S

gen 20004021

N° d'ordre : 2180

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN SCIENCES DES MATERIAUX

par

Fulgencio RUEDA

UNIVERSITÉ DES SC. ET TECHN. LILLE
BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE

"CARACTERISATION ET PROPRIETES SUPERFICIELLES DE LATERITES VENEZUELIENNES SOUMISES A DIFFERENTS TRAITEMENTS"

Soutenue le 11 décembre 1997 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

E. BORDES	**Rapporteur**
J. MENDIALDUA	**Rapporteur**
Y. BARBAUX	**Examinateur**
L. DUHAMEL	**Examinateur**
J.P. BONNELLE	**Examinateur**
L. DOBRZYNSKI	**Examinateur**

A ma chère maman
à Clara Lisbeth
à mes fils

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène, U.R.A C.N.R.S. N° 402, de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, en collaboration avec le laboratoire de Fisica de Superficies de la Universidad de Los Andes Mérida(Venezuela).

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento al Sr. J. P. BONNELLE, Profesor de la Universidad de Ciencias y Tecnologías de Lille, por haberme acogido en su laboratorio y por el honor que me ha hecho al aceptar participar en el jurado de este trabajo.

Agradezco al Sr. G. HECQUETt, actual Director del Laboratorio por haberme acogido durante este último año en su laboratorio.

Agradezco a la Sra. E. BORDES, Profesora de la Universidad de Tecnologías de Compiègne, el interés mostrado por el trabajo al aceptar realizar un informe detallado del mismo.

Agradezco al Sr. J. MENDIALDUA, Profesor de la Universidad de Los Andes de Mérida Venezuela, por el interés mostrado al realizar el informe de este trabajo, así como por la inestimable ayuda, por las discusiones tenidas a lo largo del tiempo que duro este trabajo, por el apoyo moral y científico, y especialmente por la amistad que siempre me ha brindado.

Agradezco muy especialmente a la Srta. Y. BARBAUX, Profesora de la Universidad de Artois, por haber aceptado dirigir este trabajo, por el interés con el cual siguió el desarrollo del mismo, por su constante dedicación, por las numerosas discusiones tenidas a lo largo del tiempo de duración de este trabajo, por sus innumerables enseñanzas, por el apoyo que siempre me ha brindado y por su gran calidad humana.

Quiero expresar mi agradecimiento muy especial a la Sra. L. DUHAMEL, Encargada de Investigación CNRS en la Universidad de Ciencias y Tecnologías de Lille, por haber aceptado examinar este trabajo, por todas las discusiones que durante estos años hemos tenido sobre el mismo, por su colaboración inestimable, por su solidaridad y por la amistad que me ha brindado.

Agradezco al Sr. L. DOBRZYNSKI, Director de Investigación del CNRS en la Universidad de Ciencias y Tecnologías de Lille, el honor que me ha hecho al aceptar examinar este trabajo.

Agradezco a la Sra C. GUELTON por las medidas termogravimétricas, al Sr. J. C. MARCHAL por la ayuda técnica prestada en todo lo relacionado con la electrónica y computación, al Sr. M. CLEMENT por la ayuda prestada en la solución de los problemas mecánicos de los equipos y al Sr. L. GENGEMBRE por su colaboración en la relización y análisis de las medidas XPS.

Agradezco a la Sra. N. BREMARD por el cuidado y dedicación en el procesamiento del texto de este trabajo, así como por la inestimable ayuda que siempre me ha brindado durante mis estadías en el laboratorio.

Agradezco al Sr L. ROSIERS por su ayuda en el trabajo de procesamiento del texto y las imagenes de este trabajo.

Agradezco a la Sra. M.. CHEVALIER por el trabajo de reproducción de esta memoria y por su constante disposición a ayudarme en todo lo relacionado con el fotocopiado de la misma.

Quiero agradecer igualmente a la Sra. L. BURYLO, y al Sr. M. DRACHE, del laboratorio de cristaloquímica de la Universidad de Ciencias y Tecnologías de Lille por la realización de las medidas de difracción de rayos X y por las medidas de análisis térmico diferencial.

Quiero también agradecer de una manera muy especial a las familias MARCHAL, DOBRZYNSKI, BARBAUX, CLEMENT, BREMARD y LEON-RIGOAL por su gran calidad humana, por su solidaridad y por su deseo de que siempre mis cortas estadias en Francia fueran agradables.

Quiero tambien manifestar mi agradecimiento a los compañeros del Laboratorio de Física de Superficies de la Universidad de Los Andes, Mérida Venezuela, por sus consejos, por su apoyo moral y científico, y por el interés y preocupación que siempre manifestaron durante el desarrollo de este trabajo.

En igual forma agradezco a los compañeros del Laboratorio de Catálisis Heterogenea y Homogenea de la Universidad de Ciencias y Tecnologías de Lille que con su amistad y estima han contribuido a que mis estadias en el mismo fueran agradables.

A mi familia mi eterna gratitud.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE. **2**

BIBLIOGRAPHIE 5

CHAPITRE I

PRESENTATION DES ECHANTILLONS CARACTERISATION A L'ETAT NATUREL ET A L'ETAT CALCINE. **7**

1.1 PRESENTATION DES ECHANTILLONS 7

1.2 ANALYSE ELEMENTAIRE DES LATERITES 9

1.3 MESURE DE LA SURFACE SPECIFIQUE 11

1.4 ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE. 12

1.4.1. La diffraction des rayons X (XRD). *12*

1.4.2. ECHANTILLONS LV. *12*

1.4.2.1. Echantillons Naturels 13

1.4.2.2.Echantillons Calcinés 13

1.4.3. ECHANTILLONS ULA *19*

1.5 ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG) 21

1.5.1- Echantillons LV *21*

1.5.2 Echantillons ULA. *23*

1.6 ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (ATD) 24

CONCLUSIONS 28

BIBLIOGRAPHIE: 29

CHAPITRE II SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X (SPX). **31**

2.1 APPLICATIONS 31

2.1.1 ECHANTILLONS TEMOINS *31*

Echantillon SiO_2 31

Echantillon $Al(OH)_3$ 32
Echantillon Al_2O_3 32
Echantillon Fe_2O_3 32
2.1.2 ECHANTILLONS ULA (ces échantillons contenant essentiellement Fe, Si, O)..... 35
2.1.2.1. Problème de l'énergie de référence, effet de charge différentiel 35
2.1.2.2 Exploitation quantitative 44
Echantillon ULA2 44
Echantillon ULA1 46
2.1.2.3 Comparaison des échantillons. 48
Echantillon ULA2(AR) 50
Echantillon ULA1(AR) 51

CHAPITRE III 71

3.1 ETUDE DES INTERACTIONS SURFACE - ATMOSPHERE D'OXYGENE 71
3.1.1 Adsorption de l'oxygène sur les latérites. *71*
3.1.1.1 Potentiel de surface en fonction de la température. 71
3.1.1.1.a Echantillons LVN. 71
3.1.1.1b Echantillons ULA. 73
Echantillon ULA1 73
Echantillon ULA2 75
3.1.1.1c Echantillons calcinés. 77
3.1.2 Nature des espèces oxygène. 78
3.1.3 Cinétiques d'adsorption des espèces oxygène. 79
3.2. ETUDE DES INTERACTIONS SURFACE ATMOSPHERE D'HYDROGENE.. *81*
3.2.1 Echantillons SiO_2 et Al_2O_3. 82
3.2.2 Echantillon Fe_2O_3 83
3.2.3. Echantillon LV 84
3.2.4. Echantillons ULA 86
3.2.4.1. ULA1 86
3.2.4.2. ULA2. 87
CONCLUSION 90
BIBLIOGRAPHIE: 91

CHAPITRE IV **93**

EVOLUTION DES LATERITES EN MILIEU REDUCTEUR **93**

4.2.- REDUCTION DES ECHANTILLONS, ETUDE PAR THERMOGRAVIMETRIE . 94

ET DRX. 94

4.2.1.- Thermogravimétrie sous hydrogène *94*

4.2.1.1 Profil de réduction 95

4.2.1.1a Echantillons LV. 95

4.2.1.1b Echantillons ULA. 96

ULA2 96

ULA1 97

4.2.2. Diffraction de rayons X (DRX) *99*

4.2.2.1 Mesures "in situ" 100

4.2.2.2 Diffraction de rayons-X (DRX) des échantillons LV et ULA 100

4.2.2.2a Echantillons LV 100

LV2. 101

LV3 101

LV4 101

LV5 102

LV6 102

4.4.2.2b Echantillons ULA 102

ULA1 102

4.4.3 Discussion des résultats obtenus. *109*

4.5 HYDROGENATION ET ISOMERISATION DE DIENES 110

4.5.1 Activités catalytiques *110*

4.6 RESERVOIRS D'HYDROGENE 115

4.6.1 Principe *115*

Modélisation 125

CONCLUSION 132

BIBLIOGRAPHIE 133

CONCLUSION GENERALE **135**

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE.

Le Venezuela possède de grandes réserves de latérites, qui sont des produits résiduels dérivés d'une large diversité de roches. Leurs principaux constituants sont le Fe, Ni, Al, Ti, Si, V, Zr, présents sous formes d'oxydes ou d'hydroxydes. Les latérites sont issues de roches, soumises à un lessivage intense, sous l'action des agents atmosphériques, en climat chaud et humide [1]. Pendant ce processus les éléments les plus solubles, alcalins et alcalino-terreux sont éliminés, tandis que certains comme l'aluminium, le fer et d'autres comme Si, Ti, Ni, Cr, Zr, Mn etc., restent dans la roche mère. L'aluminium, le titane, le manganèse, le reste du fer et de la silice demeurent sous forme d'oxydes, d'hydroxydes ou, en ce qui concerne la silice et l'alumine, sous forme de kaolinite. La teneur en silice est toujours plus faible que dans la roche mère et elle dépend de l'intensité du processus de lessivage: la teneur en silice sera d'autant plus faible que le lessivage sera important. Les latérites sont donc des terres qui en fonction des conditions, comme par exemple la température, les pluies, les eaux souterraines, etc., peuvent être enrichies en fer et/ou aluminium. La genèse et l'évolution des sols riches en fer et/ou aluminium a fait l'objet de beaucoup d'études [2,3].

La nature et la composition chimique des latérites dépendent du lieu d'extraction et de la taille des particules. Il y a différentes classes de latérites [4] ; cependant, pour des raisons pratiques, notamment en catalyse, certaines catégories ont été identifiées, telles que: ferralitiques, bauxitiques et nickellifères [5]. Leurs noms ont été donnés en tenant compte de l'élément chimique portant le plus grand intérêt, par exemple l'aluminium dans le cas des bauxites. Dans leur état naturel les latérites se composent d'un ensemble hétérogène de phases minéralogiques. Les constituants chimiques peuvent être présents sous différentes formes cristallines [4-6]; le fer peut se trouver sous la forme hématite (α-Fe_2O_3) et/ou goethite (α-FeOOH), cette dernière étant la forme cristalline la plus répandue pour le fer dans ces matériaux. L'aluminium peut se trouver sous la forme gibbsite (α-$Al(OH)_3$) [5-7] et/ou boehmite (γ -AlO(OH)) et/ou diaspore (α-AlO(OH)). La silice peut être présente sous forme de gel ou cristallisée en quartz. Le titane se trouve généralement sous forme d'oxyde TiO_2 en phase anatase et/ou rutile.

H. Schorin [8] (1979) en utilisant la technique de fluorescence RX (XRF) détermina les composants principaux présents dans les latérites comme Fe_2O_3, Al_2O_3, SiO_2, et TiO_2. J. J.

LaBreque et H. Schorin [9,10] effectuèrent des études dans plusieurs laboratoires de préparation et de certification des matériaux latéritiques en employant des techniques de XRF, analyses chimiques par voie humide, absorption atomique et diffraction RX. Les phases minéralogiques déterminées par DRX ont été: la gibbsite, l'hématite et la goethite, tandis que par les autres techniques employées on détermina que les constituants principaux sont Al_2O_3, Fe_2O_3, SiO_2, TiO_2. Pour ces constituants, les auteurs proposent des valeurs moyennes pour les concentrations dans les latérites type, en se basant sur les résultats obtenus dans les différents laboratoires participant à cette étude. Yunes et coll. [7] ont employé la technique DRX pour montrer que les différents échantillons latéritiques étudiés étaient essentiellement composés de gibbsite, goethite, hématite, quartz, ilmenite et dioxyde de titane sous forme anatase et rutile.

D'autre part Mahesh C. J. et coll. [11] en utilisant le processus de lessivage à haute pression avec l'acide sulfurique (AMAX) ont extrait le nickel et le cobalt présents dans des échantillons de limonite, de haute concentration en fer, et garnierite, de haute concentration en magnesium. H. Schorin [12] par la technique XRF et la méthode d'ajout d'un étalon interne, détermina quantitativement la présence d'éléments tels que Ga, Zn, Cu, Ni, Mn, Cr, Fe, Al, Ti, et Si.

Jusqu'à présent, à notre connaissance, il n'existe aucun travail concernant l'étude de ces matériaux par des techniques d'analyse de surface. Une étude détaillée de la surface des latérites est nécessaire afin de connaître la nature chimique et la composition élémentaire superficielles de chacune des différentes phases présentes. Ce renseignement permettra de mieux comprendre les mécanismes des réactions catalytiques dans lesquelles elles participent. Pendant longtemps les latérites bauxitiques ont constitué la matière première pour la production d'aluminium, ainsi que de différents composés et alliages d'aluminium. Les latérites ferrugineuses et nickeliféres ont fait l'objet d'études de plusieurs chercheurs [5,6], elles pourraient être utilisées comme abrasifs, supports de catalyseurs et/ou catalyseurs dans l'industrie pétrolière.

Au Venezuela on trouve les latérites en quantités importantes, dans différents gisements éparpillés dans tout le pays; ces matériaux naturels ont éveillé l'intérêt par leur possibilité d'application en catalyse. On peut prédire cette possibilité à partir de leur composition minéralogique, en effet les oxydes présents ont une activité catalytique reconnue grâce à leurs propriétés acido-basiques superficielles. Une autre raison pour considérer les

latérites comme catalyseurs potentiels est la présence de quelques éléments chimiques, tel que le fer, qui a un certain degré d'activité en HDS [13,14]. Leur faible coût et l'abondance des gisements, ont fait que plusieurs chercheurs [15-18] ont mené des études d'utilisation des latérites comme catalyseurs d'hydrocraking et d'hydrodémétalation avec beaucoup de succès. Loaiza et coll [19] ont utilisé les latérites, dans la réaction catalytique Fischer-Tropsch, conversion $CO + H_2$ pour l'obtention d'hydrocarbures liquides.

Il est donc évident qu'il est nécessaire de réaliser une bonne caractérisation, la détermination de la composition et l'amélioration des propriétés de ces matériaux, afin de mieux comprendre leur comportement sous les différents traitements auxquels ils sont soumis, ce qui permettra de déceler des voies possibles pour leur utilisation ultérieure et leur application technologique.

Dans notre travail nous avons étudié plusieurs échantillons extraits de trois régions du Venezuela: Los Pijiguaos- Estado Bolívar, Corozal-Estado Guárico, Mérida-Estado Mérida.

La caractérisation de ces échantillons aussi bien dans leur état naturel (AR), que soumis à différents traitements, tels que: thermiques, décapage, oxydation, etc., est présentée dans ce travail, en effet ces traitements peuvent modifier la structure cristalline, la stoechiométrie, la composition chimique, la réactivité, etc. de ces échantillons. Il est bien connu, que généralement les traitements thermiques peuvent agir sur l'aire superficielle et la taille des pores.

La diffraction de rayons X, par la méthode des poudres, l'analyse thermogravimétrique (ATG), l'analyse thermique différentielle (ATD), la thermogravimétrie en réduction et l'analyse élémentaire ont été utilisées pour la caractérisation de la composition élémentaire et minéralogique. L'aspect le plus important a été la caractérisation de la surface, et pour cela nous avons effectué, des mesures d'aire spécifique, par la méthode BET, l'étude de la composition de surface par la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (SPX), et des mesures du potentiel de surface par la méthode de Kelvin.

La caractérisation massique des échantillons fait l'objet du premier chapitre, le second traite de l'analyse par SPX de latérites dans leur état naturel ou ayant subi différents traitements. Nous présentons ensuite l'étude par mesure du potentiel de surface, en régime dynamique, à température variable et sous différentes atmosphères : oxydante ou réductrice. Quelques performances catalytiques en hydrogénation de diènes des latérites sont présentées dans le dernier chapitre, qui reprend la discussion de l'ensemble des résultats obtenus.

BIBLIOGRAPHIE

1.- Gastuche, M. C., Revue des Questions Scientifiques., Vol XX (1959) 64.

2.- Stephen A. Norton., Econ. Geology, 68 (1973) 353.

3.- Ulrich, P., Econ. Geology, 66 (1971) 1070.

4.- Maignien, R., Compte rendu de recherches sur les latérites, Unesco, Paris, 1966.

5.- Ramirez de Agudelo, M. M., Arias, B., García, J. J. and Martinez, N. P., Rev. Tec. INTEVEP (Venezuelan Institute of tecnology for Petroleum Research) 10 (1990) 81.

6.- Bolsaitis, P. and Nagata, K., Proceedinng of the XIII th. International conference on mineral processing, Warsaw (1979).

7. - Yunes, S., Herbillon, A., Grange, P. and Delmon, B., Bull. Soc. Chim. Belg., 97 (1988) 831.

8.- Schorin, H., Appl. Spectrosc., 33 (1979) 634.

9.- Schorin, H. and LaBreque J. J., Geostandard Newsletter, 7 (1983) 233.

10.- La Breque, J. J. and Schorin, H., Fresenius J. Anal. Chem., 342 (1992) 299.

11.- Mahesh, C. J., Meyer G. A. and Wicker, G. R., J. Metals, November, (1981) 48.

12.- Schorin, H., Adv. X-ray, 25 (1982) 127.

13.- Topsoe, H., Clausen, H., Candia, B. S., Wivel, R. and Morup, S., J. Catal., 68 (1981) 433.

14.- Candia, B. S., Clausen, H. and Topsoe, H., J. Catal. 77 (1982) 564.

15.- Kum, H., García, J. J., Morales, A., Caprioli, L., Galiasso, R. and Salazar, A., Rev Tech. INTEVEP, 5 (1985) 17.

16.- García, J. J., Galiasso, R. E., Ramirez de Agudelo, M. M., Rivas, L. and Hurtado, J., U.S. patent N° 4701-435, (1987).

17.- Yunes, S., Herbillon, A., Grange, P. and Delmon, B., Bull. Soc. Chim. Belg. 97 (1988) 841.

18.- Larrauri, J. M., Arias, C. B. and Galiasso, R. E., U.S. patent N° 4,465,784 Aug. 14 (1984).

19 .- Loaiza, A.and Orozco J., Rev. Ven. Catal., 3 (1989) 47.

CHAPITRE I
PRESENTATION DES ECHANTILLONS
CARACTERISATION A L'ETAT NATUREL
ET A L'ETAT CALCINE

CHAPITRE I

PRESENTATION DES ECHANTILLONS

CARACTERISATION A L'ETAT NATUREL ET A L'ETAT CALCINE.

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de l'analyse élémentaire, l'analyse thermogravimetrique (TGA), l'analyse thermique différentielle (ATD), et l'analyse par diffraction de rayons-X (DRX). Ceci nous permettra de faire une caractérisation en volume des laterites vénézuéliennes. Les échantillons ont été analysés, à l'état naturel (AR), et après les avoir soumis à différents types de traitement.

1.1 PRESENTATION DES ECHANTILLONS

La nature et la composition élémentaire des latérites dépend du lieu d'extraction. Pour notre travail nous avons choisi un ensemble de latérites vénézuéliennes (LV), qui ont été extraites de trois régions différentes du Venezuela et que nous présentons dans le tableau 1.1; Tous les solides ont été broyés et tamisés pour obtenir des tailles de grains inférieures à 150 microns. Sur la figure 1.1 sont montrées, sur la carte du Venezuela, les régions d'extractions.

Les noms que nous avons choisi apparaissent dans le tableau 1.1. Pour les échantillons ULA, nous avons appelé ULA2 l'échantillon à l'état naturel; ULA1 lorsque celui-ci a été préalablement réduit sous hydrogène et utilisé pendant trois mois dans la réaction de Fischer-Tropsch.

Tableau 1.1.- Origine des échantillons étudiés.

Echantillons	Localité	Etat
LV1	Serranía de los Guaicas	Bolívar
LV2	Serranía de los Pijiguaos I	Bolívar
LV3	Serranía de Los Pijiguaos II	Bolívar
LV4	Upata	Bolívar
LV5	El Corozal	Guárico
LV6	Serrania de Los Pijiguaos	Bolívar
ULA	Jají	Mérida

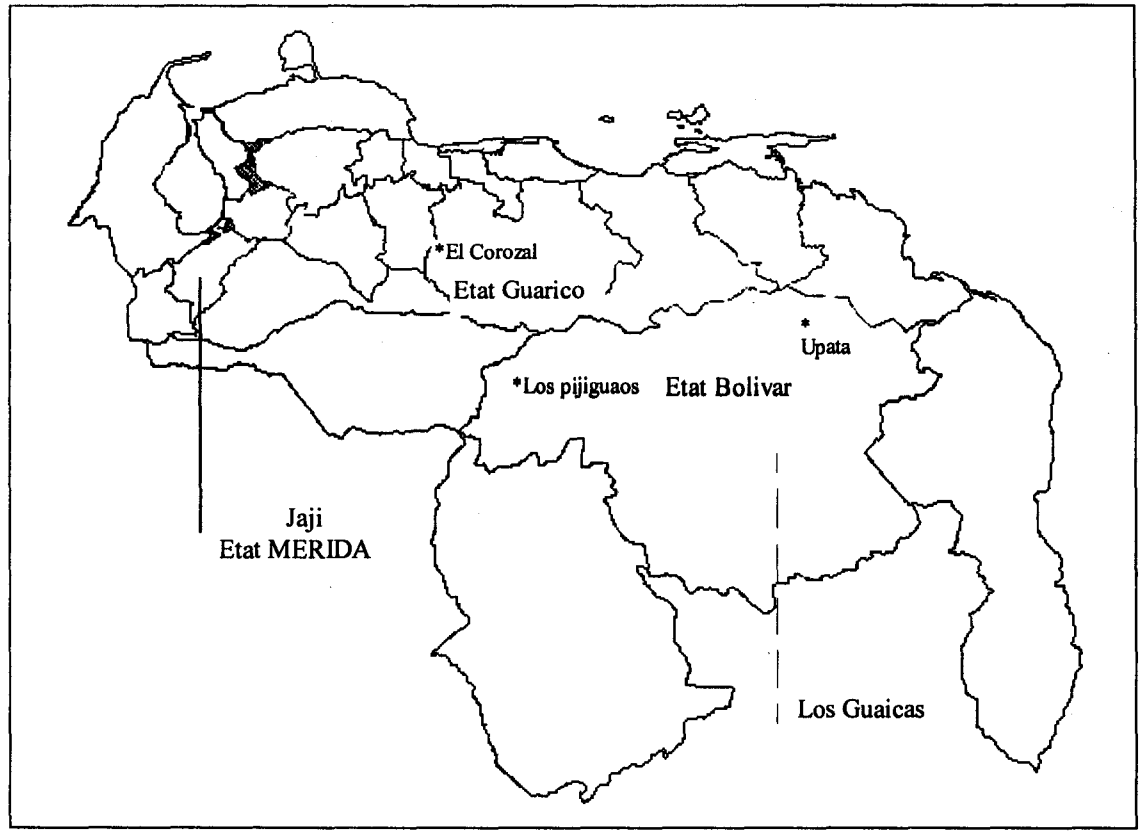


Figure 1.1.- Carte du Venezuela permettant de visualiser les différentes régions d'extraction des échantillons.

1.2 ANALYSE ELEMENTAIRE DES LATERITES

La teneur pour les différents éléments présents dans les solides a été déterminée par absorption atomique au service central d'analyse du CNRS à Vernaison et les résultats sont présentés dans le tableau 1.2

Tableau 1.2.- Analyse élémentaire des solides étudiés

Echant.	Fe %poids	Al %poids	Si %poids	Ti %poids	Ca %poids	Mg %poids	K %poids	Na %poids
LV1	20.20	15.20	7.70	0.40	0.10	0,0029	0.02	0.07
LV2	20.25	12.65	11.0	0.75	0.05	0.03	0,003	0.06
LV3	18.90	17.50	7.40	1.45	0.03	0,003	0,003	0.05
LV4	13.30	26.70	0.60	0.50	0.07	0,0025	0,0025	0.04
LV5	29.90	6.35	13.75	0.20	0.05	0.01	0.02	0.07
LV6	9.25	25.90	3.65	0.85	0.02	0,0025	0,0025	0.05
ULA2	39.25	0.20	8.95	0.05	0.04	----	0.06	----
ULA1	62.55	0.40	14.20	0.10	0.05	----	0.01	----

Comme nous pouvons l'observer, les latérites étant des produits naturels montrent une composition complexe. On trouve dans nos laterites de façon majoritaire les éléments Fe, Al, Si et Ti et compte tenu des résultats de l'analyse élémentaire on pourrait avancer une formulation chimique de ces minerais naturels du type

$$Fe_aAl_bSi_cTi_dCa_eNa_fO_g.$$

Dans le tableau 1.3 nous présentons la stoechiométrie, la composition élémentaire en % atomiques et les fractions atomiques de Fe et Si dans les solides. Nous pouvons classer les échantillons dans l'ordre des fractions atomiques du fer décroissantes:

ULA1 ~ ULA2> LV5> LV1> LV2> LV3> LV4> LV6.

Tableau 1.3.- Fractions atomiques des éléments et répartition de Fe et Si pour les échantillons LV et ULA.

