large formation de gros agrégats de CuO , au détriment de la surface spécifique et de la dispersion du cuivre. En augmentant la teneur en cuivre une espèce Cu^{2+} de symétrie supérieure à la symétrie octaédrique est observée sur les composés ternaires. A concentration égale en cuivre, la dispersion est beaucoup plus importante sur l'alumine que sur la cérine au regard des aires spécifiques des deux supports de départ. Quel que soit le support, une hausse de la température de calcination atténue la dispersion du cuivre et favorise la formation de CuO . Outre le nombre plus faible d'ions Cu^{2+} isolés, la calcination réalisée à température élevée rend toutefois ces espèces beaucoup plus stables et difficilement réductibles.

La dispersion, la réductibilité et l'environnement du cuivre sur l'alumine sont complètement différents de ceux du cuivre sur la cérine. Il est plus facile par exemple de réduire le cuivre sur la cérine que sur l'alumine. Pour les composés ternaires (Cu-Ce-Al), la majeure partie du cuivre est en interaction avec l'alumine, mais grâce aux différentes techniques utilisées (TG, RPE, SPX), une interaction Cu-Ce a pu être mise en évidence, surtout à de fortes températures de calcination.

La grande dispersion du cuivre sur l'alumine associée à la synergie cuivre-cérium semble être favorable à l'activité catalytique des systèmes. En effet, une mauvaise dispersion en cuivre, due à une forte teneur ou à une température de calcination élevée, a des répercussions négatives sur l'activité. L'étude des différents systèmes a permis d'identifier le rôle de chaque élément constituant le solide. Ainsi, toute activité (hydrogénation et isomérisation) est liée à la présence de cuivre, elle est exaltée quand le cuivre est en interaction avec le cérium. En ce qui concerne l'alumine, en plus de son rôle sur la dispersion du cuivre, elle aurait une faible activité dans la réaction d'isomérisation des hydrocarbures étudiés (hex-1-ène, hex-2-ènes, hex-3-ène, 2-méthyl-pent-1-ène, 3-méthyl-pent-1-ène).

Outre les effets liés au solide, activité et sélectivité sont fortement tributaires des encombrements stériques et des effets électroniques propres à la molécule de réactif. Ainsi, moins la double liaison de l'hydrocarbure est encombrée plus l'activité est importante. De même, plus le réactif est polaire plus la sélectivité en hydrogénation est favorisée. Le mécanisme de réaction proposé est une balance entre le passage par un intermédiaire σ -alkyle conduisant préférentiellement au produit d'hydrogénation et un mécanisme concerté dont le résultat est un produit d'isomérisation de position. L'équilibre de cette balance dépend essentiellement de la polarité du réactif utilisé.