Echant.	Formule	Composition							Fraction atomique	
		Fe	Al	Si	Ti	Ca	Na	O	$\frac{Fe}{(Al + Si)}$	$\frac{Si}{(Al + Si)}$
LV1	$Fe_{0,63}Al_1Si_{0,48}Ti_{0,01}Ca_{0,04}Na_{0,005}O_{6,17}$	0,076	0,12	0,058	0,002	0,0053	0,0006	0,74	0,43	0,33
LV2	$Fe_{0,77}Al_1Si_{0,83}Ti_{0,03}Ca_{0,003}Na_{0,006}O_{7,34}$	0,077	0,10	0,083	0,003	0,0003	0,0006	0,74	0,42	0,45
LV3	$Fe_{0,52}Al_1Si_{0,40}Ti_{0,05}Ca_{0,001}Na_{0,003}O_{5,26}$	0,072	0,14	0,06	0,006	0,0002	0,0005	0,73	0,37	0,29
LV4	$Fe_{0,25}Al_1Si_{0,02}Ti_{0,01}Ca_{0,002}Na_{0,002}O_{3,7}$	0,049	0,20	0,004	0,002	0,0004	0,0003	0,74	0,23	0,02
LV5	$Fe_{2,28}Al_1Si_{2,08}Ti_{0,02}Ca_{0,004}Na_{0,001}O_{13,19}$	0,12	0,05	0,11	0,001	0,0003	0,0007	0,67	0,74	0,68
LV6	$Fe_{0,17}Al_1Si_{0,13}Ti_{0,32}Ca_{0,0005}Na_{0,003}O_{3,93}$	0,033	0,19	0,026	0,004	0,0001	0,0004	0,75	0,15	0,12
ULA2	$Fe_{2,19}Al_{0,02}Si_1Ti_{0,003}Ca_{0,003}O_{10,07}$	0,23	0,003	0,105	0,0002	0,0002	----	0,66	2,15	0,98
ULA1	$Fe_{2,20}Al_{0,03}Si_1Ti_{0,004}Ca_{0,002}O_{2,80}$	0,29	0,003	0,13	0,0008	0,0005	----	0,58	2,14	0,98

1.3 MESURE DE LA SURFACE SPECIFIQUE

L'adsorption physique d'un gaz est la méthode la plus couramment utilisée pour déterminer la surface d'un solide ; la méthode BET permet de calculer son aire spécifique exprimée en m^2/g..

Les surfaces spécifiques des solides à l'état naturel et à l'état calciné ont été déterminées dans notre laboratoire à l'aide d'un appareil Quanta-sorb Junior. Dans le tableau 1.4 nous avons reproduit les résultats obtenus pour les échantillons LV et ULA à l'état naturel et à l'état calciné.

Le classement des échantillons LV avant calcination selon leurs aires spécifiques croissantes est:

LV6 < LV4 <LV5< LV3< LV1< LV2.

Tableau 1.4.- Aires spécifiques (m^2/g) pour les échantillons LV et ULA.

ECHANTILLON	ETAT		
	Naturel AS (m^2/g)	Calciné AS (m^2/g)	Après test AS (m^2/g)
LV1	33,6	-----	----
LV2	44,4	89,2	----
LV3	27,5	162,8	----
LV4	12,6	210,0	----
LV5	24,8	64,3	----
LV6	9,5	193,0	----
ULA2	0,6	-----	----
ULA1	----	----	16,3

Après calcination à 550°C sous oxygène pendant 4h, le classement par rapport à l'aire spécifique devient,

LV4> LV6> LV3> LV1> LV2> LV5.

On observe que la calcination des échantillons produit une augmentation d'aire spécifique. Les échantillons LV4 et LV6, qui n'ont pas de silicium montrent l'augmentation la plus grande ; par contre, l'échantillon LV5 qui possède la plus petite quantité d'aluminium est celui qui parmi les échantillons calcinés présente la plus faible aire spécifique

1.4 ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE.

L'étude par diffraction de rayons X d'échantillons latéritiques a été l'objet de plusieurs travaux : H. Chorin et J.J. LaBrecque [1, 2, 3] et S. Yunes et Coll. [4] montrent que pour des latérites étalons, les principales phases présentes sont la gibsite $Al(OH)_3$, l'hématite Fe_2O_3 et la goethite FeO(OH) ; d'autres auteurs E. Mendelovici et Coll. [5] ont montré que les latérites Vénézuéliennes étaient constituées de goethite, gibsite, kaolinite et quartz.

1.4.1. La diffraction des rayons X (XRD).

L'analyse par diffraction des rayons X a été réalisée au laboratoire de cristallochimie et physico-chimie du solide de Lille URA CNRS N°452 (ENSCL).

L'appareillage utilisé est un diffractomètre SIEMENS D500, équipé d'une anticathode de cuivre et d'un monochromateur secondaire, dont la tension est ajustée à 50kV (35mA de courant).

Nous avons effectué des mesures sous air à l'ambiante , l'échantillon a été disposé sur la partie dépolie d'une plaque de verre placée sur un porte échantillon tournant afin d'éviter d'éventuelles orientations θ préférentielles. Le faisceau de rayons X, émis par une source fixe, atteint l'échantillon mobile autour de son axe support. Par réflexion , le faisceau diffracté est détecté par un compteur à scintillation. A un angle θ de diffraction correspond un déplacement 2θ du compteur sur le cercle du diffractomètre. Les enregistrement sont effectués avec un pas de mesure de 0,02°, un domaine en 2 θ allant de 15 à 80° et un temps d'intégration choisi généralement égal à 15 secondes, ces conditions permettent d'améliorer sensiblement le rapport signal sur bruit.

1.4.2. Echantillons LV

Dans le tableau 1.5a, nous présentons les différentes phases mises en évidence dans les échantillons LV.

1.4.2.1. Echantillons Naturels

Sur la figure 1.2 nous sont présentés les diagrammes de diffraction de rayons X pour les échantillons naturels.

On a trouvé dans tous les échantillons la phase quartz, nous avons aussi trouvé la phase gibsite sauf pour l'échantillons LV5. La phase Kaolinite ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) est présente dans les échantillons LV1, LV2, LV3 et LV5. La phase goethite pour les échantillons LV1, LV2 et LV6. Les diffractogrammes montrent que la phase quartz est bien cristallisée et que la phase gibbsite est plus ou mois bien cristallisée.

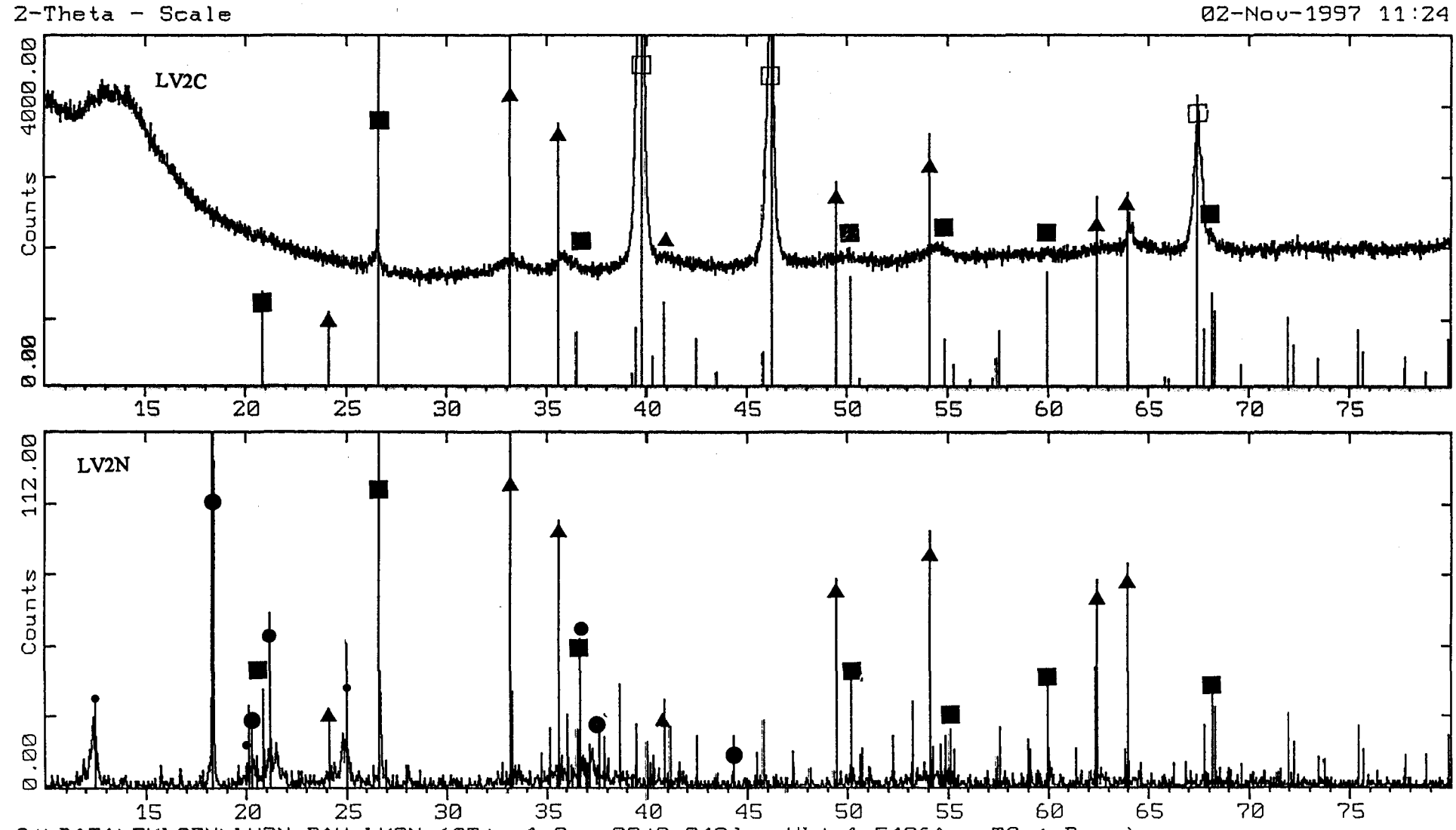
1.4.2.2.Echantillons Calcinés

La figure 1.3 montre les spectres de diffraction de rayons X pour les échantillons après calcination.

On constate que lors de la calcination des échantillons, la déshydratation de la gibsite donne une phase d'aluminium amorphe. D'autre part la goethite (FeO(OH)) donne lieu à l'hématite (Fe_2O_3). Le quartz est inchangé . Pour tous les échantillons LV nous avons trouvé qu'après calcination seulement deux phases cristallines sont présentes: le quartz et l'hématite.

Tableau 1.5a.- Phases cristallines trouvées dans les échantillons LV, à l'état naturel et après calcination.

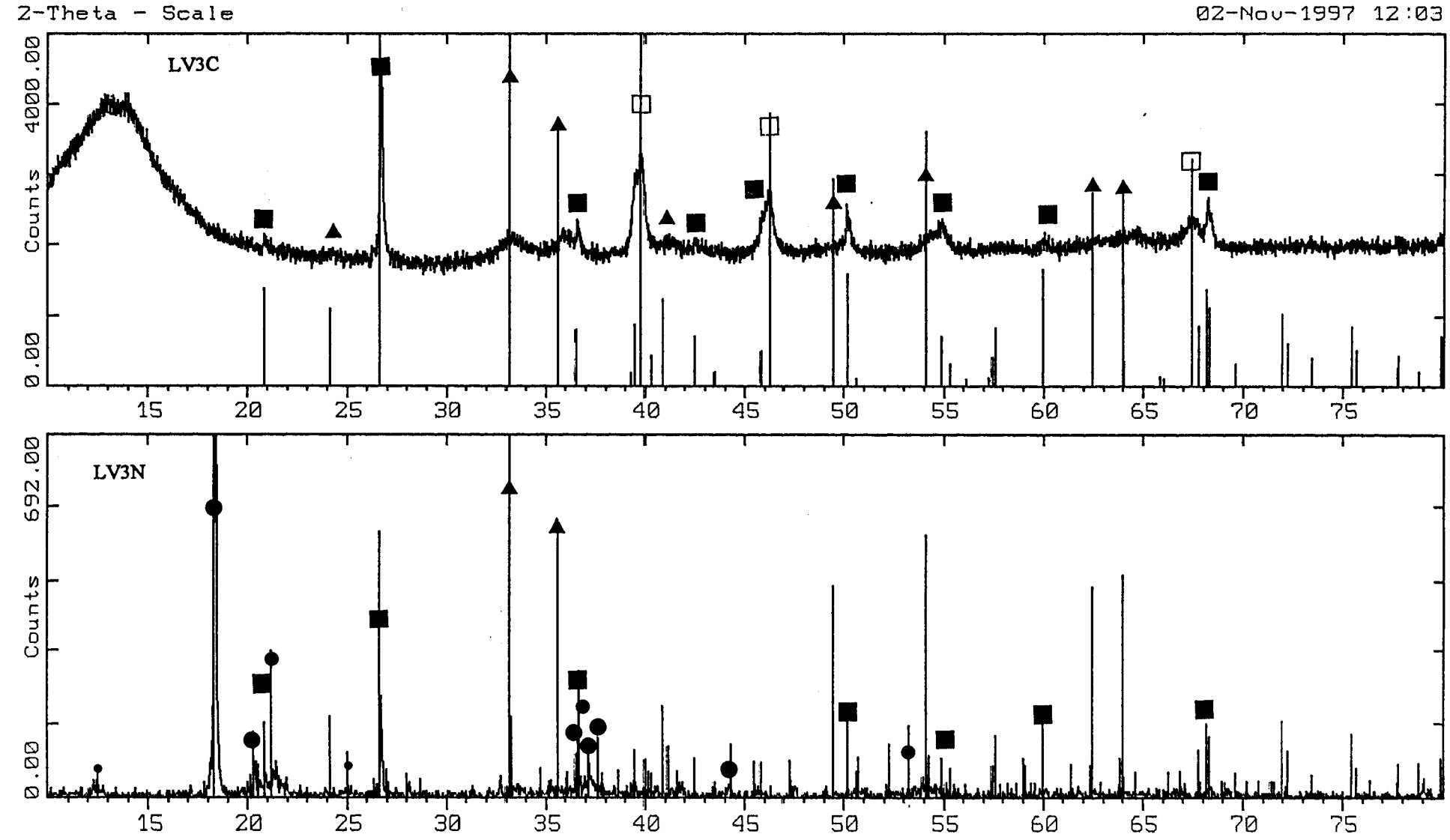
	NATUREL	CALCINE
LV1	$Al(OH)_3$ (Gibsite) FeOOH (Goethite) SiO_2 (α-Quartz) $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ (Kaolinite)	SiO_2 (α-Quartz) Fe_2O_3 (Hématite)
LV2	$Al(OH)_3$ (Gibsite) α-SiO2 (α-Quartz) $Al_2Si_2O_5(OH)_4$(Kaolinite)	SiO_2 (α-Quartz) Fe_2O_3 (Hématite)
LV3	Al(OH)3 (Gibsite) α-SiO_2 (α-Quartz) $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ (Kaolinite)	SiO_2 (α-Quartz) Fe_2O_3 (Hématite)
LV4	$Al(OH)_3$ (Gibsite) Fe_2O_3 (Hematite)	SiO_2 (α-Quartz) Fe_2O_3 (Hématite)
LV5	SiO_2 (α-Quartz) FeO(OH) (Goethite) $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ (Kaolinite)	SiO_2 (α-Quartz) Fe_2O_3 (Hématite)
LV6	$Al(OH)_3$ (Gibsite) α-SiO_2 (α-Quartz) FeO(OH) (Goethite)	SiO_2 (α-Quartz) Fe_2O_3 (Hématite)



C:\DATA\FULGEN\LV2N.RAW LV2N (CT: 1.0s, SS:0.040dg, WL: 1.5406Ao, TC : Room)
C:\DATA\FULGEN\LV2CRH.RAW LV2CRH (CT: 12.0s, SS:0.015dg, WL: 1.5406Ao, TC : 27.)

▲33-0664 * Fe2O3 Hematite, syn (WL: 1.5406Ao)
▲33-0664 * Fe2O3 Hematite, syn (WL: 1.5406Ao)
□ 4-0802 * Pt Platinum, syn (WL: 1.5406Ao)
● 7-0324 D Al(OH)3 Gibbsite (WL: 1.5406Ao)
■ 5-0490 D SiO2 -Quartz, low (WL: 1.5406Ao)
■ 5-0490 D SiO2 -Quartz, low (WL: 1.5406Ao)
●29-0713 I FeO(OH) Goethite (WL: 1.5406Ao)
•29-1488 Al2Si2O5(OH)4 Kaolinite-1Md (WL: 1.5406Ao)

Figure 1.2a.- Spectres de diffraction des rayons X pour les échantillons LV2 à l'état naturel et calciné



C:\DATA\FULGEN\LV3N.RAW LV3N (CT: 1.0s, SS:0.040dg, WL: 1.5406Ao, TC : Room)
C:\DATA\FULGEN\LV3CRH.RAW LV3CRH (CT: 12.0s, SS:0.015dg, WL: 1.5406Ao, TC : 27.)
▲33-0664 * Fe2O3 Hematite, syn (WL: 1.5406Ao)
▲33-0664 * Fe2O3 Hematite, syn (WL: 1.5406Ao)
□ 4-0802 * Pt Platinum, syn (WL: 1.5406Ao)
●7-0324 D Al(OH)3 Gibbsite (WL: 1.5406Ao)
■5-0490 D SiO2 -Quartz, low (WL: 1.5406Ao)
■5-0490 D SiO2 -Quartz, low (WL: 1.5406Ao)
•29-1488 Al2Si2O5(OH)4 Kaolinite-1Md (WL: 1.5406Ao)
●29-0713 I FeO(OH) Goethite (WL: 1.5406Ao)

Figure 1.2b - Spectres de diffraction des rayons X pour l'échantillon LV3 à l'état naturel et calciné.

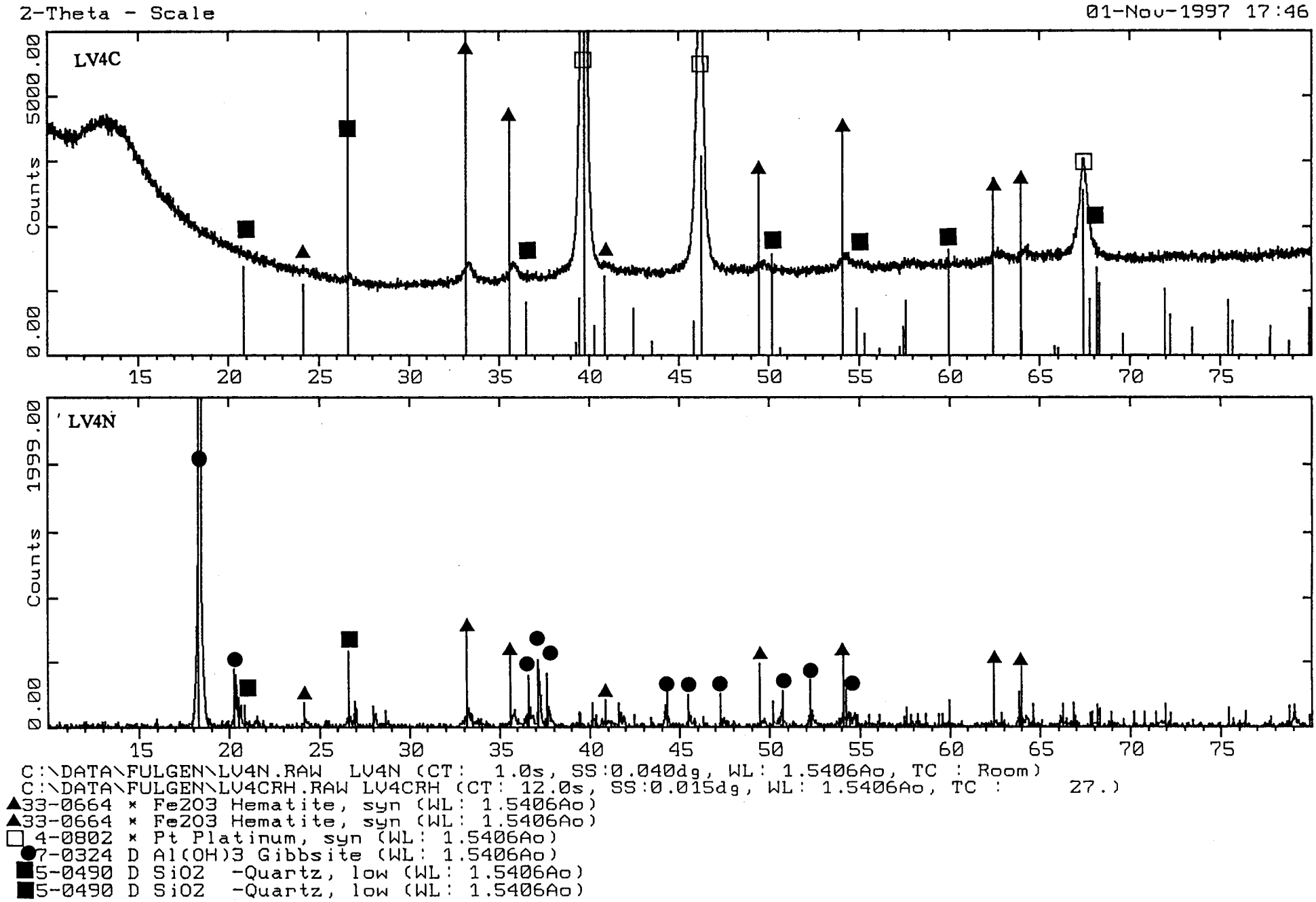


Figure 1.2c.- Spectres de diffraction des rayons X pour les échantillons LV4 à l'état naturel et calciné.

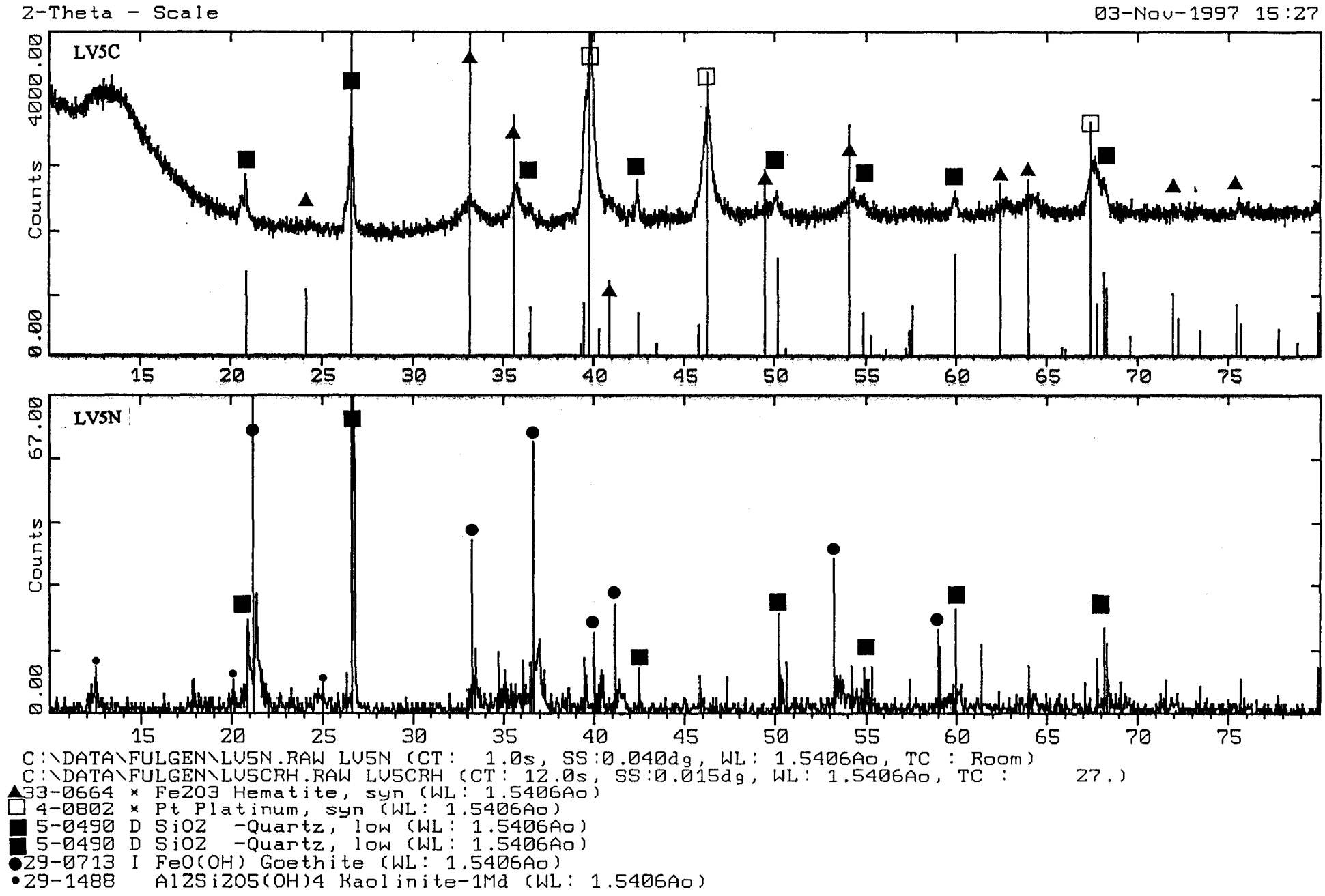


Figure 1.2d.- Spectres de diffraction des rayons X pour les échantillons LV5 à l'état naturel et calciné.

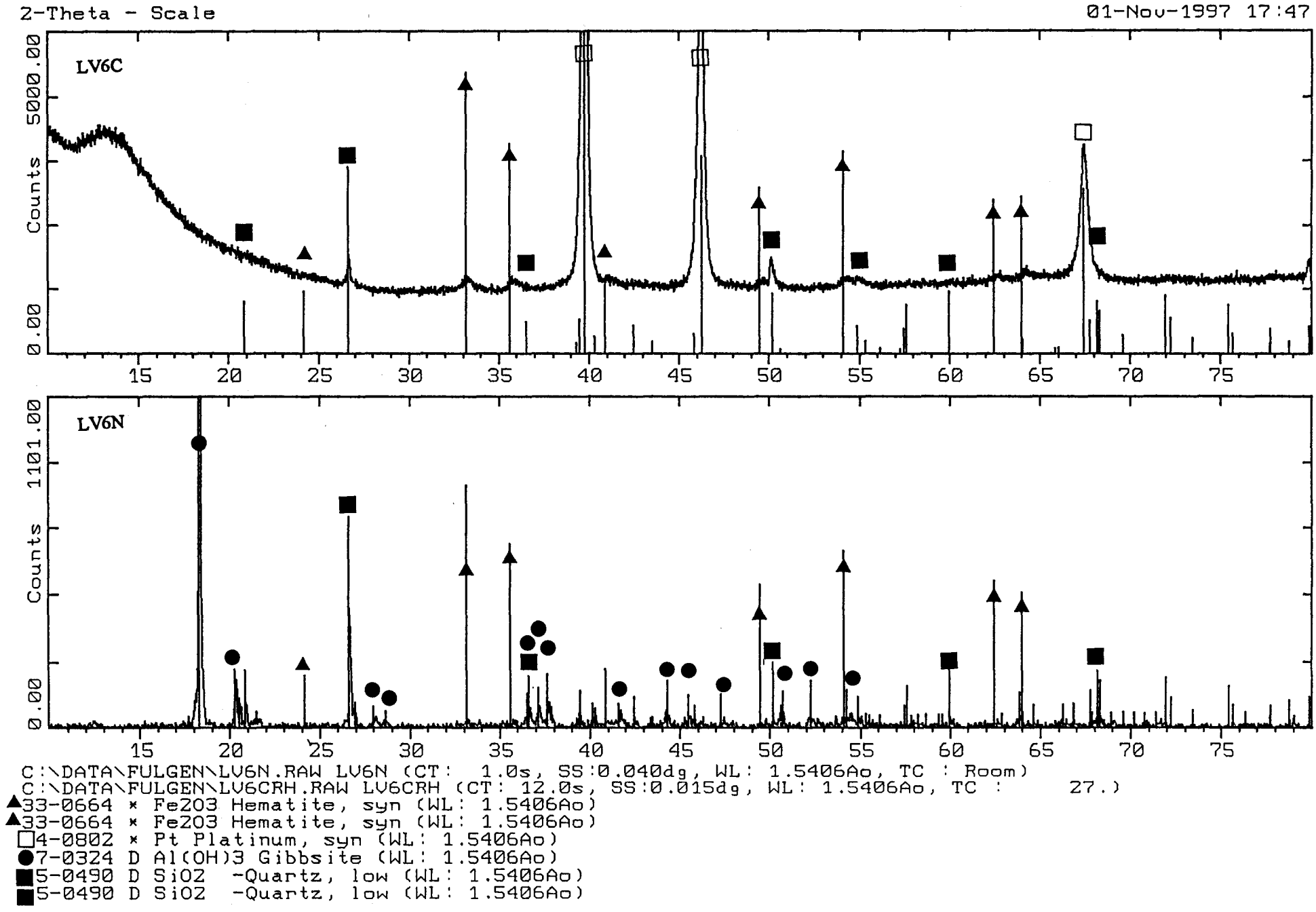


Figure 1.2e.- Spectres de diffraction de rayons X pour les échantillons LV6 naturel et calciné.

1.4.3. Echantillons ULA

La figure 1.4 montre les spectres de diffraction de rayons X pour les échantillons ULA. Dans le tableau 1.5b sont présentées les phases cristallines que nous avons trouvées. Le quartz est présent dans les deux échantillons, la phase hématite est présente dans l'échantillon ULA2, alors que l'échantillon ULA1 présente les phases magnétite et α-fer .

Tableau 1.5b.- Phases cristallines trouvées dans les échantillons ULA.

	ECHANTILLON	
	ULA2	ULA1
PHASES	Fe_2O_3 (Hematite) SiO_2 (Quartz)	Fe_3O_4 (Magnétite) SiO2 (Quartz) Fe (α-Fer)

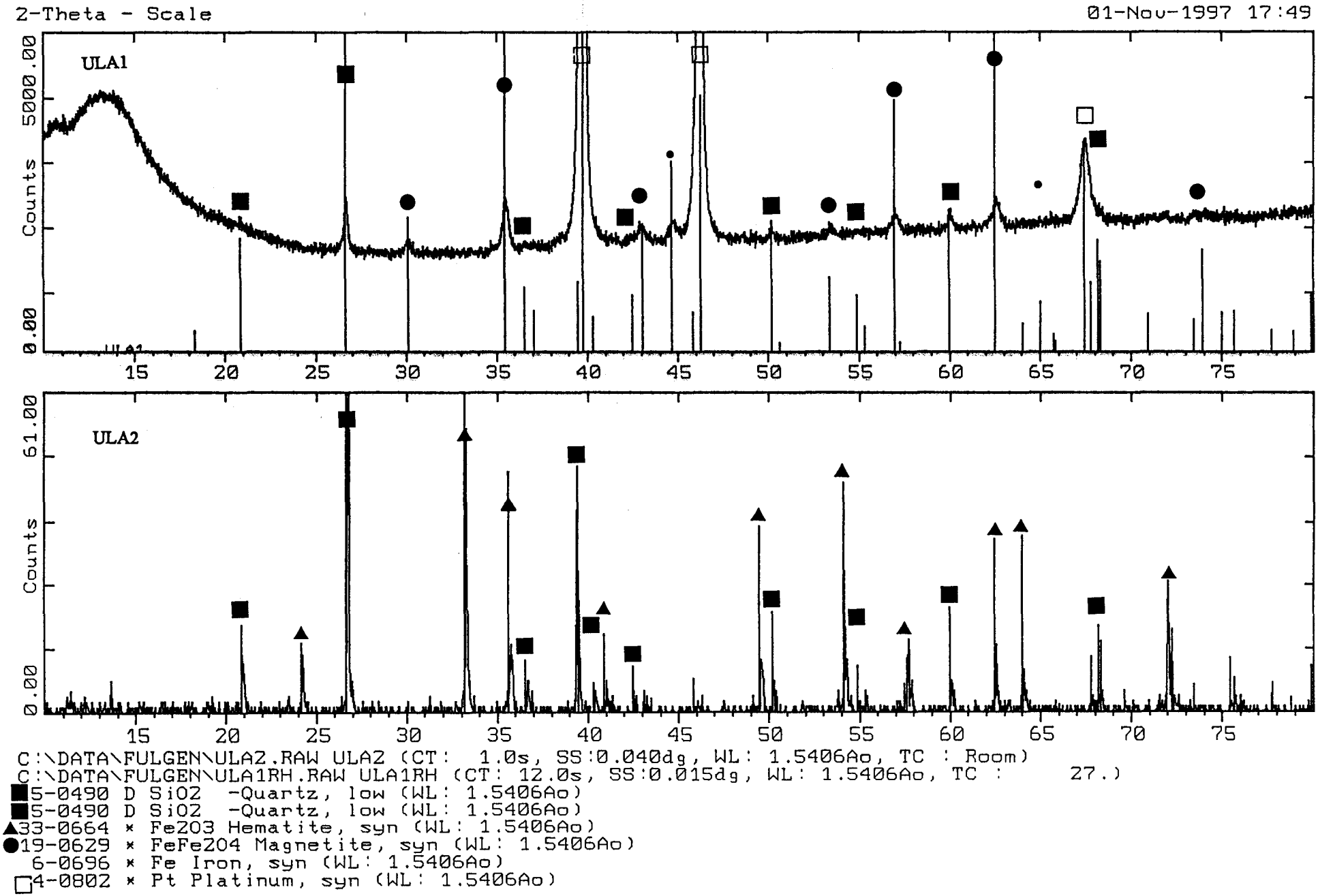


Figure 1.4.- Spectre de diffraction de rayons X pour les échantillons ULA1 et ULA2.

1.5 ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG).

Les mesures thermogravimetriques ont été réalisées avec une micro-balance Sartorius, sous flux d'un mélange oxygène-hélium ; l'hélium ayant été employé comme gaz vecteur. La procédure et l'appareillage sont décrits dans l'annexe.

En calcination, le mélange de gaz est constitué de 5% d'oxygène dans l'hélium. Le débit total étant de 5l/h. La vitesse de montée en température choisie est de 100°C/h.

1.5.1- Echantillons LV

Les résultats obtenus pour les différents échantillons sont présentés sur la fig. 1.5. Dans le tableau 1.6 nous montrons les régions dans lesquelles on peut observer une variation de la pente pour la perte de poids. Les échantillons LV4 et LV6 montrent la plus grande perte de poids, environ 27%, dans l'intervalle 200°C à 600°C.

Pendant ce traitement thermique on observe que toutes les courbes possèdent un même profil. Elles sont enregistrées à partir de la température ambiante. Les courbes de la perte de masse peuvent être découpée en trois zones, l'étendue respective de ces zones est la même pour tous les échantillons latériques. Jusqu'à 200°C (première zone) les latérites perdent de l'eau d'hydratation superficielle, sans montrer de changement significatif de poids. Dans la deuxième zone les échantillons présentent autour de 250°C une importante perte de masse, LV4 et LV6 étant celles qui montrent la plus grande, cette perte de masse est liée à une transition de phases par passage des phases hydroxylées à des phases oxydes ; elle est due à la transformation de gibsite à χ–alumine. La troisième région de la courbe est un pseudo-palier; puis entre 400°C et 500°C on observe une nouvelle perte de poids qui peut être attribuée à la transformation de la boehmite en γ-alumine [6].

Afin de vérifier les interprétations des résultats de pertes de masse, nous avons calculé les variations de masses théoriques pour tous les échantillons et les valeurs obtenues sont comparées aux valeurs des pertes de masses expérimentales relevées pour la gamme de température étudiée.

Pour les latérites naturelles la composition de départ envisagée est basée sur les résultats obtenus. Ainsi, les échantillons LV naturels sont assimilés à un mélange de phases : $Al(OH)_3$, SiO_2 et FeO(OH), ce qui permet de calculer la perte de masse théorique, sachant que la calcination conduit à l'obtention des phases oxydes.

Il est important de remarquer que cette hypothèse de calcul est tout à fait cohérente étant donné que la somme de ces phases prises en compte nous donne des valeurs comprises entre 92 et 98% selon les échantillons.

On observe que les hypothèses de composition initiale, que nous avons envisagées, mènent à des valeurs théoriques de perte de masse qui collent bien avec les résultats expérimentaux. Le tableau 1.7 rassemble les valeurs théoriques et expérimentales pour les latérites LV.

Tableau 1.6.- Régions où l'on observe une rupture de pente dans les ATG pour les échantillons LV.

Echant.	Intervalle I		Intervalle II	
	T_i °C	T_f °C	T_i °C	T_f °C
LV1	191	290	385	434
LV2	192	290	386	434
LV3	190	290	384	434
LV4	192	288	---	---
LV5	190	288	336	434
LV6	200	300	400	450

Tableau 1. 7.- Pourcentages de pertes de masse expérimentale et théorique des latérites LV.

Echantillon	% de perte de masse expérimentale	% de perte de masse théorique	Hypothèse de composition initiale
LV1	18,1	18,4	$Al(OH)_3$, SiO_2, FeOOH et $Al_2Si_2O_5(OH)_4$
LV2	14,9	15,9	$Al(OH)_3$, SiO_2, FeOOH et $Al_2Si_2O_5(OH)_4$
LV3	20,1	20,5	$Al(OH)_3$, SiO_2, FeOOH et $Al_2Si_2O_5(OH)_4$
LV4	27.4	26,7	$Al(OH)_3$ et Fe_2O_3
LV5	11,9	11,2	FeOOH, SiO_2 $Al(OH)_3$ et $Al_2Si_2O_5(OH)_4$
LV6	27,2	27,9	$Al(OH)_3$, SiO_2 et FeOOH

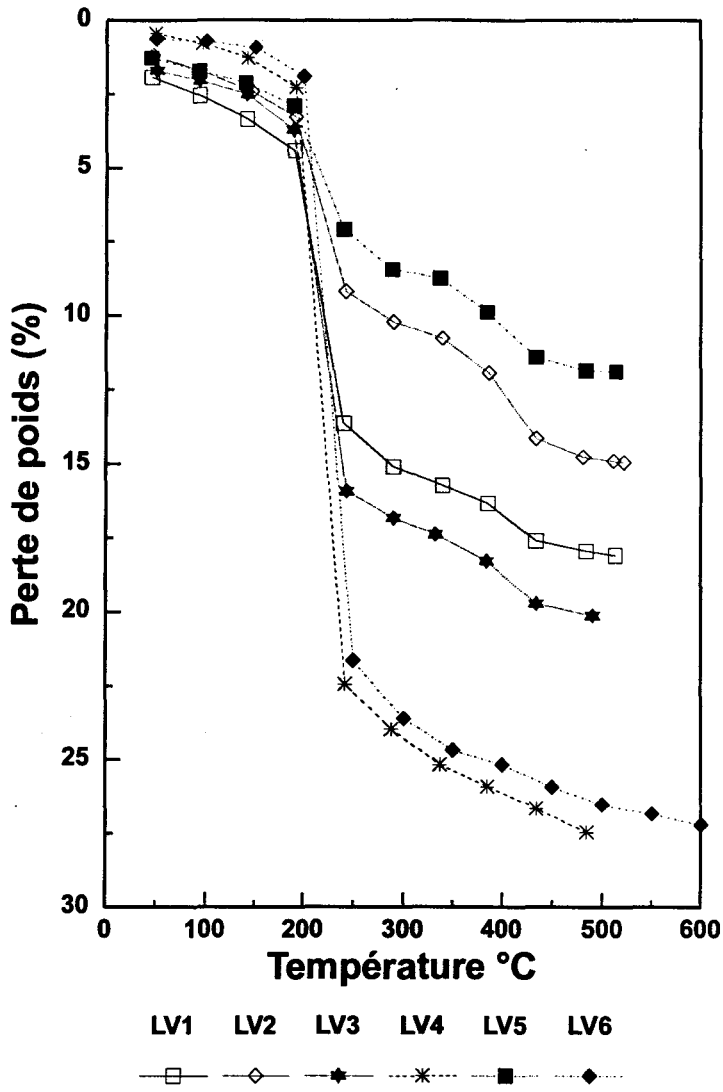


Figure 1.5.- Analyse thermogravimétrique sous He + O_2 des échantillons LV.

1.5.2 Echantillons ULA.

Sur la figure 1.6 sont présentés les résultats que nous avons obtenus par thermogravimétrie des échantillons ULA. Pour les deux échantillons une augmentation de la masse est observée dans toute la gamme de température. La prise de poids pour l'échantillon ULA2 est dix fois plus faible que celle obtenue sur l'échantillon ULA1. Ces résultats montrent la réoxydation des échantillons, ce qui est, en ce qui concerne le cas pour l'échantillon ULA1, en accord avec la présence avant traitement sous He+O_2 des phases Fe^0 et Fe_3O_4 mises en évidence par DRX. Il est à rappeler que ce solide a été testé au préalable dans la réaction Fischer-Tropsch.

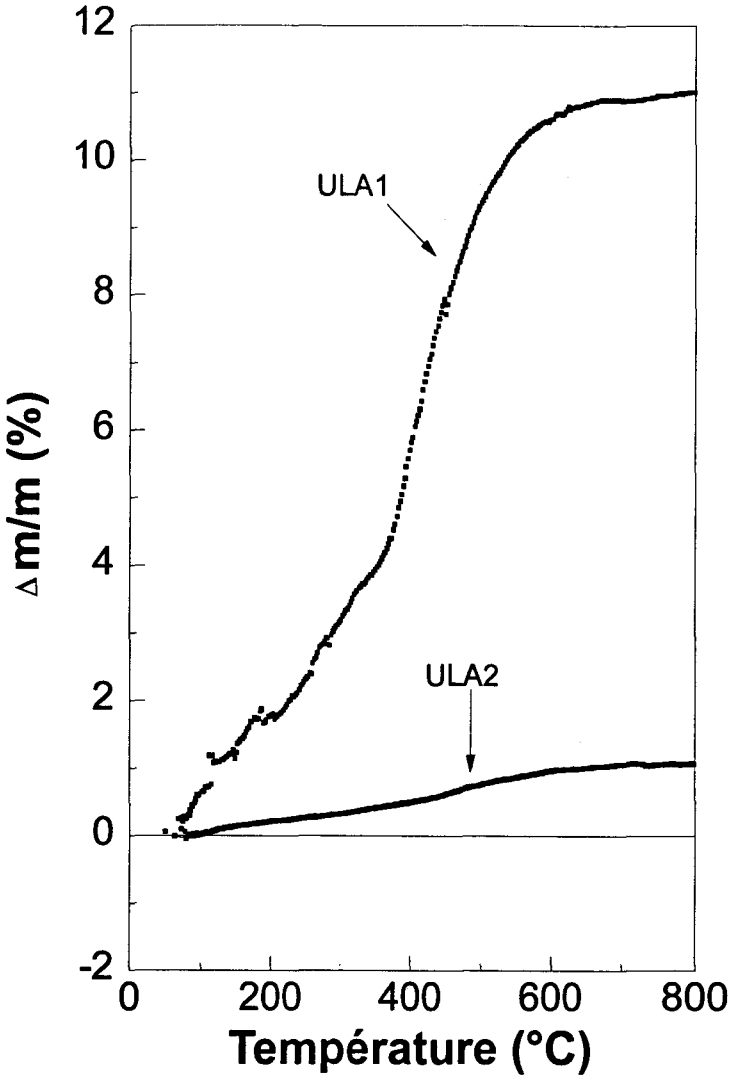


Figure 1.6.- Analyse thermogravimétrique sous He + O_2 des échantillons ULA.

1.6 ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (ATD)

Sur la fig. 1.7 sont présentés les résultats de l'analyse thermique différentielle pour SiO_2 (gel), Fe_2O_3 et $Al(OH)_3$. On peut observer que SiO_2 presente un pic endothermique autour de 100°C correspondant à la perte de l'eau adsorbée. Pour Fe_2O_3 on n'observe aucun pic dans l'intervalle de température étudié. Pour $Al(OH)_3$ les résultats montrent clairement 3 pic endothermiques, le premier peut être attribué à la transformation d'une partie du Al(OH) en boehmite. Le deuxième pic correspond à la deshydroxylation du $Al(OH)_3$ proprement dit. Le troisième pic, placé autour de 500°C est le résultat de la décomposition de la boehmite mise en évidence par le premier pic et sa conversion en γ-alumine. Ce résultat en accord avec ceux obtenus (voir fig. 1.8) par Zhou et coll. [7]. Dans la figure 1.9 on montre la courbe ATD

pour l'hydroxyde de fer pris de la référence [8], où l'on peut observer qu'il présente un pic endothermique autour de 400°C.

Dans la figure 1.10 nous présentons les résultats de l'analyse thermique différentielle obtenues pour les échantillons latéritiques à l'état naturel. Sur cette figure on peut voir pour certains échantillons un premier pic, correspondant à la déshydratation de la silice autour de 100°C. Pour LV3, LV4 et LV6 on observe la présence de boehmite, dans les produits de la deshydroxilation de la gibsite, dans l'intervalle de température correspondant au deuxième pic endothermique, placé autour de 300°C. Le troisième pic vers 500°C correspond à la décomposition de la boehmite en γ-alumine (voir fig. 1.11) [7].Il faut aussi tenir compte que ce deuxième pic endothermique peut inclure la contribution due à la goethite.

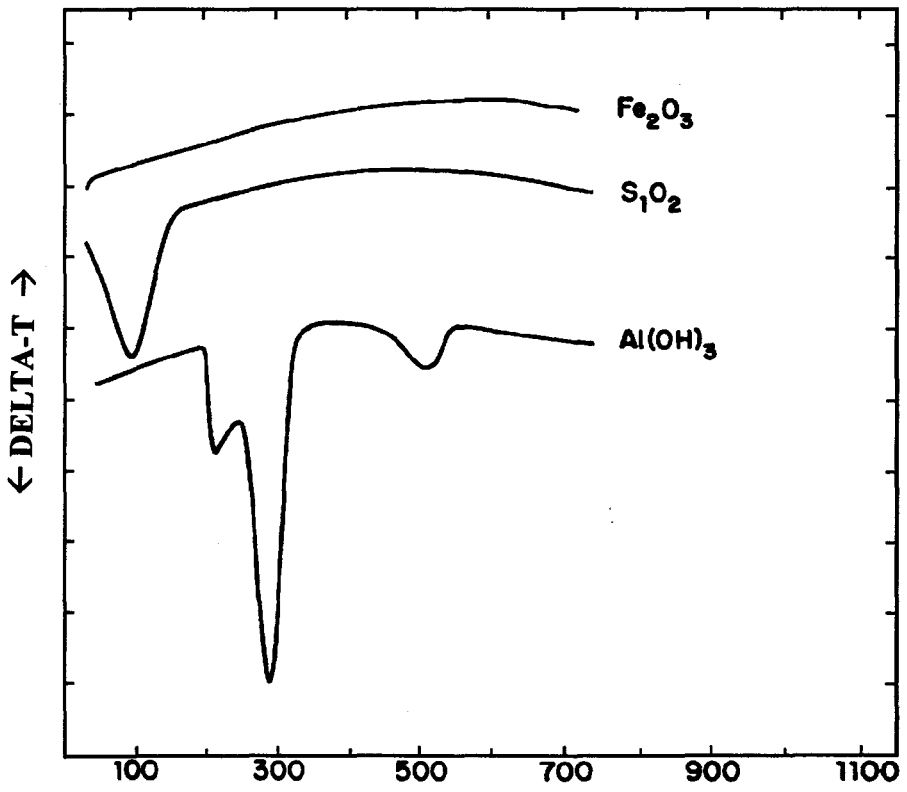


Figure 1.7.- Analyse thermique Différentielle pour les échantillon étalon, $Al(OH)_3$, SiO_2 (gel) et Fe_2O_3.

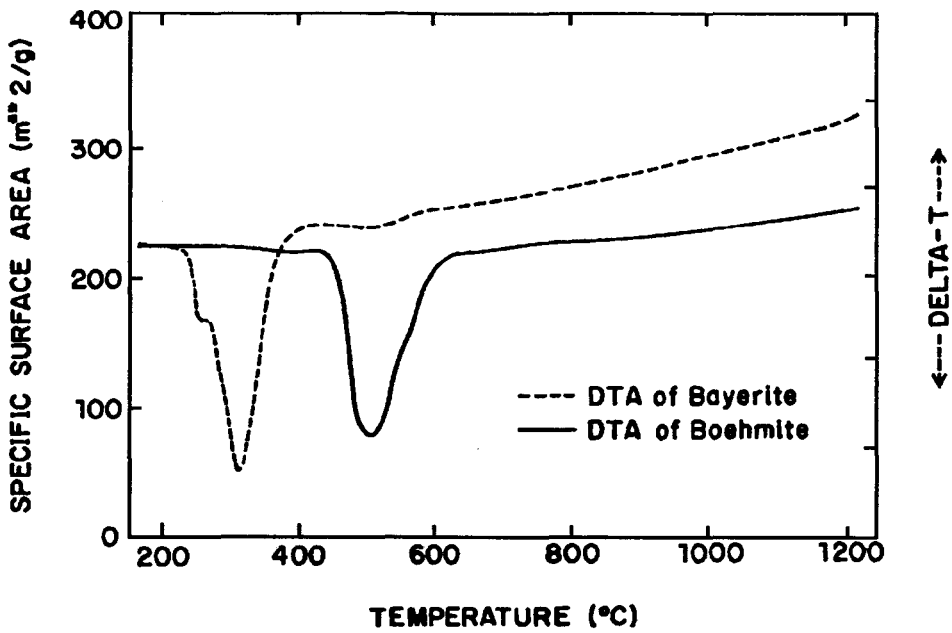


Figure 1.8.- Analyse Thermique Différentielle des échantillons Bayérite et Boéhmite. ((D'après Zhou, R. S.and Snyder, R.L., 1991; K. Wefers, 1987).

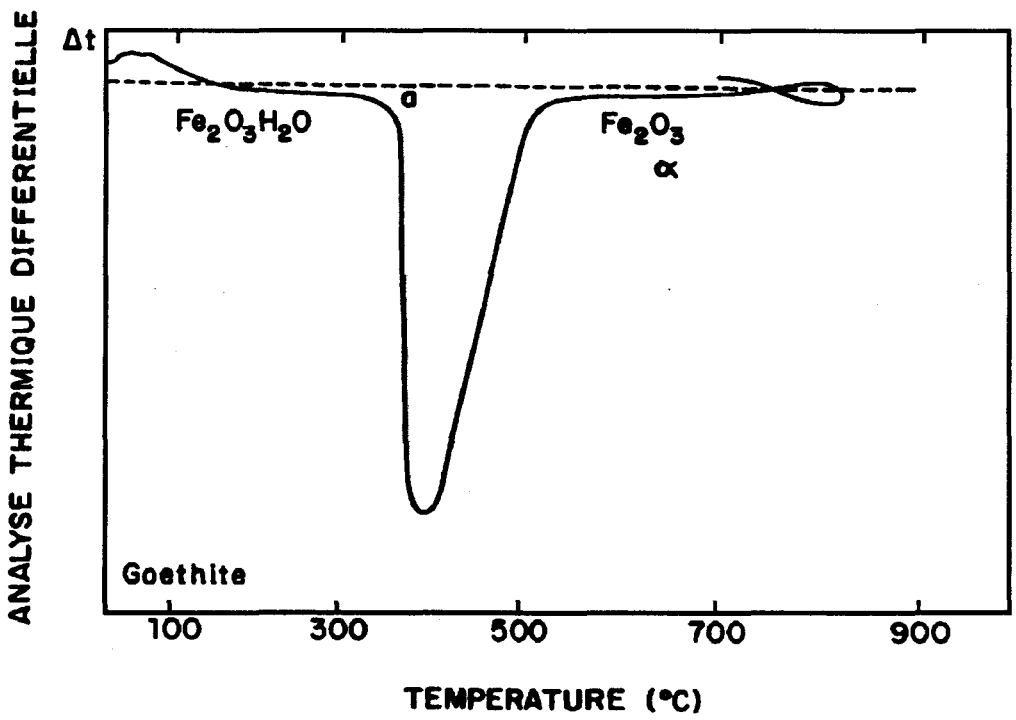


Figure 1.9.-Analyse Thermique Différentielle de l'hydroxyde de fer (D'après Pascal, P., 1967).

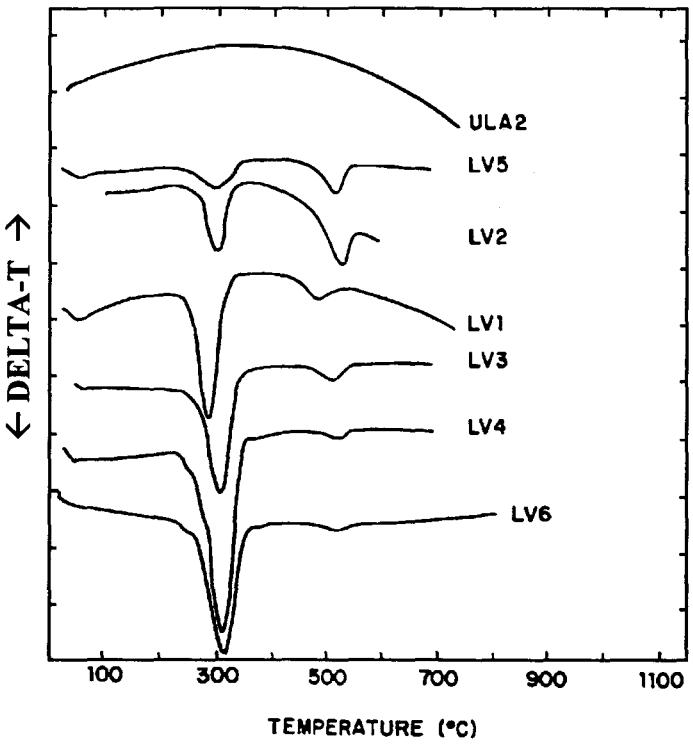


Figure 1.10.- Analyse Thermique Différentielle pour les échantillons LV et ULA2.

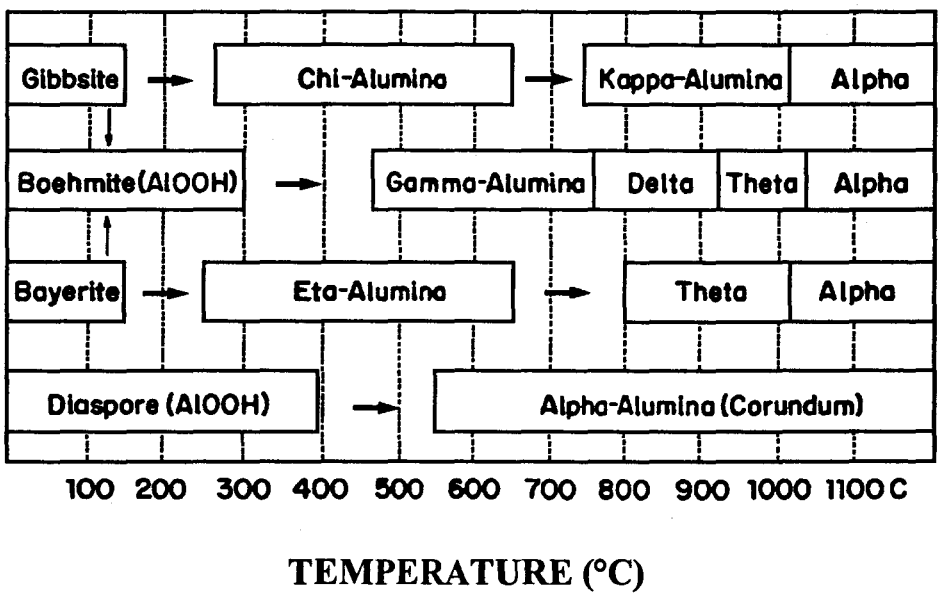


Figure 1.11.- Diagramme Thermique des Transitions d'Alumine. (D'après Zhou, R. S. and Snyder, R.L., 1991; K. Wefers, 1987).

CONCLUSION

Les mesures ATD et ATG sur les différents échantillons LV, ont mis en évidence deux transformations endothermiques à 300 et 500°C, qui s'accompagnent d'une perte de masse. Ces pics n'apparaissent pas pour les échantillons ULA, dans lesquels il n'y a pas d'aluminium. Ces transformations sont attribuées à la transformation de la gibsiste et de la boéhmite en alumine.

Par mesure de diffraction de rayons X, nous avons déterminé les phases constituant les latérites naturelles : elles sont constituées d'un mélange de phases $Al(OH)_3$, SiO_2, FeOOH, Fe_2O_3 et $Al_2Si_2O_5(OH)_4$. Après calcination $Al(OH)_3$ se transforme en Al_2O_3 amorphe.

BIBLIOGRAPHIE

1.- Chorin, H. et LaBrecque J.J., Geostandard Newsletter, 7 (1983) 233.

2.- LaBrecque, J.J. et Chorin, H., Fresenius J. Anal. Chem., 342 (1992) 299.

3.- LaBrecque, J.J. et Chorin, H., Fresenius J. Anal. Chem., 342 (1992) 306.

4.- Yunes, S. ; Herbillon, P. ; Grange., P. et Delmon, B., Bull. Soc. Chim. Belg., 97 (1988) 831.

5.- Mendelovici, E. ; Yariv, Sh. et Villalba, R., Clays and Clays Minerals, 27 (1979) 368.

6 .- Imberte, F., Salvador, P. and Bolsiatis, P., Acta científica Venezolana, 27 (1976) 41.

7 .- Zhou, R. S. and Snyder, R. L., Acta Cryst., B47 (1991) 617.

8 .- Pascal, P., Nouveau Traité de Chimie Minerale, Tome XVII (1967).

CHAPITRE II

SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X (SPX).

CHAPITRE II

SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X (SPX).

2.1 APPLICATIONS

Les spectres ont été enregistrés avec les spectromètres AEI ES 200B et Leybold-Hereaeus LHS 10S, ce dernier est équipé avec un dispositif pour le traitement thermique et le décapage avec des ions argon. La source de radiation est Al_{k_α} (1486,6 eV) non monochromatique avec une puissance constante de 300 Watts. Le vide est de l'ordre de 10^{-9} torr et l'analyseur hémisphérique est employé dans le mode $\frac{\Delta E}{E} = 10$. Le spectromètre est calibré en suivant les procédures standard [1]. Pour la caractérisation SPX dans le spectromètre KRATOS AEI ES 200B, la poudre obtenue après broyage de chaque échantillon est pressée sur un porte échantillon recouvert d'un métal mou, l'indium, assurant un bon contact électrique et nécessitant peu d'échantillon; pour le LHS 10S, on a préparé, chaque échantillon, à partir d'une suspension avec l'isopropanol ultra pur déposée sur une feuille d'or. L'échantillon est chauffé à 373K pendant 15 minutes pour le sécher avant de l'introduire dans la chambre de préparation; on a trouvé qu'avec cette méthode l'échantillon montre une bonne adhérence et une bonne uniformité sur le porte échantillon.

2.1.1. Echantillons témoins

Une partie de notre travail en SPX a été l'analyse de quelques échantillons témoins. Notamment nous avons pris Fe_2O_3, Al_2O_3, $Al(OH)_3$ et SiO_2. Dans le tableau 2.4 nous présentons les énergies de liaison des différents niveaux pour les éléments concernés. Cette étude et quelques données prises dans la littérature nous ont aidé pour l'analyse de nos échantillons qui sont plus complexes que les étalons.

2.1.1.1 Echantillon SiO_2

Les résultats SPX pour l'échantillon SiO_2 donnent un rapport de concentration *nO/nSi* = *1,98* pour l'état sans aucun traitement ; ils montrent qu'à la surface la stoechiométrie est celle de SiO_2, ce qui est en bon accord avec les résultats d'autres auteurs [2 , 4 , 5]. L'échantillon est soumis au traitement de calcination (C) sous flux d'oxygène et analysé à

nouveau ensuite , le rapport obtenu est *nO/nSi = 1,93*. L'énergie de liaison du niveau Si_{2p} est de 103,6 eV et de 154,5 eV pour le Si_{2s} ceci pour les deux échantillons AR (frais) et C (calciné) étudiés ; pour le niveau O_{1s} la valeur de l'énergie de liaison est 533,0 eV dans les deux cas. Ces résultats montrent que le SiO_2 est stable lors du traitement de calcination.

2.1.1.2. Echantillon $Al(OH)_3$

Nos résultats pour $Al(OH)_3$ frais (AR) donnent pour les énergies de liaison du niveau AL_{2p} 74,5 eV et du niveau O_{1s} 532,1 eV ; cette dernière valeur indique que l'oxygène est présent sous la forme OH^-. Le rapport atomique *nO/nAl =2,55* obtenu indique, qu'à la surface de $Al(OH)_3$ (AR) il n'y a pas une relation stoechiométrique entre Al et les ions OH^- , la forme du pic et sa LMH ne montrent pas la présence de plusieurs composantes, ceci pourrait s'interpréter par une légère déshydratation de l'hydroxyde dans le spectromètre sous vide.

L'échantillon $Al(OH)_3$, une fois soumis au traitement de calcination, donne les résultats suivants: Al_{2p} 74,6 eV, Al_{2s} 119,2 eV et O_{1s} 531,4 eV. Le rapport de concentration *nO/nAl* est 1,6, l'énergie de liaison et le rapport atomique montrent que durant le traitement de calcination $Al(OH)_3$ se transforme en Al_2O_3.

2.1.1.3.Echantillon Al_2O_3

L'analyse SPX de Al_2O_3 (AR) donne les valeurs suivantes pour les énergies de liaison des différents niveaux; Al_{2p} : 73,8 eV, Al_{2s} : 118,7 eV et pour O_{1s} : 531,0 eV avec une composante à 533,4 eV ; le rapport des concentrations *nO/nAl = 1,44*. Ce rapport permet de supposer que l'échantillon est réellement Al_2O_3, malgré la composante de l'oxygène à 533,4 eV qui correspondrait à de l'eau physisorbée à la surface.

En calcinant l'échantillon, les valeurs d'énergie de liaison des différents niveaux deviennent Al_{2p} : 74,6 eV et pour O1s : 531,7 eV; le rapport des concentrations *nO/nAl = 1,54*, valeurs qui confirment que durant la calcination $Al(OH)_3$ se transforme en Al_2O_3.

2.1.14. Echantillon Fe_2O_3

Il faut remarquer que notre échantillon initial de Fe_2O_3 contenait du soufre, raison pour laquelle l'échantillon a été préalablement lavé à l'eau distillée, puis calciné à l'air à 560°C et analysé par SPX. Les résultats pour les énergies de liaison ont été $Fe_{2p3/2}$: 711,4 eV, O_{1s} : 530,2 eV et un rapport des concentrations *nO/nFe = 1,45* ce qui permet d'établir

que le fer, à la surface, est sous la forme Fe_2O_3. Cet échantillon a été, par la suite, calciné à 500°C sous flux d'oxygène. Ce traitement n'a pas modifié les résultats ; en effet, les valeurs trouvées sont : Fe2p3/2 : 711,2 eV, O_{1s} : 530,0 eV et un rapport *nO/nFe = 1,44.*

Tableau 2.4 : Energies de liaison (eV) des différents niveaux des échantillons témoins, corrigées de l'effet de charge mesuré par le carbonee dé contamination C_{1s} (285,0 eV), les résultats de la littérature sont présentés pour comparaison.

Echantillon	Condition	$Fe_{2p3/2}$ (eV)	O_{1s} (eV)	Fe_{3p} (eV)	Fe_{3s} (eV)	Al_{2s} (eV)	Al_{2p} (eV)	Si_{2p} (eV)	Si_{2s} (eV)	Référence
Fe_2O_3	AR	711,4	530,2	55,5	93,5					dans ce travail
		711,0	530,3	----	----					5
		711,2	530,1	----	----					6
		711,0	529,8	----	----					7
		711,6	529,9	----	----					8
		711,2	530,0	----	----					3
Fe_2O_3	AC	711,2	530,0	55,0	93,0					dans ce travail
$Al(OH)_3$	AR		532,1			119,3	74,5			dans ce travail
			----			----	73,8			9
$Al(OH)_3$	AC		531,4			119,3	74,6			dans ce travail
Al_2O_3	AR		531,2			118,7	73,8			dans ce travail
			----			----	73,65			9
			531,8			----	75,0			5
			531,4			----	74,5			10
			531,5			----	74,5			3
			531,54a			----	74,64[a]			11
Al_2O_3	AC		531,6			119,5	74,8			dans ce travail
SiO_2	AR		533,0					103,6	154,5	dans ce travail
			533,2					103,7	----	12 [a]
			533,2					103,8	----	12
			533,1					104,0	----	5
			533,1					103,8	----	2 , 3 , 4
			533,3					104,04	----	11
			----					103,39	----	9
SiO_2	AC		532,9					103,6	154,5	dans ce travail

a. Valeur moyenne des mesures réalisées dans 12 laboratoires différents.

b. Cette publication présente un résumé des différents travaux réalisés sur des échantillons de SiO2.

2.1.2 Echantillon ULA (ces échantillons contiennent essentiellement Fe, Si, O)

2.1.2.1. Problème de l'énergie de référence, effet de charge différentiel

Lorsqu'on cherche à identifier l'état chimique des échantillons analysés par SPX, on a besoin de déterminer les énergies de liaison des différents niveaux et les déplacements chimiques des espèces présentes, il est donc nécessaire d'avoir une énergie de référence convenable. Pour accomplir ce rôle on utilise souvent l'énergie de liaison du niveau C_{1s} du carbone de contamination [13].

Cependant on a trouvé parfois que cette méthode est inadaptée. Si l'on travaille en catalyse, le niveau C1s peut avoir des déplacements chimiques en raison des transformations chimiques subies par les différents types de carbone. En général il est préférable d'utiliser une référence interne associée à l'échantillon, si c'est possible.

Dans cette section nous présentons les résultats SPX des échantillons ULA. Nous avons étudié deux types d'échantillons; un qui a été utilisé comme catalyseur, dans la réaction de synthèse d' hydrocarbures pendant trois mois, que nous avons nommé ULA1, et un deuxième qui est le minéral naturel, que nous avons appelé ULA2. Les échantillons ULA1 et ULA2 ont été analysés par XPS tels que nous les avons reçus (ULA1(AR) et ULA2(AR)), puis après les traitements in situ suivants :

1. Traitement de réduction dans une atmosphère H_2-Ar à 723K pendant 60 heures.(R)
2. Décapage par ions Ar avec un canon Leybold-Heraeus à 3 KeV pendant 90 minutes. (E)
3. Traitement thermique sous vide à 773K pendant 14 heures.(H)
4. Refroidissement de 773 K jusqu'à T ambiante sous UHV.(R')
5. A nouveau traitement thermique sous vide à 773 K pendant 14 heures.(H)

L'échantillon ULA1 fut, finalement soumis à un traitement d'oxydation (18 heures à 526 K en atmosphère O_2). (Oxy)

Les spectres SPX ont été pris avant et après chacun des traitements. Lors des traitements 3 et 5 ou b, les spectres SPX ont été pris à 773K.

Les résultats SPX montrent la présence de fer très probablement sous la forme Fe_2O_3, de silice sous la forme SiO_2, de l'oxygène associé à ces oxydes et du carbone. D'autres éléments qui pourraient être présents en surface ne sont pas détectés.

Sur l'échantillon ULA1(AR) nous avons observé la présence d'une quantité importante de carbone graphitique (qui est un des produits de la réaction Fischer-Tropsch) ce qui rend difficile la détermination précise de l'énergie du carbone de contamination, dû à la faible

intensité de celui-ci face à la quantité Importante de carbone graphitique (énergie de liaison 284,0 eV). La fig.2.10a montre le pic C_{1s} trouvé dans cet échantillon. Suréchantillon ULA2(AR) le seul carbone présent est celui dû à la contamination, dont le spectre du niveau C_{1s} est présenté sur la fig. 2.10b. Dans une pareille situation l'utlisation comme référence du pic C_{1s} du carbone de contamination est difficile .

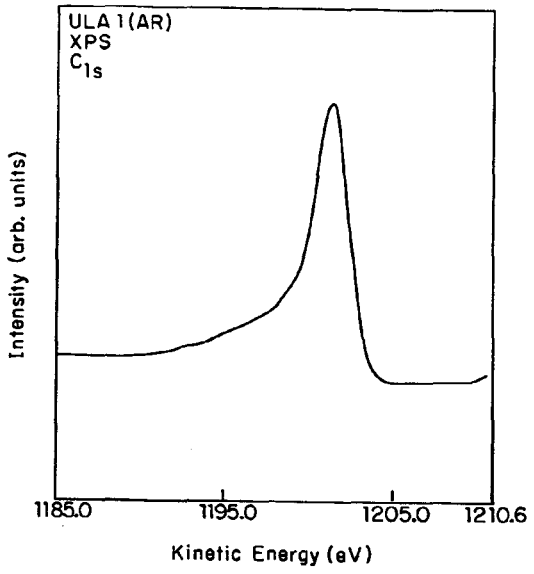


Figure 2.10a.- Spectre XPS du niveau C1s de l'échantillon ULA1 après réaction catalytique (AR)

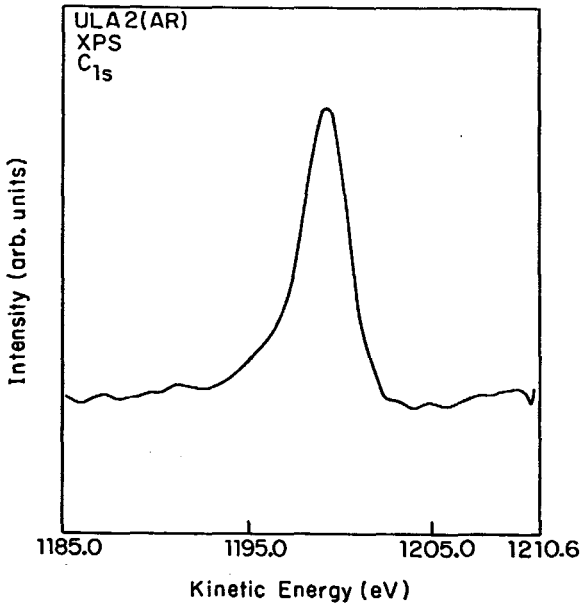


Figure 2.10b.- Spectre XPS du niveau C1s de l'échantillon naturel ULA2.

Compte tenu de ce que l'oxyde de silicium est relativement inerte dans les divers traitements relativement doux utilisés, et ainsi que nous l'avons observé avec nos échantillons

témoins, nous avons décidé de prendre l'énergie du niveau atomique Si_{2p} comme référence interne pour la détermination de l'énergie de liaison des différents niveaux atomiques caractérisant l'échantillon naturel ULA2(AR).

En se basant sur les résultats de la bibliographie [2 , 3 , 14 - 21], nous avons décidé de prendre comme énergie de liaison du niveau Si_{2p}, la valeur de 103,6 eV. Cette énergie de référence permet la détermination des énergies de liaison pour les niveaux: O_{1s} (pour l'oxygène lié au Si et au Fe), Fe_{2p}, et C_{1s}. Ces valeurs sont présentées dans le tableau 2.5 et les spectres correspondant sont reproduits sur les figures 2.10,2.11,2.12 et 2.13. La différence d'énergie entre le niveau O1s associé au SiO_2 (B) et celui du Fe_2O_3 (D) est de 3,3 eV, en accord avec les données de la bibliographie [4 , 12 , 22 , 27]. Il faut noter que l'échantillon ULA2(AR) présente un effet de charge homogène avant le traitement de réduction sous H_2.

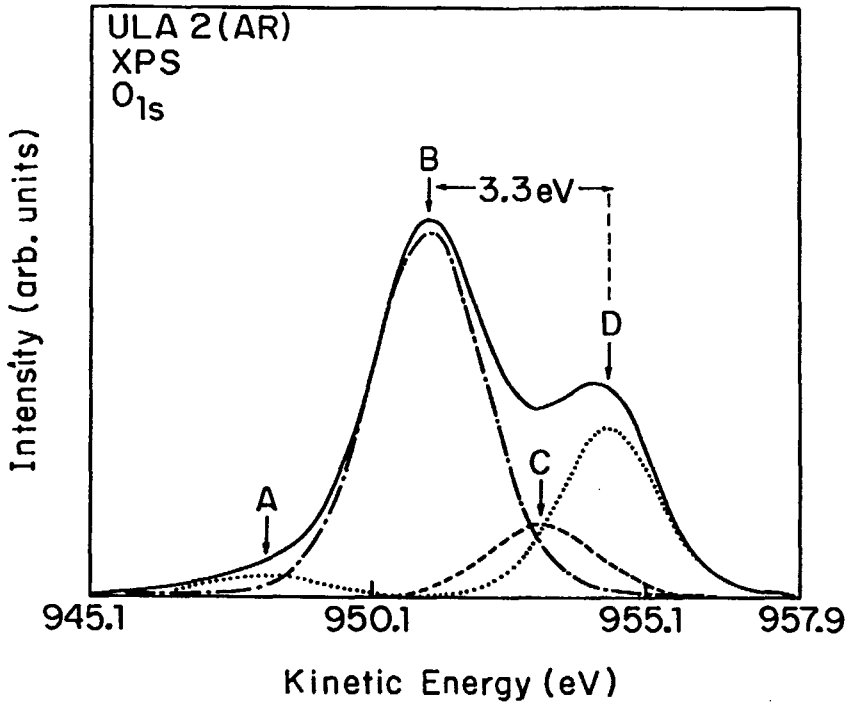


Figure 2.11.- Spectre XPS de l' oxygène dans l'échantillon ULA2 à l'état naturel (AR). Les quatre composantes sont attribuées à l'oxygène de l'eau (A), de SiO_2 (B), des groupes hydroxyles (C) et de Fe_2O_3 (D).

Après réduction de l'échantillon ULA2 par une atmosphère H_2-Ar à 723K pendant 60 heures, ULA(R), le spectre XPS du niveau O1s(fig. 2.12) met en évidence que l'écart d'énergie entre les deux espèces oxygène, celle liée au Si (B) et celle liée au Fe (D), est supérieur à 4,6 eV.

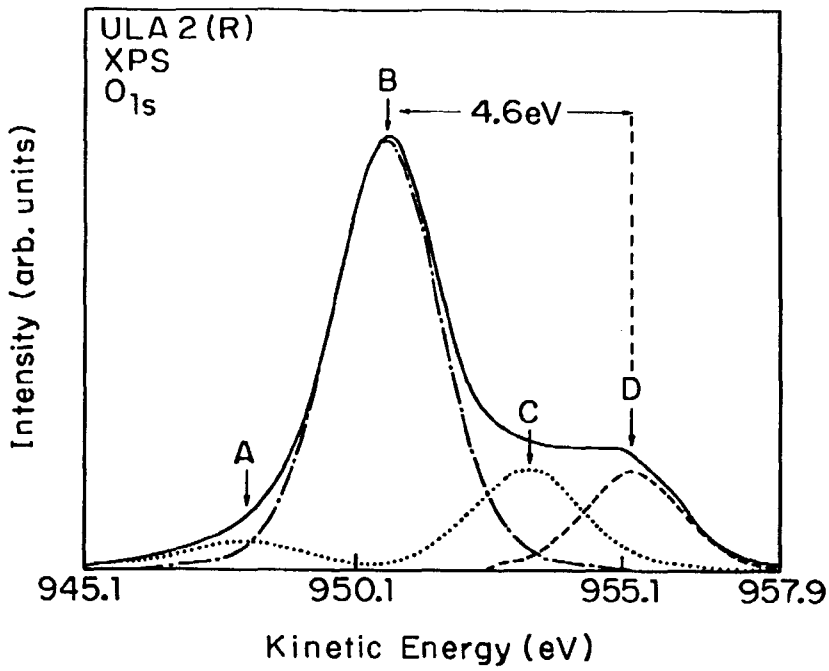


Figure 2.12.- Spectre XPS de l'oxygène O1s dans l'échantillon ULA2 réduit (R).à 450°C pendant 60h sous atmosphère H2-Ar. L'attribution des pics ABCD est identique à celle donnée dans la figure 2.11.

Une étude détaillée du pic Si_{2p} montre que sa largeur à mi-hauteur (LMH) ne change pas sous le traitement réducteur, mais il subit un déplacement (vers les plus basses énergies cinétiques) qui est égal à celui subi par l'oxygène O_{1s} lié au silicium. SiO_2 n'est pas affecté chimiquement lors de la réduction. L'oxygène lié au fer subi un déplacement vers les plus hautes énergies cinétiques. Ceci met en évidence la présence d'un effet de charge de 1,3 eV. Afin de corriger cet effet, nous avons choisi d'uitiliser deux références internes d'énergie : le niveau Si2p à 103,6 eV pour les régions de SiO_2 et l'énergie de liaison de l'oxygène O1s à 530 eV, valeur trouvée pour une grande variété d'oxydes métalliques, [5], (à l'exception des oxydes "métalloïdes" comme SiO_2, Al_2O_3, etc...). Cette dernière référence est celle employée par Mendialdua et col [28] dans l'étude des oxydes de vanadium où les méthodes standard de correction de l'effet de charge ne conviennent pas, bien que dans ce cas la distribution de charge dans les échantillons soit homogène.

En utilisant ces deux références internes, nous trouvons la présence d'au moins deux espèces de fer; l'une correspond au fer métallique ($Fe_{2p3/2}$, énergie de liaison 707,7 eV) et l'autre correspond au fer oxydé (Fe2p3/2 énergie de liaison 711,1 eV). Les spectres du fer sont montrés dans la fig. 2.13. On trouve également ces espèces après les traitements de décapage avec Ar^+ et après les traitements thermiques, en bon accord avec ce qui devrait être observé après les traitements réalisés sur l'échantillon ULA2. Dans la tableau 2.5 nous

présentons les énergies de liaison des différents niveaux d'énergie atomique attribués aux différents éléments dans les échantillons ULA2 après soustraction de l'effet de charge différentiel de 1,3 eV.

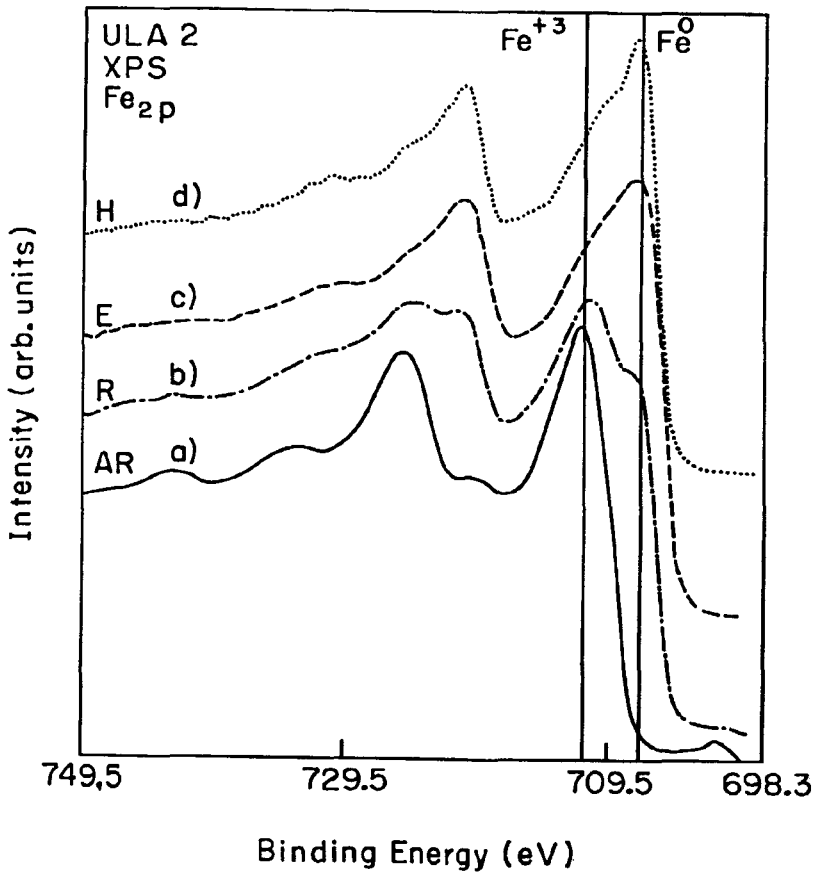


Figure 2.13.- Spectre du fer Fe2p dans l'échantillon ULA2 naturel (AR) courbe a) et après différents traitements, courbe b) après réduction avec hydrogène, courbe c) après décapage avec des ions d'argon à 3keV pendants 90 minutes et courbe d) après chauffage à 773K dans la chambre d'analyse XPS.

Les spectres correspondant à l'échantillon ULA1(AR), montrent également la présence d'un effet de charge différentiel supérieur à 1,0 eV, tel qu'on peut l'observer dans le spectre du niveau O_{1s} (fig. 2.14). L'emploi de deux références internes nous a permis l'interprétation cohérente des résultats SPX en accord avec les différents traitements auxquels ont été soumis les échantillons. Dans le tableau 2.5 nous présentons les énergies de liaison des différents niveaux atomiques utilisés dans la caractérisation de l'échantillon.

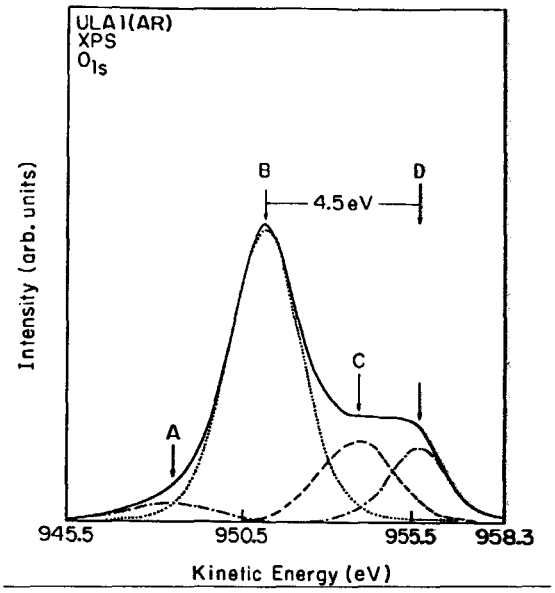


Figure 2.14.- spectre XPS de l'oxygène dans l'échantillon ULA1(AR). La décomposition du pic O1s est effectuée en quatre composantes indiquées par des flèches.

Il est intéressant de noter que le premier spectre pris pour chaque échantillon juste après qu'il ait été soumis aux traitements thermiques correspond à une situation dans laquelle l'effet de charge différentiel a disparu. Probablement que le mouvement thermique contribue à produire une distribution uniforme de la charge en surface. Cependant l'effet de charge différentiel est rétabli après que l'échantillon ait été soumis à l'irradiation par les rayons-X pendant le temps d'accumulation des spectres SPX (quatre heures). Ce phénomène met en évidence un comportement différent de chacune des régions de la surface devant la radiation par rayons-X, et rend peu probable l'hypothèse que l'augmentation de l'écart en énergie (de 3,2 eV à 4,6 eV) entre les niveaux O_{1s} de l'oxygène lié au Si et celui de l'oxyde du fer est due à un effet chimique. Les fig. 2.15a et 2.15b montrent les pics du niveau O_{1s} pour l'échantillon ULA1 initialement et après six heures d'irradiation par rayons-X. Les spectres Fe_{2p} obtenues dans les mêmes conditions sont présentés sur les fig. 2.16a et 2.16b. On constate nettement que le niveau Fe2p ne change pas pendant l'irradiation, contrairement au pic O1s.

Par oxydation de l'échantillon ULA1 (18 heures sous 1 atm. O2 à 596K) son spectre devient semblable à celui du catalyseur frais ULA (fig.2.17) mais avec là encore la présence de l'effet de charge différentiel (fig.2.18). Pour l'échantillon ULA2, l'effet de charge différentiel est éliminé pour le traitement thermique, mais il est rétabli par l'irradiation bien que dans un degré plus faible que dans le cas de ULA1. Nous supposons que cet effet de charge est en rapport avec la présence d'hydrogène puisqu'il apparaît lorsque les échantillons ont été mis en présence de ce gaz.

Tableau 2.5.- Energies de liaison des niveaux O1s, Fe2p3/2, Si2p et C1s dans les échantillons ULA2 et ULA1

Echant.	Conditions [a]	$Fe_{2p3/2}$/eV[b]	O_{1s}/eV[c]				C1s/eV[c]				Si_{2s}/eV[c]	nOH^- /nFe	nO^{2-}/nFe
			A	B (O^{2-})[d]	C (OH^-)	D (O^{2-})	A	B	C	D			
ULA2	AR	711,1	535,4	533,2	531,2	530,0	287,7	285,0	—	—	154,6	0,57	1,03
	R	707,5	536,0	533,3	531,9	530,0	287,2	284,9	285,0	283,7	154,6	0,47	0,39
	E	707,7	535,1	533,4	531,9	530,0	287,1	285,1	284,9	283,3	154,8	0,39	0,16
	H	707,0	535,8	533,1	531,6	530,0	286,6	285,1	285,0	283,9	154,5	0,38	0,18
ULA1	AR	711,8	535,9	533,2	531,8	530,0	287,6	284,8	285,0	283,9	154,7	0,89	0,79
	R	706,6	535,7	533,3	531,9	530,0	287,3	284,8	284,8	283,5	154,7	0,72	0,45
	E	706,5	534,8	533,2	531,9	530,0	287,4	285,1	284,9	283,4	154,7	0,68	0,32
	H	706,5	535,1	533,1	531,6	530,0	288,1	285,3	285,3	283,4	154,6	0,84	0,22

AR, frais; R, réduction sous hydrogène; E, après décapage avec des ions argon; H, après chauffage sous vide. [b] Valeurs $\pm$0,4 eV, [c] Valeurs $\pm$0,2 eV, [d] Correspond à l'oxygène dans SiO_2.

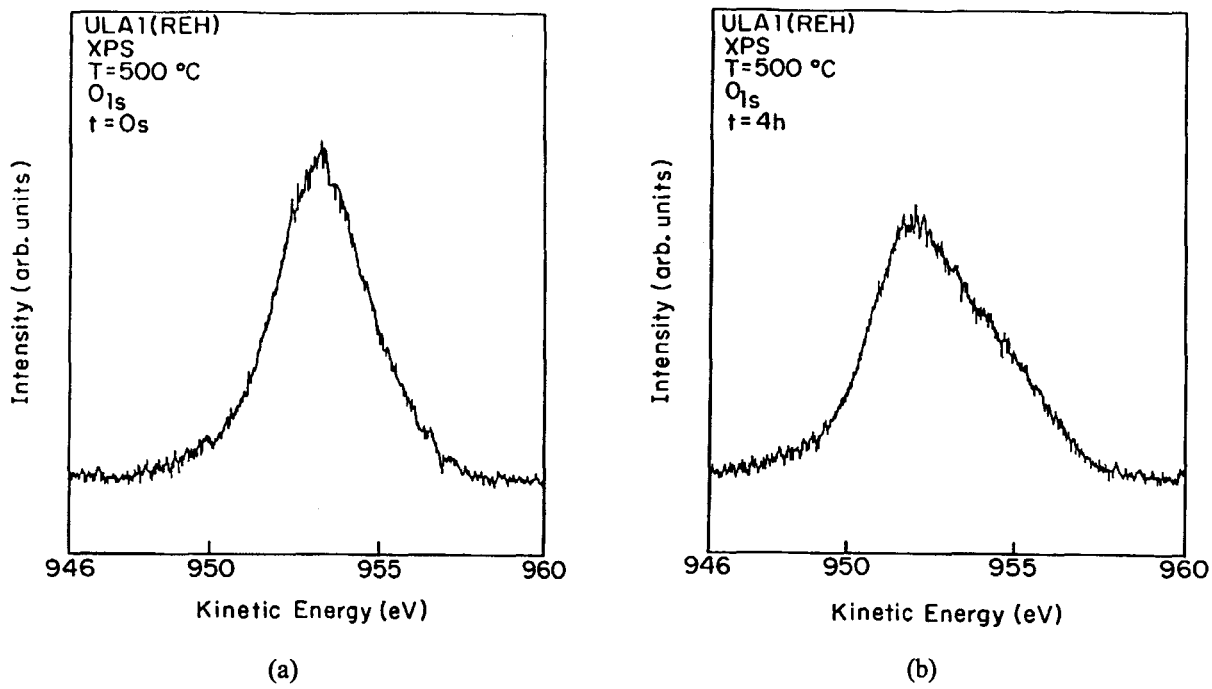


Figure 2.15.- (a) Spectre XPS de l'oxygène O1s de l'échantillon ULA1 après un traitement de réduction (R) sous hydrogène à 450°C pendant 60 minutes et chauffé (H) à 500°C pendant 12 heures sous vide. (b) pareil que (a) mais l'échantillon est laissé sous radiation X pendant 4 heures.

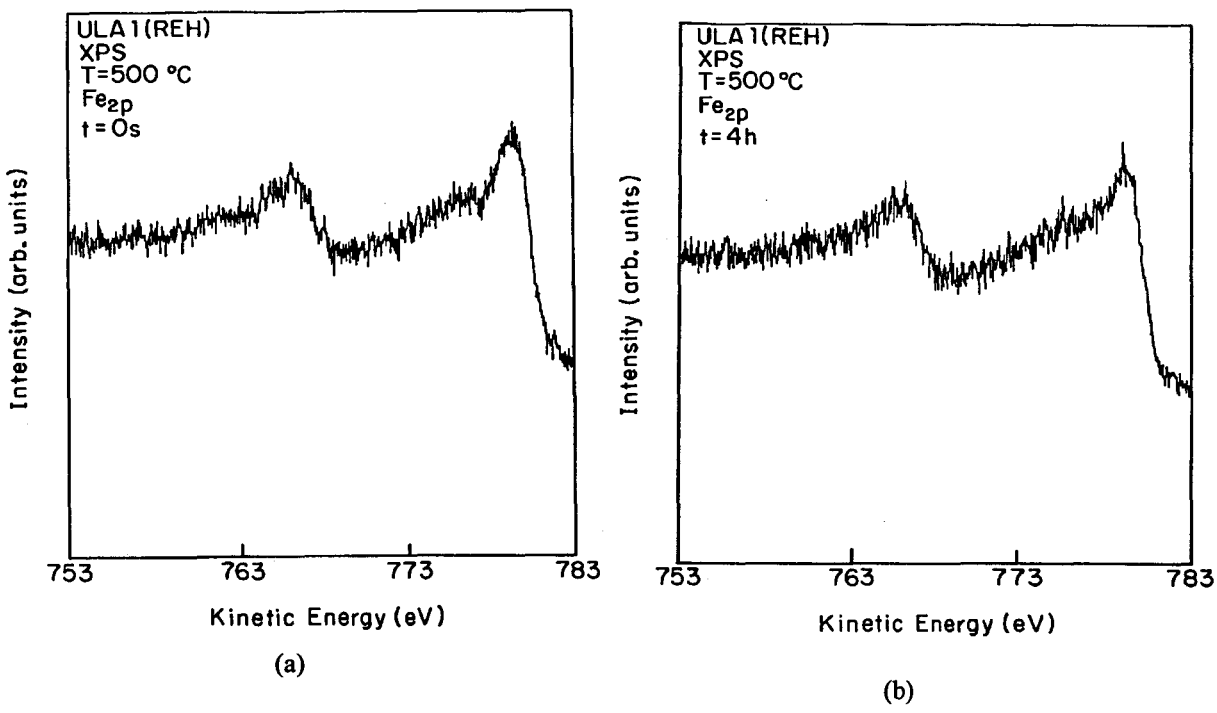


Figure 16.- (a) Spectre XPS du fer Fe2p de l'échantillon ULA1 dans les mêmes conditions que celles de la figure 15(a). (b) Spectre XPS du fer Fe2p de ULA1 mêmes conditions que la figure 15(b).

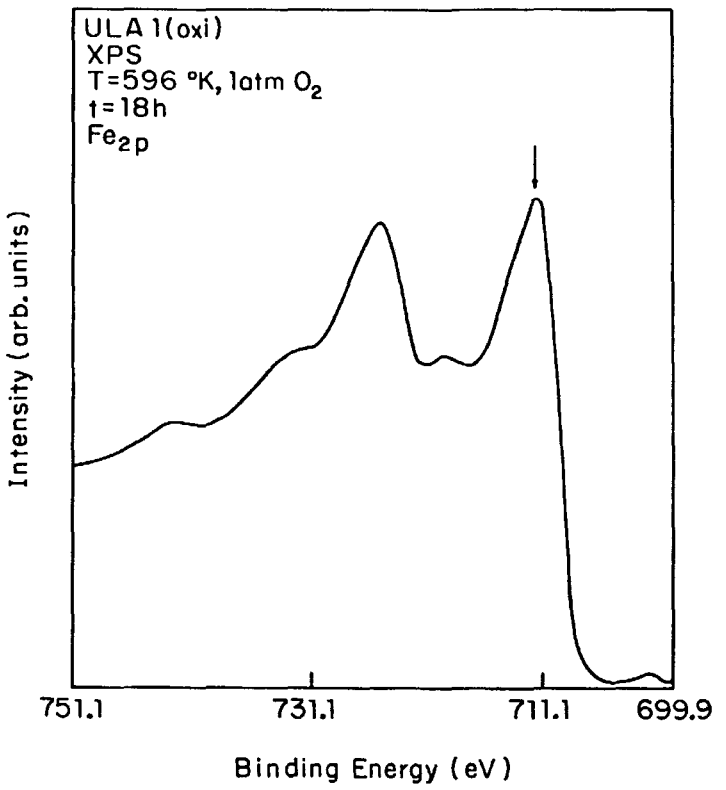


Figure 2.17.- Spectre XPS du fer Fe2p de l'échantillon ULA1 après oxydation sous oxygène à 596K pendant 18 heures. La flèche montre la position du pic Fe2p3/2 .

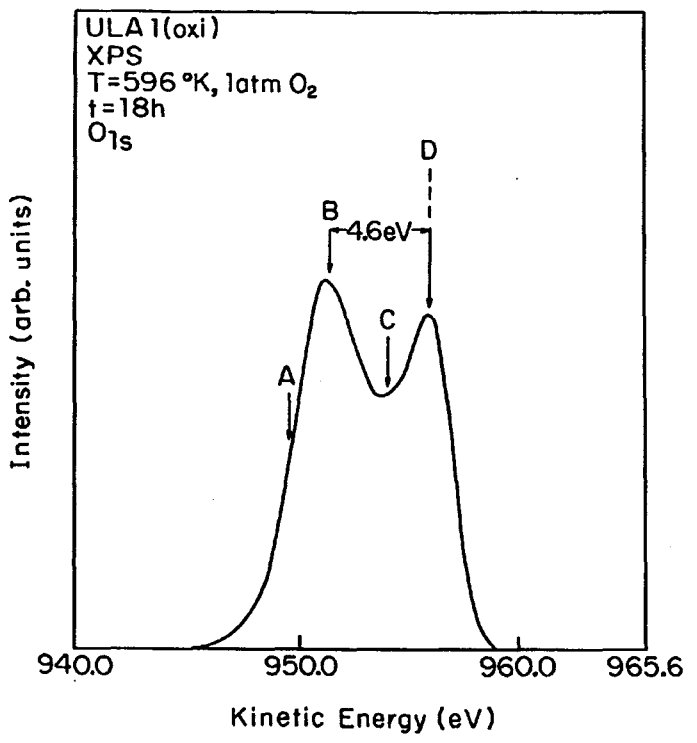


Figure 2.18.- Spectre XPS de l'oxygène O_{1s} de l'échantillon ULA1 dans les mêmes conditions que pour la figure 2.17, on observe l'effet différentiel de charge. Les flèches A,B,C et D ont la même signification que dans la figure 2.11.

2.1.2.2 Exploitation quantitative

Echantillon ULA2

On détermine les énergies de liaison pour les différents niveaux d'énergie atomiques qui apparaissent dans le spectre SPX de l'échantillon ULA2 à l'état naturel, ULA2(AR), avant tout traitement, en prenant comme énergie de référence l'énergie de liaison du niveau O_{1s} de l'oxygène lié au fer en 530,0 eV. On obtient les valeurs suivantes : $Fe_{2p3/2}$: 711,1 eV, C_{1s}: 285,0 eV, Si_{2p} : 103,6 eV, Si_{2s} : 154,6 eV, oxygène lié à SiO_2 O_{1s} : 533,3 eV; ces valeurs montrent que l'échantillon ne présente aucun effet de charge inhomogène puisque ces résultats sont en bon accord avec ceux reportés dans la bibliographie pour SiO_2 et Fe_2O_3. [2 , 18 - 27 Nous avons utilisé quatre composants (A,B,C,D) pour la décomposition des pics correspondant au niveau O1s. comme indiqué sur la fig.2.11 correspondant au pic O_{1s} de ULA2(AR). La région O_{1s} de l'échantillon ULA2 lors des différents traitements est reproduite sur la fig.2.19. Après réduction sous hydrogène de l'échantillon ULA2(R), il apparaît un effet de charge différentiel (inhomogène).

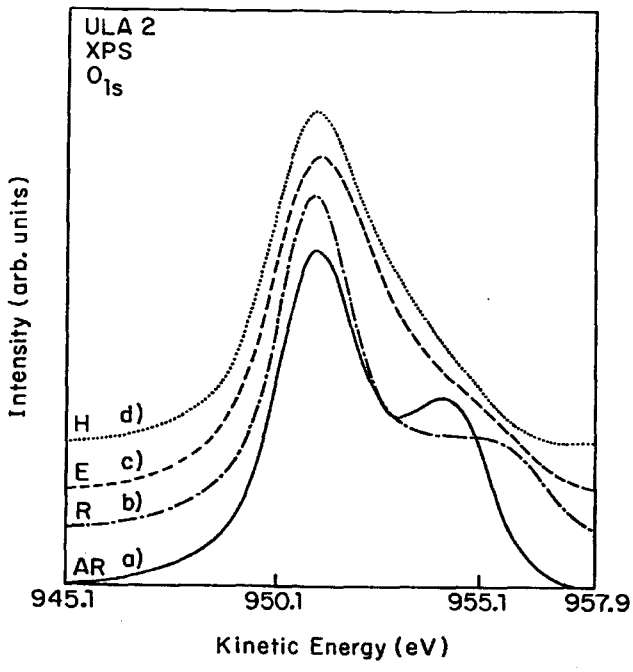


Figure 2.19.- Spectre XPS de l'oxygène O1s dans l'échantillon ULA2 avant et après différents traitements: (Courbe a) : échantillon naturel (AR) ; (courbe b) après réduction sous hydrogène ; (courbe c) après décapage avec des ions argon 3keV pendant 90 minutes et (courbe d) après chauffage à 773K sous vide pendant 14 heures.

Quatre pics (A,B,C,D) ont été utilisés pour décrire le pic C1s du carbone de cet échantillon (fig. 2-20). La différence d'énergie entre les espèces B et C en accord avec l'augmentation de la différence d'énergie entre les espèces B et D de la région O1s produite

par la réduction (changement entre les conditions AR et R dans la fig. 2.19). Cet effet différentiel de charge est d'environ 1,3 eV. Cette procédure a été employée pour la détermination du déplacement de charge différentiel pour les échantillons ayant subi les traitements correspondants.

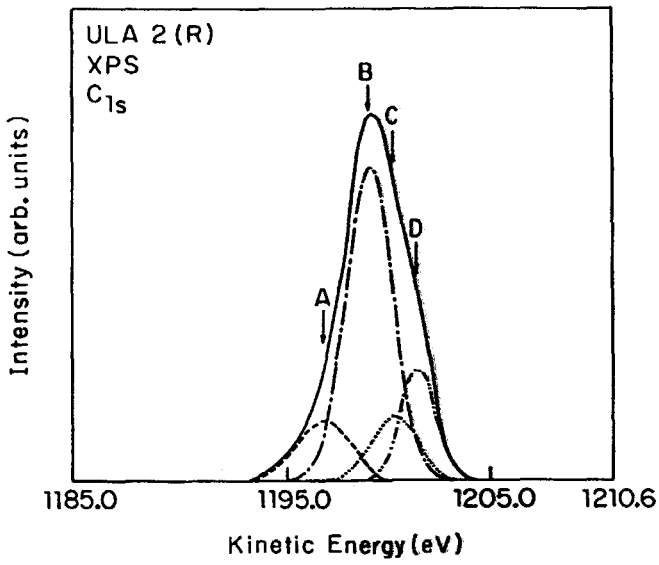


Figure 2.20.- Spectre XPS du carbone C1s de l'échantillon ULA2 après réduction sous hydrogène. Quatre pics ABCD ont été utilisés pour la décomposition ; ils sont indiqués par les flèches. L'énergie cinétique pour les quatre composantes sont respectivement 1196,8 eV, 1199,1 eV, 1200,3 eV et 1201,6 eV.

Les espèces A et B ont été référencées à l'énergie de liaison du Si_{2p} après correction de l'effet de charge, l'espèce A est placée à 287,2 eV ± 0.2 eV et l'espèce B à 284,9 eV ; cette dernière correspondrait au carbone de contamination dans la région de la silice. L'espèce C à 285,0 eV correspondrait au carbone de contamination dans la région du fer, et l'espèce D à 283,7 eV serait le carbone graphitique vraisemblablement produit par la conversion du carbone de contamination pendant la réduction sous hydrogène. Il f aut noter que l'on n'a pas trouvé de carbone graphitique sur l'échantillon naturel ULA2(AR).

Dans le tableau 2.5 nous présentons les énergies de liaison des différents pics photoélectriques après correction de l'effet de charge différentiel. Nous avons trouvé une énergie de 531,9 eV pour l'espèce C dans le pic O_{1s} qui coïncide avec la valeur obtenue pour cette espèce dans le ULA1 (voir plus loin); ce pic pourrait être un oxygène sous la forme OH^- ou une espèce O^- de surface, ou un oxygène dans un carbonates [29]. La région Fe_{2p} est montrée sur la fig.2.13 pour l'échantillon ULA2 soumis à différents traitements. L'espèce Fe^o apparaît après réduction sous l'hydrogène; ce qui est en bon accord avec la diminution en

intensité de l'espèce D dans la région O_{1s}. On doit noter que l'espèce oxydée du fer ne disparaît pas totalement.

Echantillon ULA1

L'échantillon ULA1 frais, ULA1(AR) présente un effet de charge différentiel, (fig. 2.14) qui a été corrigé en employant des références internes comme on l'a décrit dans les sections précédentes. Les valeurs des énergies de liaison pour les différents niveaux atomiques dans l'échantillon ULA1 sont présentées dans le tableau 2.5. La valeur 711,8 eV pour le niveau $Fe_{2p3/2}$ indique la présence d'un fer oxydé, probablement lié au OH^-, dû probablement à une oxydation de l'échantillon lors de la remise à l'air après sortie du réacteur. Nous avons aussi utilisé quatre pics pour la décomposition du pic C_{1s} (fig.2.21). L'espèce I à 287,6 eV et l'espèce II à 284,8 eV ont été référencées au Si_{2p}; la dernière pourrait correspondre au carbone de contamination de la région SiO_2 de l'échantillon. L'espèce III à 285,0 eV correspond au carbone de contamination de la région Fe_2O_3 et l'espèce IV à 283,9 eV correspond au carbone graphitique, produit par la réaction catalytique [30,31]. Dans le tableau 2.5, nous présentons les énergies de liaison pour les différents niveaux d'énergie atomiques après les traitements subis par l'échantillon. Les régions O_{1s} et Fe_{2p} pour l'échantillon ULA1 après les différents traitements sont présentés dans les fig.2.22 et 2.23 respectivement.

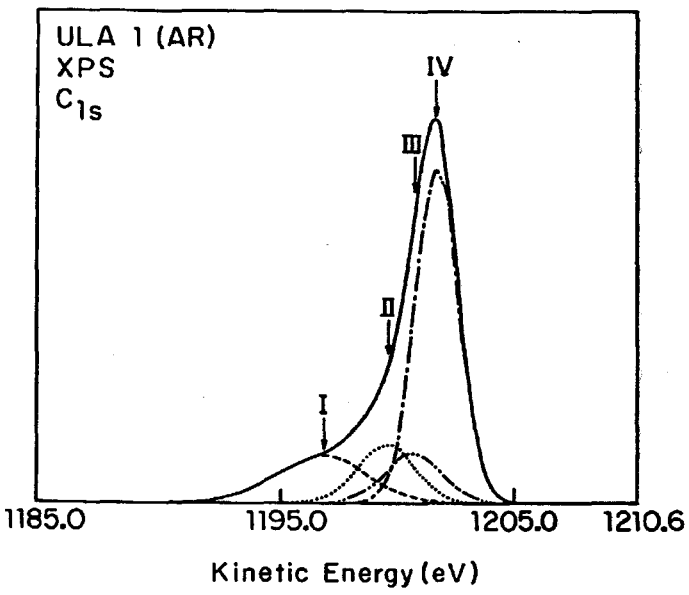


Figure 2.21.- Spectre XPS du carbone C1s de l'échantillon ULA1 frais ((AR). Les pics I, II, II et IV sont le résultat de la décomposition du carbone C1s et ils sont indiqués par des flèches. Les énergies cinétiques des pics sont 1196,8 eV, 1199,6 eV, 1200,6 eV et 1201,7 eV respectivement.

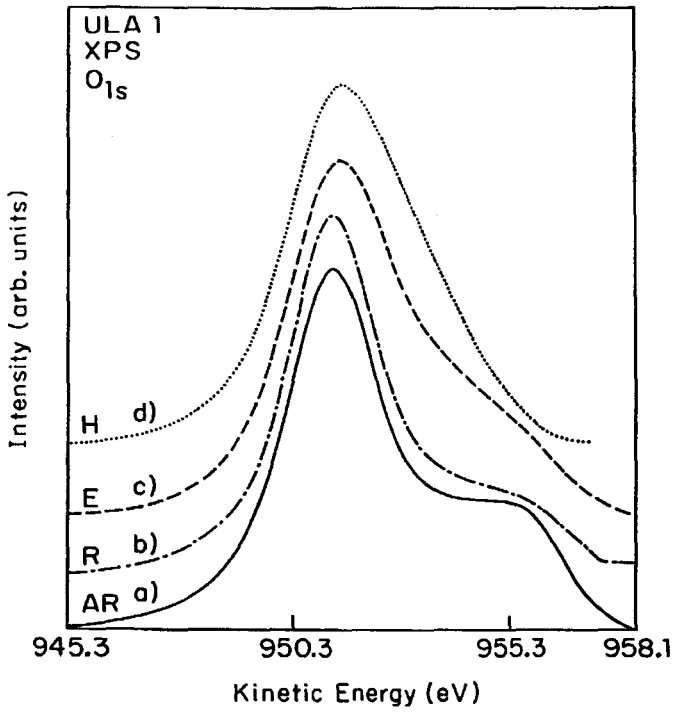


Figure 2.22.- Spectres XPS de l'oxygène O_{1s} de l'échantillon ULA1 avant et après différents traitements : (courbe a) correspond à l'échantillon frais (AR) ; (courbe b) après réduction sous hydrogène ; (courbe c) après décapage par des ions argon ; (courbe d) après chauffage à 773K pendant 14 heures sous le vide.

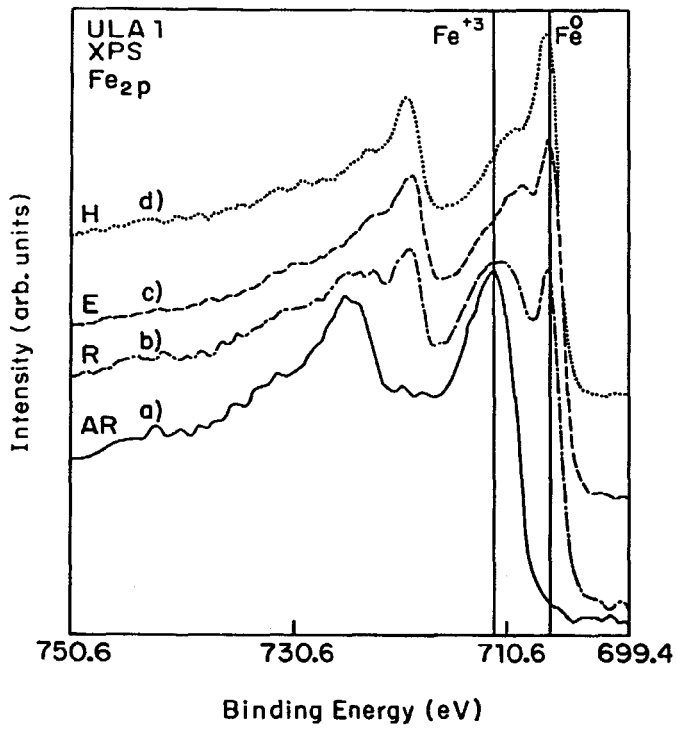


Figure 2.23.- Spectre XPS du fer Fe2p de l'échantillon ULA1 avant et après différents traitements : (courbe a) échantillon naturel (AR) ; (courbe b) après traitement de réduction sous hydrogène ; (courbe c) après décapage par des ions argon ; (courbe d) après chauffage à 773K sous vide pendant 14 heures.

2.1.2.3 Comparaison des échantillons.

Dans l'échantillon ULA2 l'espèce réduite du fer apparaît à 707,5 eV (±0,4eV), tandis que dans le solide ULA1 elle apparaît à 706,6 eV. Si l'on compare les régions spectrales O_{1s} pour ULA1 après réduction sous hydrogène, et pour ULA2 dans les mêmes conditions, on observe que la première pourrait être plus réduite en profondeur que la dernière. L'analyse quantitative pour la ULA1(AR) a montré que le fer est principalement sous forme FeOOH, en bon accord avec les valeurs d'énergie de liaison obtenues pour le niveau $Fe_{2p3/2}$ [6 , 7 , 27 , 32 - 35].

Dans les deux échantillons ULA1 et ULA2 l'espèce oxygène (B) liée au Si n'est pas modifiée par le traitement de réduction par l'hydrogène ; par contre, lors du bombardement avec ions Ar^+, l'intensité du pic de l'oxygène associé au Si diminue remarquablement ; il apparaît parallèlement une nouvelle espèce Si dont l'énergie de liaison du niveau 2p est à 101,6 eV. Nous pensons qu'après décapage il y a dans l'échantillon SiO_2 et SiO_x avec $x < 2$.

Si nous déterminons la modification du rapport $n(OH^- + O^{2-})/nFe$ lors du décapage ionique, pour ULA1(R), ULA2(R), ULA1(E) et ULA2(E) on trouve que pour ULA1 la réduction du fer est de l'ordre de 15% tandis que pour ULA2 elle est de 56% ce que indique que l'effet du décapage est plus prononcé pour l'échantillon ULA2 que pour l'échantillon ULA1. Cela pourrait être dû à la présence, dans la dernière de blocs de carbone graphitique qui pourraient empêcher un bon accès des ions Ar^+ à ces régions ou le fer est présent, tandis que l'absence de ces blocs dans l'échantillon ULA2 permettrait une plus grande exposition du fer aux ions Ar^+.

Comme nous l'avons déjà dit le traitement de chauffage de l'échantillon a 773K sous UHV produit la disparition de l'effet de charge différentiel et produit un déplacement chimique de l'espèce C du pic O_{1s} jusqu'à 531,6 eV, aussi bien pour ULA1 que pour ULA2. Ce traitement n'atteint pas l'espèce A des pics O_{1s}. Cette espèce pourrait être due à l'eau structurale, néanmoins il est possible que les pics de basse énergie cinétique, qui apparaissent dans la décomposition des régions spectrales O_{1s}, Si_{2p}, Si_{2s} et C_{1s} soient dus au programme informatique employé dans la décomposition, qui prend en compte des composantes symétriques.

Dans l'échantillon ULA1, le carbone graphitique (espèce IV) évolue avec les traitements vers une énergie de liaison 283,4 eV, caractéristique des carbures [30, 31]. Nous pensons que l'espèce I n'est pas une espèce carbonatée, en effet, d'après la bibliographie, les

carbonates se décomposent à température de l'ordre de 773K, et par conséquent on devrait observer lors du traitement dans ces conditions une diminution notable de l'espèce C du pic O_{1s}; ce qui n'est pas le cas. D'autre part, dans l'échantillon ULA1, le rapport entre les espèces C de l'oxygène et I du carbone C_{1s} n'est pas compatible avec la présence de carbonates, le rapport obtenu pour ULA2 est compatible avec la présence de carbonates, néanmoins le comportement de l'échantillon à haute température, permet d'éliminer cette hypothèse. On pourrait attribuer cette espèce I au carbone sous forme C=O [36] à moins que cette espèce ne soit due simplement au programme informatique de décomposition.

L'analyse des rapports atomiques (tableau 2.6) des espèces C et D du niveau O_{1s} et le niveau Fe_{2p} permet d'établir qu'il y a une quantité de Fe qui est liée ni à l'oxygène ni au groupe OH^-. Ce résultat est facilement expliqué par la présence de Fe^o trouvé dans le spectre correspondant au pic Fe2p des échantillons réduits sous hydrogène (ULA1(R) et ULA2(R)). Ceci n'est, par contre, pas le cas pour les échantillons AR (frais), comme on peut le voir sur les fig. 2.13 et 2.23 où l'espèce Fe^0 est absente, ce qui nous conduit à conclure qu'une certaine quantité de fer est oxydée par une autre espèce que l'oxygène. La recherche d'autres éléments tels que S, P, N, Cl, F qui pourraient oxyder le fer, s'est révélée négative. Les seuls éléments trouvés dans nos échantillons, par SPX, sont Fe, Si, O et C. L'analyse des pics photoélectroniques C_{1s} et Si_{2s} permettent d'affirmer que, dans les échantillons frais AR, le fer n'est ni au carbone ni au silicium. Cette conclusion est basée sur les valeurs de l'énergie de liaison pour le C_{1s} dans les carbures, qui est environ 283,0 eV [30,31] et la présence d'un pic unique pour le Si2s, avec une LMH de 3,6 eV, valeur qui est en accord avec la présence de SiO_2.

Tableau 2.6. Rapports atomiques en surface pour les échantillons ULA

Echantillon	espèce oxygène (voir tableau 2.5)	Rapport	AR (frais)	R (Réduction sous atmosphère H_2-Ar)	E (Décapage par ions Ar^+)	H (Traitement thermique en vide)
ULA2	C	nOH^-/nFe	0,57	0,47	0,39	0,38
	D	nO^{2-}/nFe	1,03	0,39	0,16	0,18
		nFe/nSi	0,74	0,87	1,14	1,19
	B	nO^{2-}/nSi	2,13	1,96	1,45	1,59
ULA1	C	nOH^-/nFe	0,89	0,72	0,68	0,84
	D	nO^{2-}/nFe	0,79	0,45	0,32	0,22
		nFe/nS	0,53	0,55	0,70	0,72
	B	nO^{2-}/nS	2,24	2,05	1,47	1,42

Par conséquence, nous avançons l'hypothèse d'un fer lié à l'hydrogène sous forme FeH_x. Compte tenu de ce que l'hydrogène est plus électronégatif que le fer, cette liaison pourrait avoir un effet oxydant sur le fer, tandis que l'hydrogène devrait être chargé négativement [37]. Cette hypothèse sera confortée dans la suite du travail par les mesures de potentiel de surface et elle serait en accord avec les résultats de test catalytiques [38 - 40].

Pour les échantillons ULA1 et ULA2 à l'état (AR), les résultats quantitatifs de SPX permettent, à partir des valeurs des rapports nO^{2-}/nFe, nOH^-/nFe (tableau 2.6), de trouver la composition des échantillons en ce qui concerne l'état du fer. Pour cela nous avons fait plusieurs hypothèses de composition du type α [X] + β [Y] + (1-(α + β))[Z] avec X,Y et Z = Fe_2O_3, Fe_3O_4, FeH_x, $Fe(OH)_3$ et FEOOH. Nous avons étudié les différentes hypothèses en employant comme critère le meilleur accord avec les valeurs des rapports d'intervalles et les énergies de liaison pour le niveau Fe2p. Le détail des calculs pour chacune de ces hypothèses est présenté ci-dessous.

Echantillon ULA2(AR)

Pour cet échantillon les rapports de concentrations sont les suivants: nO^{2-}/nFe= 1,03, nOH^-/nFe=0,57 et $n(O^{2-} + OH^-)/nFe$= 1,6, d'autre part les énergies de liaison sont: O_{1s} 530,0 eV, $Fe_{2p3/2}$ 711,1 eV et OH^- 531,2eV.

Hypothèse 1

Nous supposons que, en surface le fer est sous forme Fe_2O_3 (hématite). La valeur de l'énergie de liaison 711,1eV n'est pas tout à fait compatible avec cette hypothèse. Cependant le rapport nO^{2-}/nFe devrait être de 1,5, et en plus l'oxygène associé aux OH^- devrait être lié aux autres éléments (C et Si) et les valeurs des énergies de liaison de ces éléments sont en contradiction avec cette possibilité. Cette hypothèse n'est donc pas valable.

Hypothèse 2

Nous supposons que la surface est composée par Fe_2O_3, FeOOH, FeH_x

$$\alpha Fe_2O_3 + \beta FeOOH + \gamma FeH_x \text{ avec } \alpha + \beta + \gamma = 1$$

les rapports d'intensité mènent à

$$\frac{3\alpha + \beta}{2\alpha + \beta + \gamma} = 1{,}03 \quad \text{et} \quad \frac{\beta}{2\alpha + \beta + \gamma} = 0{,}57$$

ce qui donne α=0,18, β=0,67 et γ=0,15, donc une composition

$$0{,}18Fe_2O_3 + 0{,}67FeOOH + 0{,}15FeH_x$$

Ce résultat est naturellement compatible avec les rapports des concentrations, mais cependant, comme la contribution majoritaire est celle de FeOOH la valeur de l'énergie de liaison du niveau Fe2p devrait être plus grande, ce qui rend cette seconde hypothèse non valable. Donc nous rejetons également cette hypothèse.

Hypothèse 3

Nous supposons que nous avons :

$$\alpha Fe_2O_3 + \beta Fe(OH)_3 + \gamma FeH_x .$$

Les rapports de concentrations exigent que:

$$\frac{3\alpha}{2\alpha+\beta+\gamma} = 1{,}03 \quad \text{et} \quad \frac{3\beta}{2\alpha+\beta+\gamma} = 0{,}57$$

et l'on obtient

$$\alpha = 0{,}52, \beta = 0{,}29 \quad \text{et} \quad \gamma = 0{,}19$$

en faveur de cette hypothèse nous trouvons les valeurs des rapports, l'énergie de liaison du Fe_{2p}, puisque ici Fe_2O_3 est prédominant, et l'énergie de liaison pour OH^- 531,2 eV.

Cette hypothèse est donc compatible avec les résultats expérimentaux et conduit à la composition :

$$52\% Fe_2O_3 + 29\% Fe(OH)_3 + 19\% FeH_x$$

<u>Echantillon ULA1(AR)</u>

Les rapports des concentrations sont

$$\frac{nO^{2-}}{nFe} = 0{,}79, \frac{nOH^-}{nFe} = 0{,}89 \quad \text{et} \quad \frac{n\left(O^{2-}+OH^-\right)}{nFe} = 1{,}68$$

et les énergies de liaison pour les différents niveaux sont: O_{1s}^{2-} : 530,0 eV, OH^- : 531,8 eV, $Fe_{2p3/2}$: 711,8 eV.

Hypothèse 1

Comme dans le cas de ULA2(AR), cette hypothèse n'est pas valable, car elle ne rend compte des rapports de concentration et de plus l'énergie de liaison de Fe2p est trop élevée.

Hypothèse 2

Nous supposons que la surface est formée par FeOOH. En faveur de cette hypothèse se trouve la valeur de l'énergie de liaison du Fe_{2p} mais si cela était la composition, la valeur nO^{2-}/nFe devrait être égale à 1 et celle de nOH^{-}/nFe = 1 aussi. Donc nous rejetons l'hypothèse.

Hypothèse 3

Nous supposons :

$$\alpha FeOOH + \gamma FeH_x$$

en faveur de ceci, se trouve l'énergie de liaison Fe2p, mais les rapports nO^{2-}/nFe et nOH^{-}/nFe devrait être égaux, et ce n'est pas le cas. Donc nous rejetons aussi cette hypothèse.

Hypothèse 4

Nous supposons

$$\alpha Fe_2O_3 + \beta FeOOH + \gamma FeH_x$$

ici les rapports des concentrations mènent à des valeurs négatives de a(a= -0.04). Donc, nous rejetons l'hypothèse.

Hypothèse 5

Nous supposons

$$\alpha FeOOH + \beta Fe(OH)_3 + \gamma FeH_x$$

des rapports de concentrations nous avons :

$$\frac{\alpha}{\alpha+\beta+\gamma} = 0{,}79 \quad \text{et} \quad \frac{\alpha+3\beta}{\alpha+\beta+\gamma} = 0{,}89$$

ce qui donne a = 0,79, b = 0,03 et g = 0,18. En faveur de cette hypothèse, les valeurs des rapports, l'énergie de liaison du Fe_{2p} et celle des OH^{-} prédominants.

Donc la composition serait:

$$79\% FeOOH + 3\% Fe(OH)_3 + 18\% FeH_x$$

La présence d'hydrogène dans ces échantillons pourrait aussi expliquer le fait que, par chauffage à 773K sous UHV, l'intensité du pic correspondant à l'espèce OH^- dans le O_{1s} augmente, en effet l'hydrogène peut migrer vers la surface et réagir avec l'oxygène présent.

Il est possible pour l'échantillon ULA d'établir des modèles morphologiques, à partir des rapports de concentrations (tableaux 2.6 et 1.2). Nous proposons un modèle de surface du type 3 , référence de blocs comme indiqué sur les fig. 2.24a et. 2.24b; avec une taille des blocs SiO_2 plus faible que le libre parcours moyen inélastique dans ce composé.

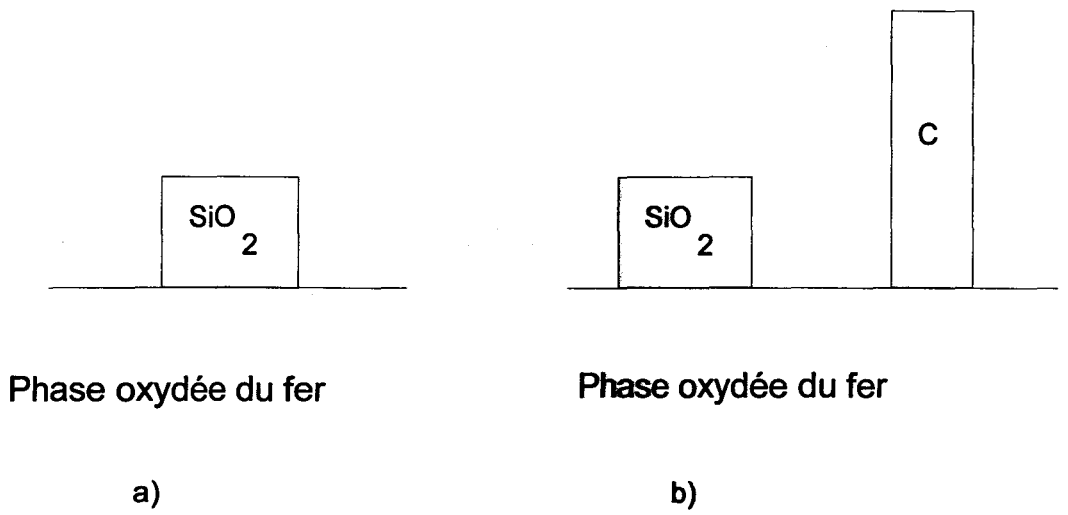
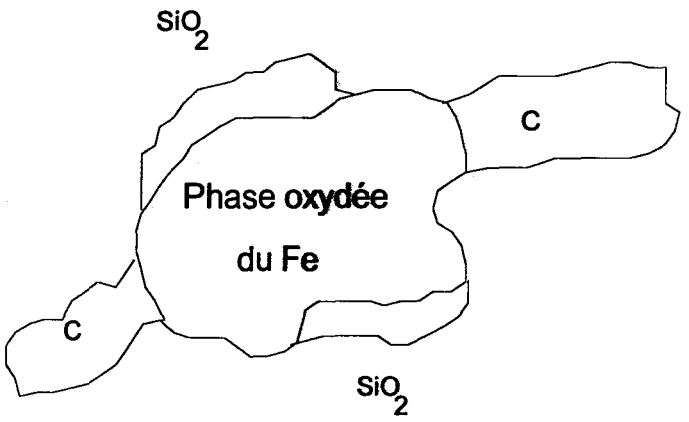


Figure 2.24.- Modèle de blocs pour l'échantillon ULA: a) échantillon naturel ULA2(AR) b) échantillon après test catalytique ULA1(AR).

Le modèle pour l'échantillon ULA1 utilise les mêmes hypothèses que pour ULA2 mais en tenant compte des blocs de carbone graphitique. Le modèle proposé est schématisé



sur la fig.2.25.

Fig. 2.25 Modèles schématique pour l'échantillon ULA1(AR).

2.1.3 Echantillons LV

2.1.3.1 Détermination des énergies de liaison

Dans ces latérites, l'examen attentif des mesures SPX nous a permis de conclure que, contrairement aux échantillons ULA, l'énergie de liaison du niveau C_{1s} (285,0 eV) du carbone de contamination est une bonne référence et permet une interprétation cohérente des résultats.

2.1.3.2 Echantillons LV4 et LV6, *(contenant comme éléments principaux Fe, Al et O).*

Sur les figures 2.26a et 2.26b sont présentés les pics photoélectroniques du niveau Fe_{2p} pour ces échantillons respectivement à l'état naturel et calciné respectivement. On n'observe, à l'erreur expérimentale près, aucune modification des valeurs d'énergie, du niveau $Fe_{2p3/2}$ après calcination.

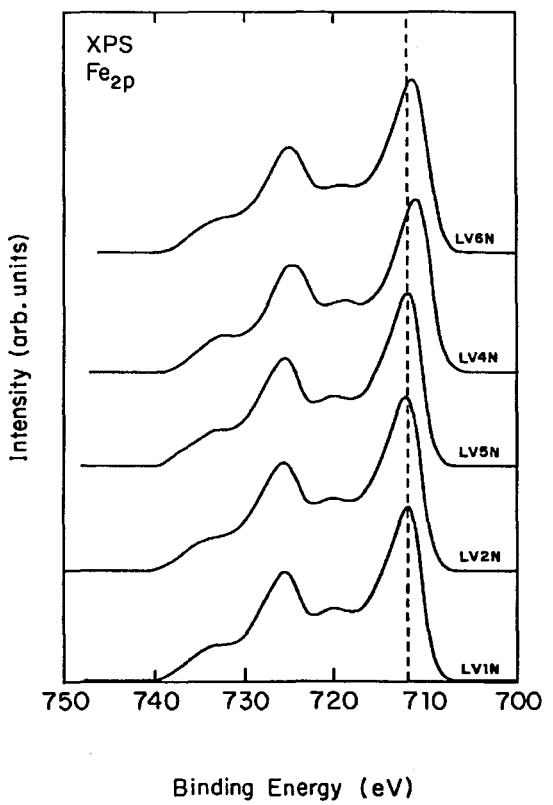


Figure2.26(a)

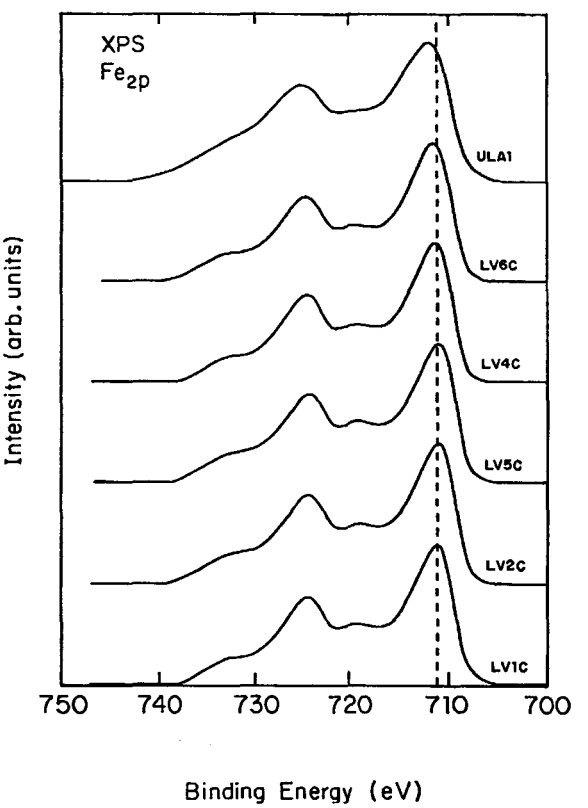


Figure 2.26(b)

Figure 2.26(a).- Spectres XPS du fer Fe2p dans les échantillons LV1, LV2, LV5, LV4 et LV6 à l'état naturel (N). (b).- Spectres XPS du fer Fe2p dans les échantillons LV1, LV2, LV5, LV4 et LV6 à l'état calciné (C). Le spectre XPS du fer Fe2p dans l'échantillon ULA1 est montré à titre de comparaison.

La forme du pic Fe2p est semblable à celles trouvées dans les composés Fe_2O_3 ou FeOOH [6 , 41 , 42] aussi bien à l'état naturel que calciné, comme on peut le vérifier après comparaison de chaque pic du niveau Fe_{2p} avec ceux correspondants à l'échantillon ULA1 (voir fig. 2.23) dans lequel la phase oxydée Fe_2O_3 est décelée.

Dans les figures 2.27a et 2.27b sont présentés les pics O_{1s} pour les échantillons LV4 et LV6 à l'état naturel et après calcination. Le pic O_{1s} de ces échantillons à l'état naturel est asymétrique; ce qui permet de faire une décomposition vraisemblable en deux composantes, dont les énergies sont 532,0 eV et 530,0 eV, montrés dans le tableau 2.7, où, aussi, sont présentés les valeurs des énergies de liaison des niveaux $Fe_{2p3/2}$, Si_{2s}, Al_{2p}, Al_{2s}, utilisées pour la caractérisation de ces échantillons. D'après la fig. 2.27 on peut penser que le pic O_{1s} devienne symétrique après calcination, dans les échantillons LV4 et LV6, avec une seule espèce à 531,6 eV, valeur qui ne correspond pas avec celle attendue pour l'oxygène dans Fe_2O_3 et en bon accord avec une espèce oxygène associée à la présence de $FeAl_2O_4$ [4].

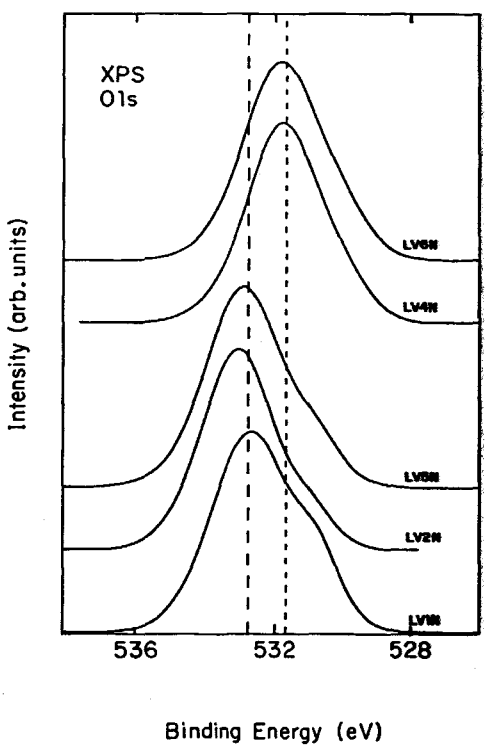


Figure2.27(a)

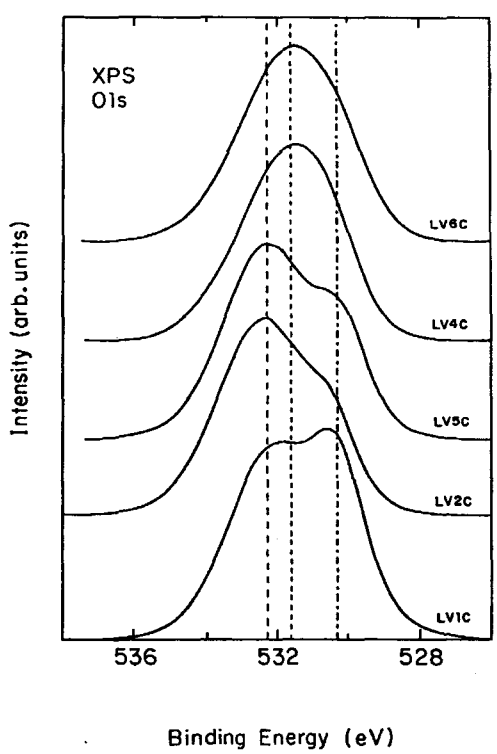


Figure2.27(b)

Figure 2.27(a).- Spectres de l oxygène O1s dans les échantillons LV1, LV2, LV5, LV4 et LV6 à l'état naturel (N). Les pointillés repèrent les composantes situées respectivement à 532,8 eV pour LV1N, 531,8 eV pour LV4N. (b).- Spectres XPS de l'oxygène dans les échantillons LV1, LV2, LV5, LV4 et LV6 après calcination (C). Les pointillés repèrent les composantes situées respectivement à 532,3 eV pour LV1C, à 531,6 eV pour LV4C et à 530,3 eV pour LV5C.

Pour vérifier la présence ou l'absence d'une phase oxyde Fe_2O_3 dans LV4 et LV6 nous avons choisi l'échantillon LV4 qui présente la teneur en silice la plus faible. Nous avons soumis l'échantillon LV4C aux différents traitements décrits précédemment pour l'échantillon ULA1 dans lequel nous avons détecté la phase Fe_2O_3 : réduction par l'hydrogène (flux 3l/h, PH2=0,1 atm.), analyse SPX, puis bombardement des ions Ar^+ et enfin analyse SPX.

Nous constatons que l'échantillon LV4 présente un comportement totalement différent de celui de ULA1 lors de ces différents traitements. En effet, sur des spectres SPX présentés sur la fig. 2.28., on remarque que le fer dans l'échantillon LV4 que le fer dans les échantillons ULA en fonction des différents traitements employés. La différence importante est que LV4 et LV6 ne présentent pas d'effet de charge différentiel. Ces résultats nous conduisent à proposer l'hypothèse que le fer est lié à une espèce aluminate. Si la phase Fe_2O_3 est présente dans notre échantillon elle doit l'être en quantité extrêmement faible, telle qu'on ne peut pas la déceler par SPX. L'analyse des pics Al_{2p} et Al_{2s} ne permet pas de distinguer les différentes phases d'aluminate, alumine, hydroxyde d'aluminium où aluminosilicates, ceci en raison de la similitudes des valeurs des énergies de liaison [43 , 46].

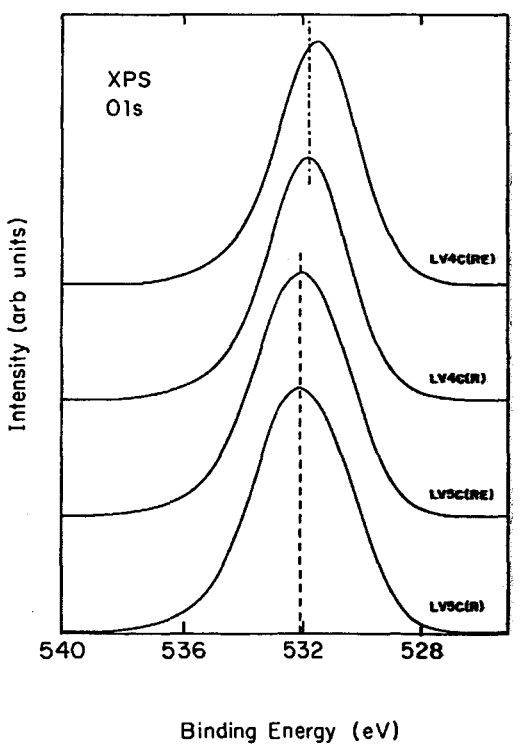


Figure 2.28(a)

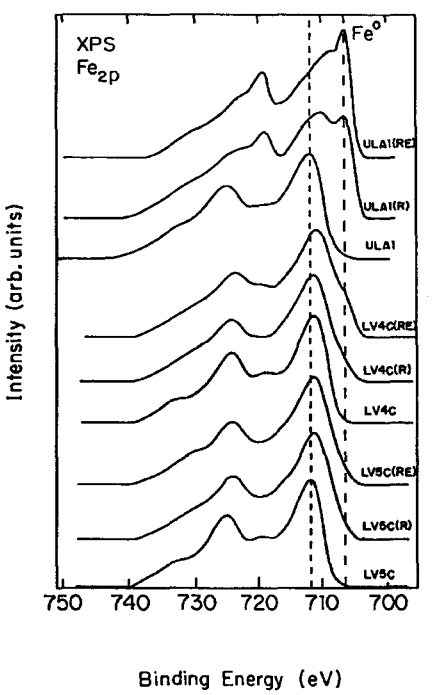


Figure 2.28(b)

Figure 2.28(a).- Spectres XPS de l'oxygène O1s dans les échantillons LV4C et LV5C après réduction sous hydrogène (R) et après décapage par ions argon (E). (b) Spectres XPS du fer Fe2p dans les échantillons LV4C, LV5C et ULA1 après les traitements consécutifs: réduction sous hydrogène (R) et décapage par ions argon (E).

Tableau 2.7.-Energies de liaison des différents niveaux des laterites LV, référence niveau C1s (285,0eV) du carbone de contamination

Echantillon	Condition [a]	Al_{2p} (eV)[b]	Al_{2s} (eV)[b]	Si_{2s} (eV[b])	$Fe_{2p3/2}$ (eV)[c]	Fe_{3p} (eV)[c]	O_{1s} (eV)[b]	Stoechiométrie superficielle
LV1	AR	74,4 (2,2)	119,1 (2,5)	154,1 (2,9)	712,0	55,7	532,8 (2,6) 530,8 (1,7)	$Fe_{0,51}Al_1Si_{0,51}O_{4,73}$
LV2	AR	74,5 (2,1)	119,5 (2,5)	154,2 (2,8)	712,2	56,0	533,1 (2,4) 530,9 (1,6)	$Fe_{0,26}Al_1Si_{0,78}O_{4,45}$
LV3	AR	74,6 (2,2)	119,4 (2,6)	154,3 (2,9)	711,5	55,9	532,3 (2,6) 530,3 (1,8)	$Fe_{0,11}Al_1Si_{0,51}O_{4,73}$
LV4	AR	74,3 (2,1)	119,1 (2,6)	-	711,1	55,5	531,8 (2,5) 529,9 (1,8)	$Fe_{0,11}Al_1O_{2,90}$
LV5	AR	74,7 (2,2)	119,4 (2,5)	154,1 (2,9)	712,1	55,7	533,0 (2,5) 530,9 (1,9)	$Fe_{0,44}Al_1Si_{0,95}O_{5,53}$
LV6	AR	74,6 (2,2)	119,2 (2,7)	-	711,5	55,9	531,9 (2,6) 530,0 (1,8)	$Fe_{0,12}Al_1O_{2,80}$
LV1	AC	74,6 (2,6)	119,3 (3,1)	154,0 (3,2)	711,0	55,6	532,3 (2,7) 530,3 (2,0)	$Fe_{0,56}Al_1Si_{0,55}O_{3,97}$
LV2	AC	75,2 (2,8)	119,8 (3,1)	154,0 (3,1)	711,4	55,8	532,5 (2,9) 530,5 (1,7)	$Fe_{0,34}Al_1Si_{0,81}O_{3,99}$
LV3	AC	74,4 (2,6)	119,1 (3,0)	153,9 (3,3)	711,1	55,6	532,2 (2,9) 530,2 (1,8)	$Fe_{0,51}Al_1Si_{0,51}O_{4,73}$
LV4	AC	74,7 (2,3)	119,4 (2,8)	-	711,3	55,6	531,6 (3,3)	$Fe_{0,15}Al_1O_{2,08}$
LV5	AC	75,0 (2,8)	119,7 (3,2)	154,0 (3,2)	710,8	55,1	532,4 (2,8) 530,2 (1,7)	$Fe_{0,59}Al_1Si_{1,01}O_{5,02}$
LV6	AC	74,8 (2,5)	119,5 (2,9)	-	711,3	55,4	531,4 (3,5)	$Fe_{0,12}Al_1O_{2,05}$

[a] AR, frais; AC, après calcination. [b] Valeurs $\pm$0,2 eV, [c] Valeurs $\pm$0,4 eV. Les valeurs entre parenthèses sont les largeurs à mi hauteur (LMH)

Les résultats de diffraction de rayons X montrent que, à l'état naturel, LV4 et LV6 ont beaucoup de gibsite qui, après calcination, se transforme en Al_2O_3; ceci est en bon accord avec le déplacement de l'énergie de liaison du pic O_{1s} lorsqu'on passe de l'état naturel à l'état calciné.

2.1.3.3 Echantillons LV1, LV2 et LV5 (*éléments principaux : Fe, Al, Si,O*))

Les échantillons LV1, LV2 et LV5 contenant des quantités importantes de silice présentent entre eux une grande similitude. Pour les échantillons à l'état naturel, les énergies de liaison pour les niveaux Fe_{2p}, O_{1s}, Si_{2s} sont les mêmes et le comportement après calcination est, pour ces niveaux, le même.

D'après les résultats présentés dans le tableau 2.7 on peut voir que dans ces échantillons l'énergie du niveau Si2s reste inchangée, à l'erreur expérimentale près, entre les états naturel et calciné, la valeur de l'énergie de liaison ne correspond pas à celle de la phase SiO_2. Parallèlement, après calcination, le niveau $Fe_{2p3/2}$ subit un déplacement vers les plus basses énergies. Les pics photoélectroniques de ces échantillons dans les états naturel et calciné sont reproduits sur les figures 2.26a et b. On peut constater que la forme du pic Fe_{2p} ressemble à celle trouvée pour les phases Fe_2O_3 et FeOOH dans lesquelles le fer est l'état d'oxydation +3.

La région O_{1s} pour LV1, LV2 et LV5 dans les états naturel et calciné est présentée sur les fig. 2.27a et 2.27b. L'asymétrie observée dans la forme des pics O_{1s} permet de faire une décomposition, en deux composantes dont les valeurs d'énergie sont présentées dans le tableau 2.7. Nous avons trouvé deux espèces oxygène l'une, à 533,0 eV et l'autre à 530,8 eV sur les échantillons à l'état naturel, qui subissent un déplacement vers les valeurs de plus faible énergie de liaison, 532,2 eV et 530,2 eV, respectivement lors de la calcination. Afin de vérifier la présence ou l'absence de Fe_2O_3 nous avons choisi d'étudier la latérite LV5 dont la teneur en silicium est la plus importante et nous l'avons soumise au traitement de réduction sous hydrogène et au décapage avec des ions Ar^+ comme cela a déjà été décrit dans le paragraphe précédent.

La fig. 2.28 présente les pics photoélectroniques Fe_{2p} et O_{1s} pour cet échantillon (LV5) après les différents traitements; on peut observer des différences de comportement avec l'échantillon ULA1. Comme on a déjà constaté sur les échantillons LV4 et LV6, le Fe

est beaucoup plus stable dans l'échantillon LV5 que dans l'échantillon ULA1. Ceci nous amène à affirmer que dans les échantillons LV1, LV2 et LV5 le fer ne serait pas présent sous la forme oxyde Fe_2O_3. Les différences que ces échantillons présentent pour le pic O_{1s} par rapport a ceux du LV4 et LV6 sont évidentes et permettent d'écarter la présence d'aluminate de fer et nous incite à faire l'hypothèse d'un silicate de fer; l'espèce O1s à 530,8 eV avant calcination et 530,2 après calcination serait liée au fer dans le silicate hydraté, dans l'état naturel, et dans le silicate sec après calcination. La présence des ions OH^- liés à l'atome de fer dans l'échantillon naturel (hydrates) pourrait expliquer la valeur obtenue pour l'énergie du niveau $Fe_{2p3/2}$ (712,0 eV), et leur disparition après calcination pourrait expliquer le déplacement de cette énergie jusqu'à 711,0 eV dans les échantillons calcinés (déshydratés). Les espèces O_{1s} à 533,0 eV, dans les échantillons naturels, et à 532,2 eV dans les solides calcinés seraient en rapport avec les composés de silicium et aluminium avec un différent degré d'hydratation dans les uns et les autres.

Nos études de diffraction de rayons X indiquent la présence de gibsite et kaolinite, ce qui nous permet d'affirmer que les échantillons LV1, LV2 et LV5 seraient composés, à l'état naturel, de gibsite, de kaolinite et d'un silicate de fer hydraté et à l'état calciné d'alumine, de kaolin et d'un silicate de fer anhydre.

2.1.3.4 Exploitation Quantitative

Les stoechiométries de surface obtenues à partir des mesures d'intensité des spectres SPX, sont reportées dans le tableau 2.7 pour les échantillons LV à l'état naturel et après calcination. Plusieurs concentrations de Fe, Al et Si sont présentes dans les échantillons étudiés. L'échantillon LV4 ne contient presque pas de Si et a aussi une faible teneur en Fe. La teneur de Si augmente selon: LV3 ~ LV1< LV2< LV5; cet ordre ne change pas lors de la calcination. Pour la teneur en fer la série obtenue est: LV4< LV2< LV3 ~ LV5< LV1. Après calcination tous les échantillons présentent une légère augmentation de la teneur en Fe, sauf pour l'échantillon LV1 pour lequel elle ne change pas.

Il faut signaler que la concentration d'oxygène présentée correspond à l'oxygène total; ce qui signifie que toutes les espèces oxygène : O^{2-}, OH^-, H_2O sont prises en compte. A l'état naturel, les échantillons contiennent une grande quantité d'eau, la diminution de l'intensité du pic oxygène lors de la calcination (AC) est due à la perte d'eau et des ions OH^-.

Résultats :

L'ensemble des résultats qualitatifs obtenus précédemment est en accord avec la présence de phases superficielles silicate de fer :

LV1: 23% silicate de Fe, 11% kaolin et 66% gibsite

LV2: 18% silicate de Fe, 39% kaolin et 43% gibsite

LV5: 27% silicate de Fe, 46% kaolin et 27% gibsite

LV4: 88% Al(OH)3 + 12% $FeAl_2O_4$

LV6: 85% Al(OH)3 + 15% $FeAl_2O_4$

Les rapports des concentration à la surface obtenus par SPX sont présentés dans le tableau 2.9; la comparaison de ces résultats avec ceux obtenus pour la composition en volume déterminée dans le 1er chapitre (tableau 1.3) permet l'élaboration de trois modèles possibles pour la structure morphologique des échantillons; ces modèles sont présentés sur la figure 2.29.

Pour des raisons de clarté, nous allons prendre l'échantillon LV1 comme exemple pour l'étude de ces modèles. Le premier modèle suppose que l'échantillon est homogène (fig 2.29a), le deuxième considère que l'échantillon est organisé en couches (fig 2.29b) et le troisième suppose que l'échantillon est composé de blocs qui ne couvrent pas entièrement le support (fig 2.29c).

Tableau 2.9.- Rapport des concentrations en surface des différents éléments présents dans les échantillons LV et ULA

	SURFACE											
Echant.	AR						AC					
	nFe/nAl	nFe/nSi	nSi/nAl	nO/nAl	Fe/(Al+Si)	Si/(Al+Si)	nFe/nAl	nFe/nSi	nSi/nAl	nO/nAl	Fe/(Al+Si)	Si/(Al+Si)
LV1	0,52	1,02	0,51	4,64	0,34	0,34	0,53	0,96	0,55	3,91	0,34	0,35
LV2	0,30	0,38	0,80	4,47	0,17	0,44	0,36	0,42	0,85	4,02	0,19	0,46
LV3	0,41	0,85	0,48	4,28	0,28	0,32	0,56	1,12	0,50	3,74	0,37	0,33
LV4	0,11	5,5	0,02	2,77	0,11	0,02	0,14	7,0	0,02	2,08	0,14	0,02
LV5	0,45	0,45	1,00	5,25	0,22	0,50	0,58	0,57	1,02	4,88	0,29	0,50
LV6	0,13	1,44	0,09	2,81	0,12	0,08	0,11	1,57	0,02	2,05	0,10	0,06
ULA1	----	0,53	----	6,93	----	----	----	----	----	----	----	----
ULA2	----	0,74	----	3,85	----	----	----	----	----	----	----	----

	LV1		MODELES SCHEMATIQUES
	Volume	Surface	
nFe/nAl	0,64	0,52	fig. A a) Fe - Al - Si; b) Al / Fe; c) Fe / Al
nFe/nSi	1,15	1,02	fig. B a) Fe - Al - Si; b) Si / Fe; c) Fe / Si
nSi/nAl	0,60	0,51	fig C a) Fe - Al - Si; b) Al / Si; c) Si / Al

Fig.2.29.- Les trois modèles possibles pour la structure morphologique des échantillons LV.

A partir des rapports des concentrations nFe/nAl, nFe/nSi et nSi/nAl pour le volume d'une part et pour la surface dans la région analysée par SPX (~100 Å de profondeur), d'autre part, on constate que la surface est enrichie en aluminium et appauvrie légèrement en fer et fortement en silicium, par rapport au volume plus faible.

Ces résultats peuvent être expliqués par le premier modèle, mais en considérant un processus de migration des éléments dans l'échantillon. Pour mieux expliquer ceci, imaginons un échantillon avec des rapports de concentration en volume nFe/nAl= 0,5, nFe/nSi=1,0 et nSi/nAl=0,5 et avec des rapports en surface 3/8 , 3/2 et 0.25 respectivement. Sur la fig. 2.30a nous représentons, de façon schématique, l'échantillon lorsque les rapports des concentrations en surface et en volume ont les mêmes valeurs.

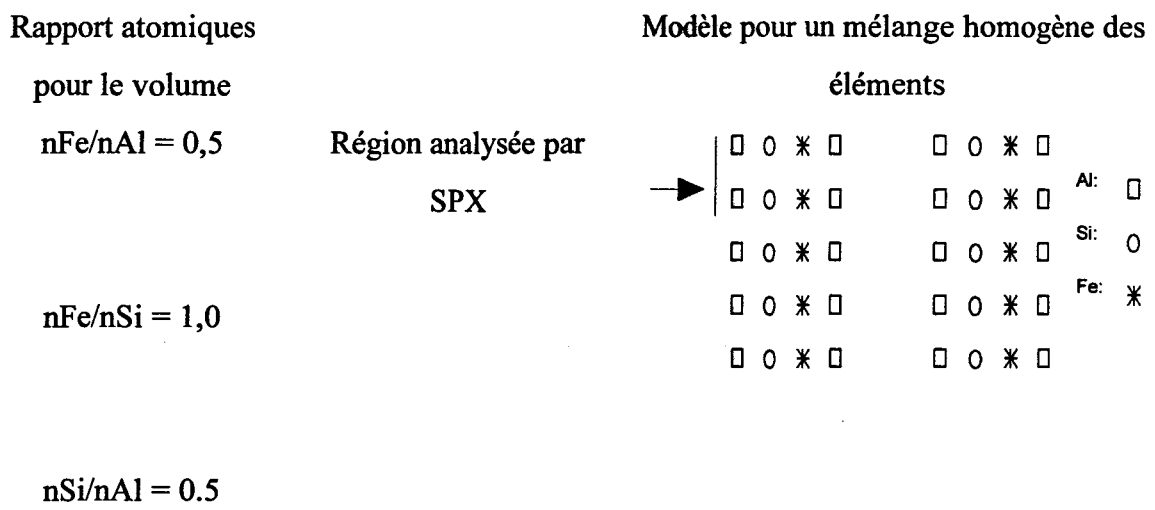


Fig. 2.30a

Sur la figure 2.30b est présentée la situation lorsque les processus de migration ont eu lieu. Dans ce cas, on a rn surface nSi< nFe< nAl, en accord avec les valeurs choisies 3/8, 3/2 et 0.25, et la surface appauvrie en Fe et Si pour obtenir la composition moyenne correcte de l'échantillon.

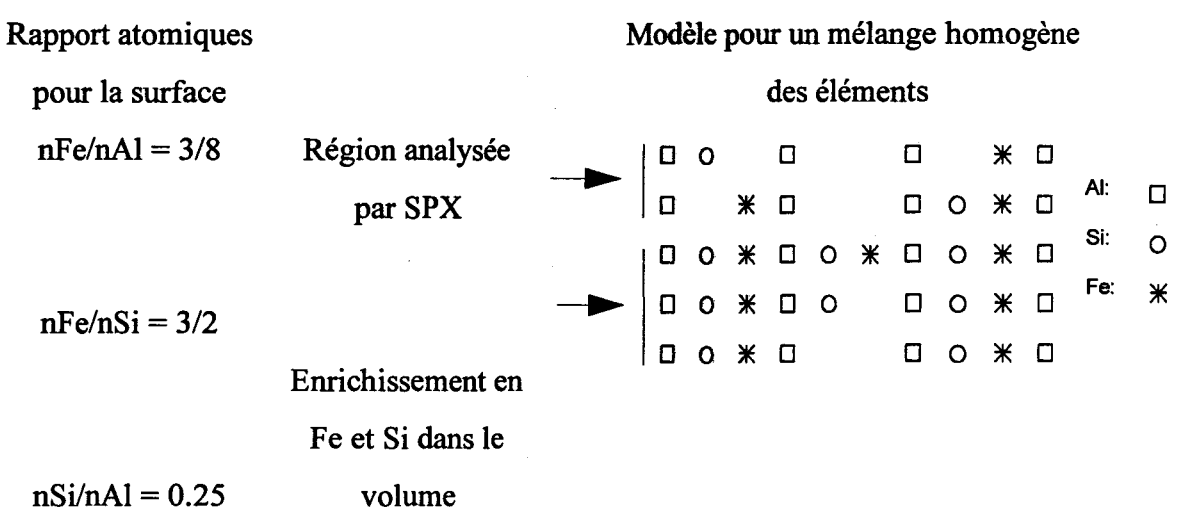


Fig. 2.30b.

Les valeurs obtenues pour les rapports quantitatif nFe/nAl, nFe/nSi, nSi/nAl dans l'échantillon LV1 pourraient être expliquées par ce modèle, cependant nos résultats montrent que les échantillons contiennent plusieurs phases : gibsite, kaolinite et silicate de fer, ce qui nous conduit à écarter ce modèle.

Dans l'hypothèse du deuxième modèle (par couches) les valeurs des rapports nFe/nAl et nSi/nAl peuvent être expliquées en admettant que la couche de gibsite est au-dessus de celle du silicate de fer [fig. 2.29,a,b) et 2.29,c,b)] et le rapport nFe/nSi indique que la couche de Kaolinite est en-dessous de celle du silicate de fer; la structure serait donc celle présentée sur la fig. 2.31.

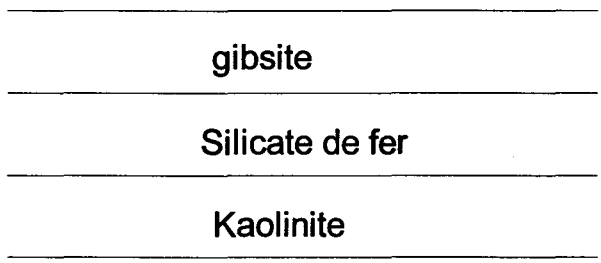


Fig. 2.31. Configuration par couches.

Si nous considérons le troisième modèle (par blocs) les valeurs des rapports peuvent s'expliquer avec une configuration dans laquelle il y a des blocs de silicate de fer sur la gibsite avec des tailles plus grandes que le libre parcours inélastique l, et des blocs de Kaolinite dont la taille est plus grande que celle des blocs de silicate de fer (fig. 2.32). Cependant, dans le second modèle, l'épaisseur de la couche de gibsite serait trop faible pour pouvoir être observée en rayons X, ce qui n'est pas le cas (cf. Chapitre I). Ce qui nous conduit à considérer le modèle de blocs (fig. 2.32) comme étant le plus probable.

Nous voyons donc, que le deuxième et le troisième modèles rendent compte des valeurs des rapports.

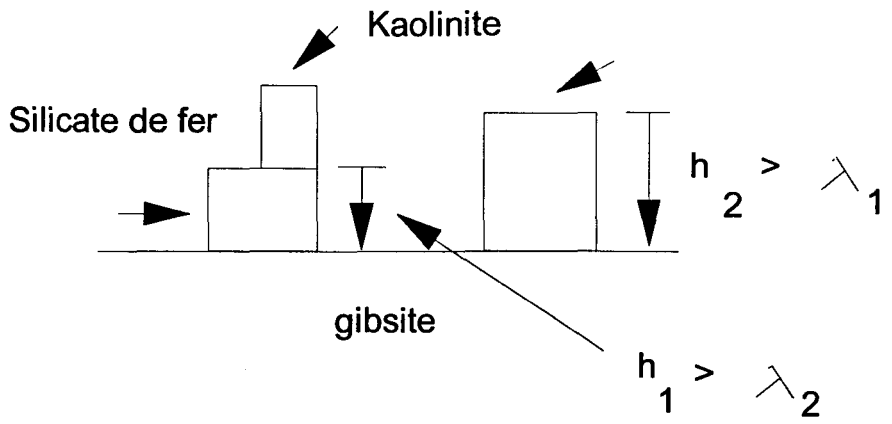
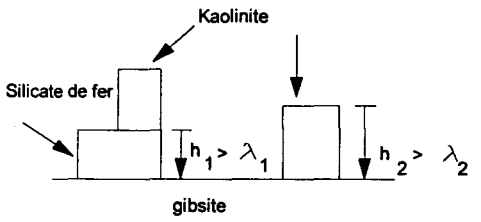


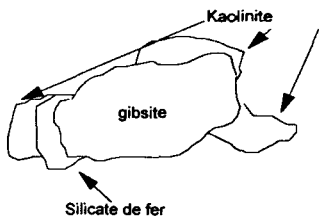
Fig.2.32.- Modèle schématique proposé pour l'échantillon LV1.

En considérant les résultats obtenus pour les autres échantillons, nous pouvons proposer les diagrammes schématiques présentés sur la figure 2.33. L'échantillon LV2 suit le même comportement que LV1 mais les blocs de silicate de fer devraient être proportionnellement plus hauts que ceux contenus sur le solide LV1. Dans LV3,les valeurs obtenues pour nSi/nAl; montrent que la phase kaolin a une meilleure dispersion sur le support (gibsite); le type de dispersion de silicate de fer est identique à celui observé sur LV1 et LV2. L'échantillon LV5 est analogue à LV1 et LV2. Pour des échantillons LV4 et LV6 nous considérons uniquement le rapport nFe/nAl puisque la teneur en Si est trop faible pour conduire à des rapports significatifs, cela nous conduit à établir une plus grande présence de Al_2O_3 et/ou $Al(OH)_3$ à la surface, par rapport à la phase aluminate.

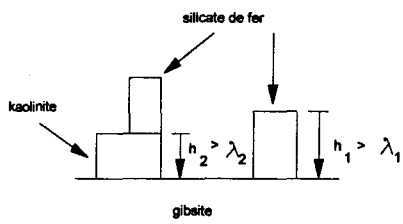
Echantillon MODELES SCHEMATIQUES

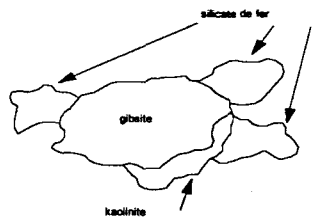
LV1



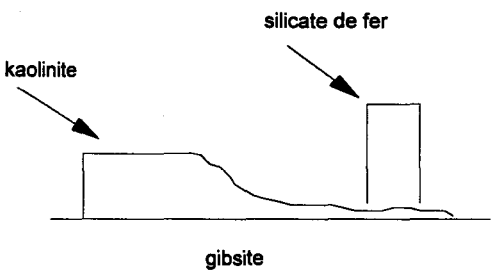


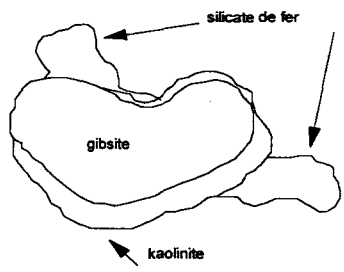
LV2



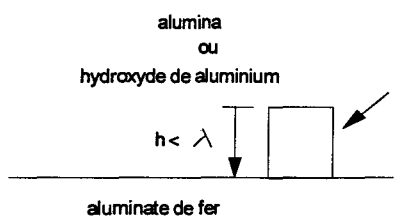


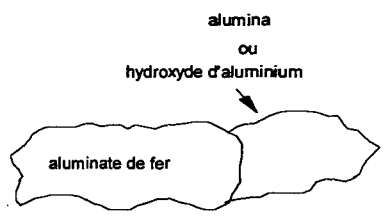
LV3



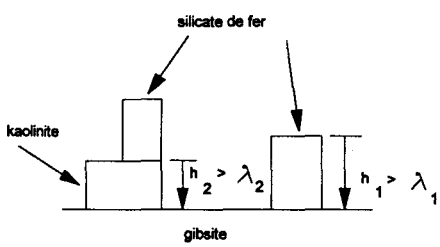


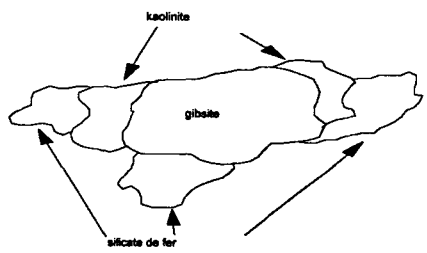
LV4



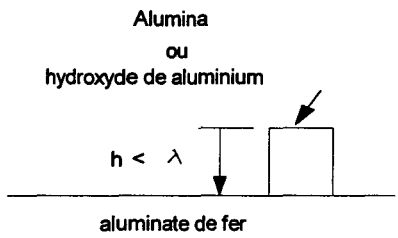


LV5





LV6



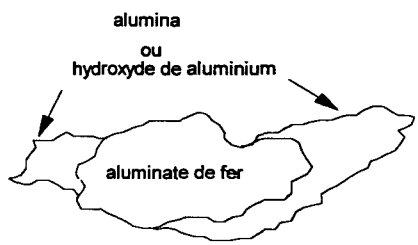


Fig. 2.33.- Modèles schématiques élaborés à partir des résultats des rapports atomiques obtenus par SPX et par analyse élémentaire.

CONCLUSION

Nos résultats SPX montrent clairement la présence d'un effet de charge différentiel sur les échantillons ULA. Cet effet n'est pas dû uniquement à l'hétérogénéité des échantillons et aux effets possibles de taille des particules, mais peut être également en rapport avec la présence d'hydrogène dans les échantillons.

La précision de cet effet de charge et l'utilisation de deux énergies de référence interne donnent une cohérence totale à la détermination des énergies de liaison des niveaux atomiques. Nous devons souligner que les changements dans les spectres SPX observés sont dus, comme on l'a montré, à un effet de charge présent dans les échantillons qu'il doit être traité soigneusement car dans des cas similaires ils pourraient être attribués, à tort, à un déplacement chimique.

Les résultats SPX montrent que SiO_2 est inerte vis à vis du traitement réducteur sous par l'hydrogène mais que, par contre, le fer, en plus de sa réduction, devient plus sensible au décapage ionique. L'échantillon contiendrait de l'hydrogène lié au fer sous la forme FeH_x; cette espèce H pourrait être chargée négativement.

Nos résultats SPX et ceux obtenus par thermogravimétrie, analyse thermique différentielle et diffraction des rayons-X permettent de donner la composition en surface des échantillons et d'établir la transformation de structure qu'ils subissent lors du traitement de calcination. Ces transformations structurales se mettent en évidence par la transformation de la gibsite en alumine et l'augmentation des largeurs des pics photoélectroniques. Il a été possible, dans cette étude, de montrer que, en surface, le fer et le silicium ne sont pas présents sous forme d'oxydes séparés. L'aluminium est présent sous forme d'oxyde ou d'hydroxyde et d'aluminate de fer dans les échantillons LV4 et LV6, et hydroxyde et sous forme d'aluminosilicate dans LV1, LV2 et LV5. Les latérites LV ne présentent pas l'effet de charge différentiel obtenu sur l'échantillon ULA1.

BIBLIOGRAPHIE

1 M. P. Seah, Surf. Interface Anal., 14 (1989) 488.

2 E. Paparazzo, J. Phys. D: Appl. Phys., 20 (1987) 1091.

3 E., Paparazzo, Surf. and Interface Anal., 12 (1988) 115.

4 E. Paparazzo, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 43 (1987) 97.

5 Nefedov, V. I., Gati, D., Dzhurinskii, B. F., Serguihin, N. P. and Salyn Ya. V., Russian Journal of Inorganic Chemistry, 20 (1975) 1278.

6 Brundle,C. R., Chuang, T. J. and Wandelt, K., Surf. Sci., 68 (1977) 459.

7 McIntyre, N. S. and Zetaruk, D. G., Anal. Chem., 49 (1977) 1521.

8 Mills, P. and Sullivan, T. L., J. Phys. D: Appl. Phys., 16 (1983) 723.

9 Wagner, C. D. , Six, H. A., Jansen, W. T., Taylor, J. A., Appl. Surf. Sci., 9 (1981) 203.

10 Nefedov, V. I., J. Electron Spectros. Relat. Phenom., 25 (1982) 29.

11 T. E. Madey, C. D. Wagner and A. Joshi, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 10 (1977) 359.

12 Th. Gross, M. Ramm, H. Sontang, W. Unger, H. M. Weijers and E. H. Adem, Surf. Interface Anal., 18 (1992) 59.

13 Swift, P., Surf. and Interface Anal., 4 (1982) 47.

14 Th. Gross, K. Richer, H. Sonntag, and W. Unger, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 48 (1989) 7.

15 C. D. Wagner, D. E. Passoja, H. F. Hillery, T.G. Kinisky, H.A. Six, W. T. Jansen and J. A. Taylor, J. Vac. Sci. Technol., 21 (1982) 933.

16 T. L. Barr, Apl. Surf. Sci., 15 (1983) 1.

17 C. D. Wagner, J. Vac. Sci. Technol., 15 (1978) 528.

18 T. E. Madey, C. D. Wagner and A. Joshi, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 10 (1977) 359.

19 A. E. Hughes and A. Sexton, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 50 (1990) Ci5.

20 T. J. Sarapatka, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 58 (1992) 233.

21 A. Stoch and J. Stoch, Surf. Interface Anal., 19 (1992) 487.

22 B. Carriere, J. P. Deville, D. Brion and J. Ecard, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 10 (1977) 85.

23 W. H. Gries and E. H. Adem., Mikrochimica Acta, II (1990) 71.

24 E. Paparazzo, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 50 (1990) 47.

25 R. V. Vempati, R. H. Lueppert, D. C. Dufner and D. L. Cocke, Soil Sci. Soc. Am. J. , 54 (1990) 695.

26 J. Haber, J. Stoch and L. Ungier, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 9 (1976) 459.

27 G. C. Allen, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 14 (1974) 1525.

28 Mendialdua, J., Barbaux, Y., Gengembre, L., Bonnelle, J. P., Grzybowska, B. and Gasior, M., Bull. Polish. Acad. Sci. Chim., 35 (1987) 213.

29 Stoch, A. and Stoch, J., Surf. Interface Anal., 19 (1992) 487.

30 Krebs, H. K. and Bonzel, H. P., Surf. Sci., 99 (1980) 571.

31 Krebs, H. K., Bonzel, H. P., Schwarting, W. and Gafner, G., J. Catal., 72 (1981) 199.

32 Welsh, I. D. and Sherwood, M. A., Phys. Rev. B, 40 (1989) 6386.

33 Clarke, N. S. and Hall, P. G., Langmuir, 7 (1991) 678.

34 Konno, H. and Nagayama, M., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 18 (1980) 341.

35 Harvey, D. T. and Linton, R. W., Anal. Chem., 53 (1981) 1684.

36 Hahiguchi, Y., Mizuno, K., Nagoshi, M., Kasamura, H., Shiozawa, K., Fujita, D. and Yoshihara, K., Surf. Interface Anal., 20 (1993) 276.

37 Jalowiecki, L., Wrobel, G., Daage, M. and Bonnelle, J. P., J. Catal., 107(1987)375.

38 Barbaux, Y. and Mendialdua, J., Third Report on project C.E.E. CI1-0573-F(CD) 1992-1993.

39 Sene, A., Jalowiecki-Duhamel, L., Wrobel, G. and Bonnelle, J. P., J. Catal.144 (1993) 554.

40 Jalowiecki, L., Grimblot, J. and Bonnelle, J. P., J. Catal., 126 (1990) 101.

41 Ingo, G. M. and Scoppio, L., Surf. Interface Anal., 18 (1992) 551.

42 Paparazzo, E., Dormann, J. L. and Fiorani, D., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 36 (1985) 77.

43 Adams, J. M., Evans, S., Reld, P. F., Thomas, J. M. and Walters, M. J., Anal. Chem., 49 (1977) 2001.

44 Adams, I., Thomas, J. M. and Bancroff, Earth Planet. Sci. Lett., 16 (19972) 429.

45 Seyama, H. and Soma, M., J. Chem. Soc., Faraday Trans., 81 (1985) 485.

46 Soma, M. and Seyama, H., Chem. geology, 55 (1986) 97.

CHAPITRE III

POTENTIEL DE SURFACE

CHAPITRE III

POTENTIEL DE SURFACE

La mesure du potentiel de surface donne directement les variations de la charge de la surface d'un échantillon soumis à différents traitements et peut être utilisée pour effectuer une étude cinétique de l'adsorption des espèces oxygène à la surface des matériaux. Nous avons utilisé la méthode du condensateur vibrant pour étudier des surfaces de latérites. Le but de ce chapitre est de donner le principe de l'exploitation des mesures du potentiel de surface obtenues dans certaines conditions expérimentales (température, pressions partielles des réactifs) et de dégager les informations utiles pour la compréhension du mécanisme de l'adsorption sur les latérites.

3.1 ETUDE DES INTERACTIONS SURFACE - ATMOSPHERE D'OXYGENE

La technique du potentiel de surface a été largement utilisée au laboratoire pour étudier les interactions existantes entre la surface du solide et l'atmosphère d'oxygène. La partie théorique et les détails expérimentaux sont donc présentés dans la partie annexe.

3.1.1 Adsorption de l'oxygène sur les latérites.

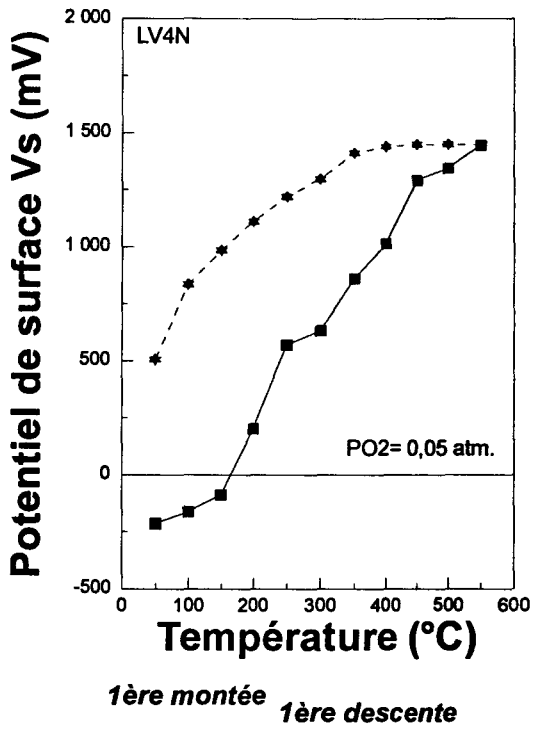
3.1.1.1 Potentiel de surface en fonction de la température.

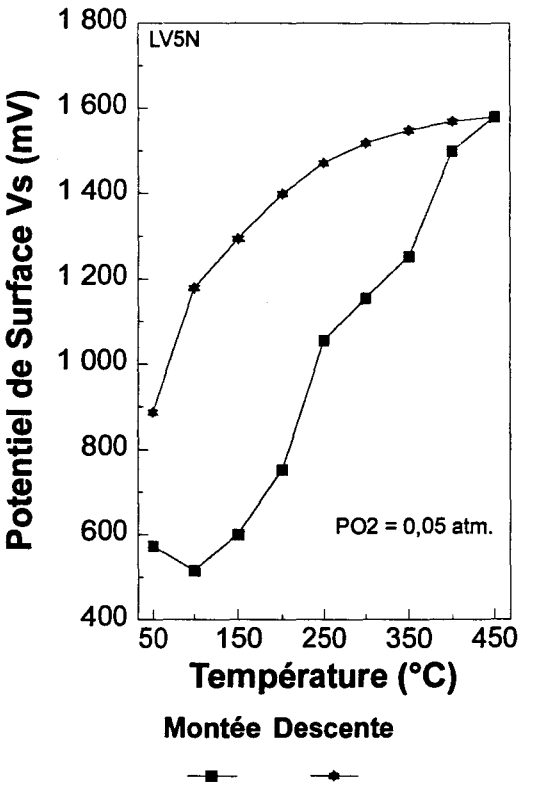
3.1.1.1.a Echantillons LVN.

Les variations du potentiel de surface avec la température sur les latérites naturelles (LVN): LV4, LV5 et LV6, sous flux argon-oxygène (PO_2= 0,05 atm) sont reproduites sur la figure 3.1.

On observe que, au départ, tous les échantillons montrent une faible variation de la valeur du potentiel de surface, les variations obtenues pour des températures croissantes et décroissantes ne sont pas identiques, ce qui indique que la surface n'est pas en équilibre avec la phase gazeuse. Les courbes présentent trois paliers: le premier correspond à des températures comprises entre 50 et 150 °C, le second à des températures comprises entre 250 et 300°C et le dernier aux températures supérieures à 450°C. Entre ces régions, le potentiel augmente rapidement, la surface devient donc plus négative par augmentation de la

température. Les valeurs du potentiel de surface des latérites, telles que LVN, évoluent au cours du traitement en température, ces variations sont à corréler avec les transformations de phases mises en évidence dans le chapitre I.





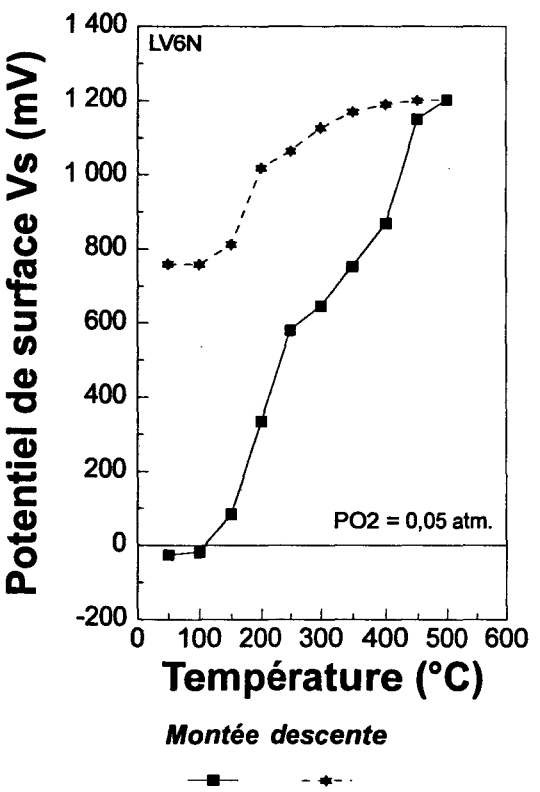


Fig. 3.1.- Variations du potentiel de surface en fonction de la température sur les latérites naturelles.

A température inférieure à 150°C, les résultats montrent une faible variation du potentiel de surface, cette variation correspond à la perte d'eau physisorbée que l'on observe par ATG. Pour la région de températures comprises entre 150°C et 250°C, on observe un saut de potentiel sur la courbe ; l'échantillon devient plus négatif ; cet intervalle de température est le même que celui pour lequel on observe : i) la perte de masse par ATG, et aussi ii) la transformation de phase sur les courbes d'analyse thermique différentielle (ATD). Cette grande variation du potentiel de surface est à corréler avec la transformation de la gibsite en oxyde d'aluminium, ce qui a été mis en évidence dans le chapitre I.

La deuxième vague de potentiel de surface se produit pour des températures comprises entre 300°C à 450°C, cette vague correspond à la deuxième rupture de pente observée sur les courbes d'analyse thermique différentielle dans l'intervalle de températures comprises entre 350°C et 450°C correspondant à la transformation de la bohémite en alumine.

Pour des températures supérieures à 450°C, on observe une faible variation du potentiel de surface qui est à corréler avec les faibles variations de perte de masse observée par ATG pour les mêmes températures.

Le fait que le potentiel n'est pas réversible pendant le refroidissement des échantillons est dû:

- aux transformations de phases que nous avons mises en évidence par analyse thermique différentielle
- à la perte de masse due au départ de l'eau de "constitution" des échantillons naturels.
- à l'oxydation des échantillons.

3.1.1.1b Echantillons ULA.

Echantillon ULA1

Les variations de potentiel de surface en fonction de la température (figure 3.2) obtenues par chauffage et refroidissement, pour l'échantillon ULA1,ne sont pas reproductibles, ce qui montre qu'aucun équilibre entre la surface et la phase gazeuse n'est obtenu.

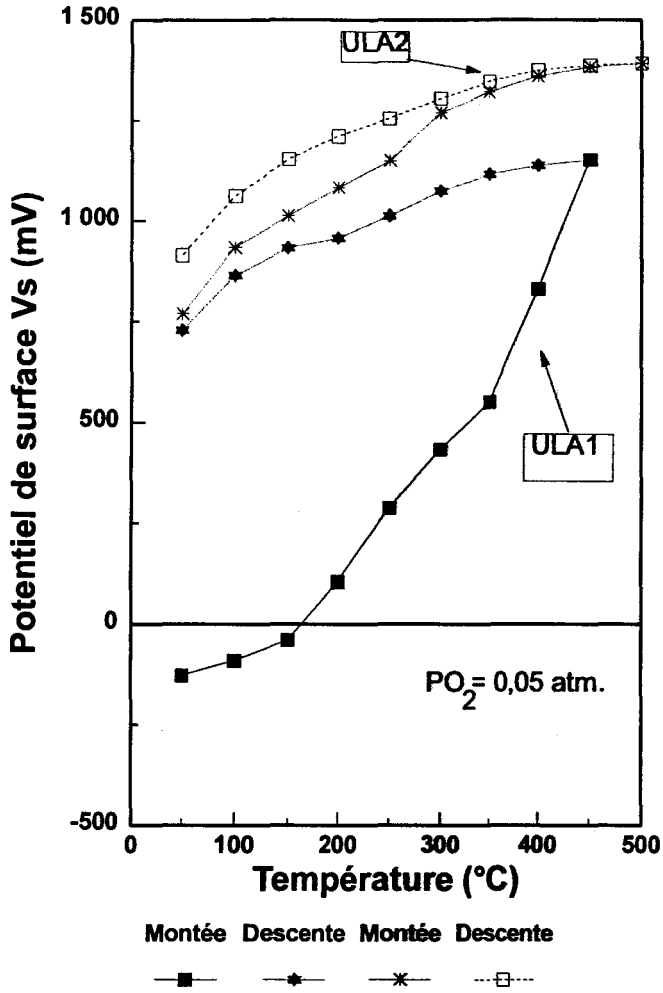


Figure 3.2.- Variation du potentiel de surface avec la température pour les échantillons ULA.

Sur la figure 3.3 les courbes de potentiel de surface et analyse thermogravimétrique sont reproduites. La courbe de potentiel de surface présente deux paliers de potentiel: le premier palier est obtenu pour des températures comprises entre 50°C et 150°C. En effet, dans ce domaine le potentiel varie très faiblement, et correspond à la perte d'eau physisorbée.

La deuxième région correspond à l'intervalle de températures comprises entre 150°C et 350°C, pour laquelle une variation linéaire du potentiel de surface est observée avec la température.

Pour des températures supérieures à 350°C, un saut de potentiel de surface est observé et ceci jusqu'à la température maximale de travail appliquée.

Ces résultats sont en accord avec la réoxydation de l'échantillon ULA1, certainement due à la forte interaction existant entre les cations Fe^{2+} et l'oxygène. Ce phénomène conduit à la dépopulation de ces cations alors que l'interaction avec le Fe^{3+} est faible.

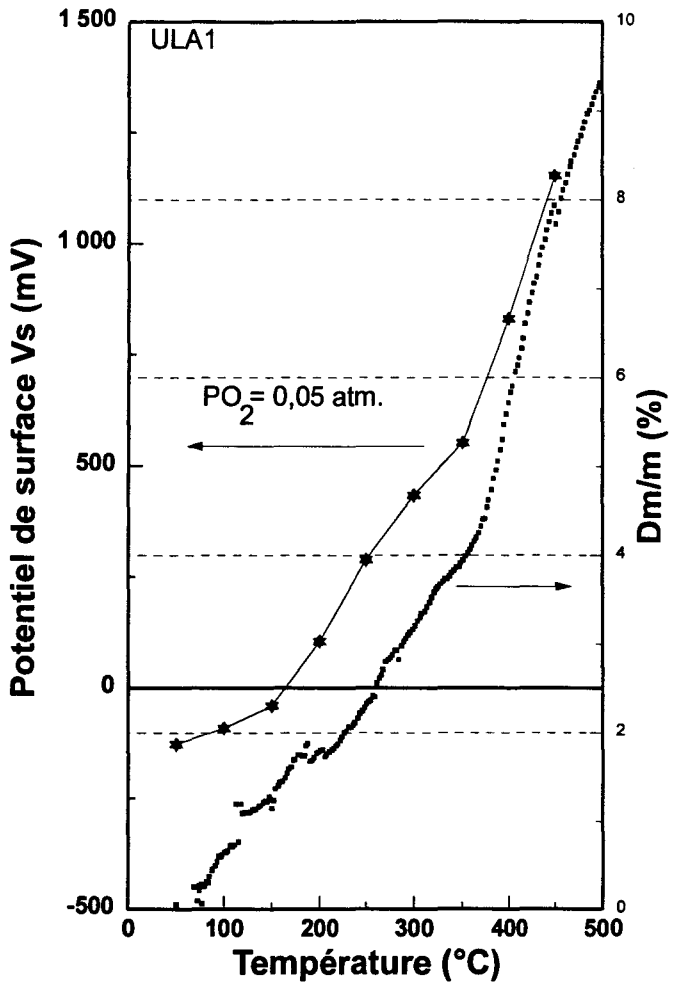


Figure 3.3.- Variation du potentiel de surface avec la température et analyse thermogravimétrique pour l'échantillon ULA1.

Echantillon ULA2

La courbe Vs en fonction de la température obtenue sous flux argon-oxygène (PO_2 = 0,05 atm.) est présentée sur la figure 3.2, les variations obtenues pour des températures croissantes et décroissantes sont identiques, ce qui indique que la surface est en équilibre avec la phase gazeuse.

Sur la figure 3.4 les courbes de potentiel de surface et d'analyse thermogravimétrique sont reproduites.

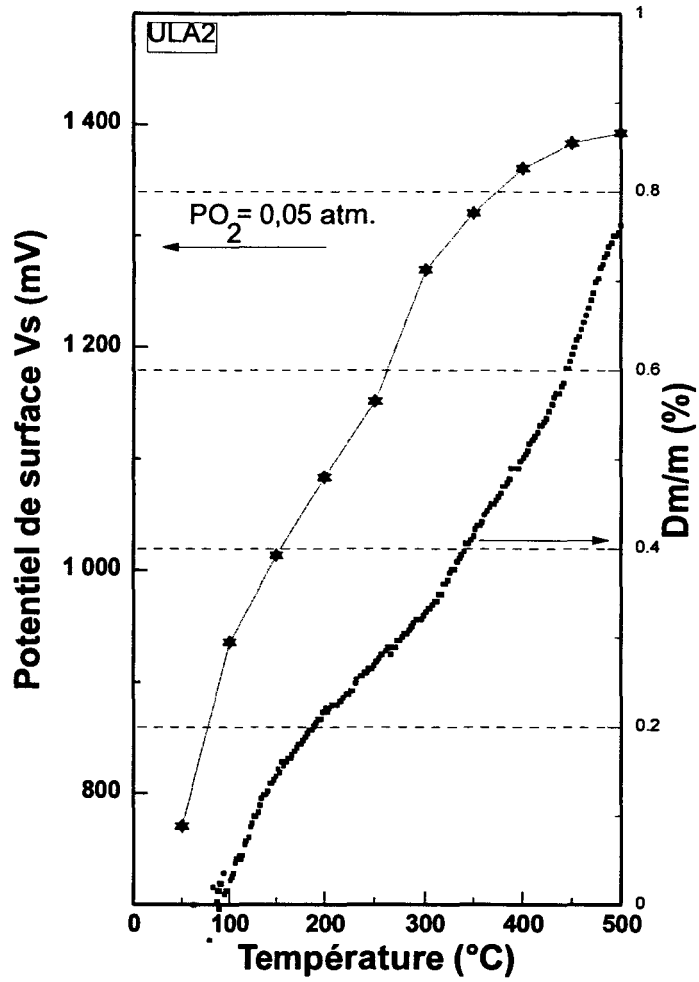


Figure 3.4.- Variation du potentiel de surface avec la température et analyse thermogravimétrique pour l'échantillon ULA2.

La courbe présente deux paliers : le premier correspondant à des températures comprises entre 150°C et 250°C ; le second pour des températures supérieures à 360°C. Entre 250°C et 300°C on observe un saut du potentiel de surface.

En ce qui concerne la première région, une variation linéaire du potentiel de surface avec la température est observée, correspondant à la plus grande variation de masse observée par analyse thermogravimétrique pour ce même intervalle de températures. Pour des températures supérieures à 400°C, une variation linéaire du potentiel de surface avec la température est à nouveau obtenue.

Le saut de potentiel observé pour l'intervalle de températures comprises entre 300°C et 350°C, correspond à la variation du potentiel observée sur la silice pure pour l'interaction oxygène-surface [2]. Il a été montré qu'à partir de 250°C la silice est en équilibre avec la phase gazeuse faisant intervenir l'espèce O^-.

3.1.1.1c Echantillons calcinés.

D'après la discussion ci-dessus, il a donc été nécessaire de trouver un traitement de standardisation préalable à toute mesure afin d'obtenir des résultats reproductibles. Ce traitement consiste en un chauffage à 500°C sous flux oxygène-argon (PO_2= 0,05 atm.) pendant plusieurs heures. Les valeurs du potentiel sont alors reproductibles à 20mV près. Après stabilisation de la valeur de potentiel à 50°C, on étudie les variations en fonction de la température.

Les courbes Vs en fonction de la température pour les échantillons LV4 et LV3 sous flux argon-oxygène (PO_2= 0,1 atm.et PO_2= 0,05 atm.) sont reproduites sur la figure 3.5, les variations obtenues pour des températures croissantes et décroissantes sont identiques, ce qui indique que la surface est en équilibre avec la phase gazeuse.

La courbe obtenue sur l'échantillon LV4 présente deux paliers : le premier correspond à des températures comprises entre 100°C et 250°C et le deuxième à des températures supérieures à 350°C.

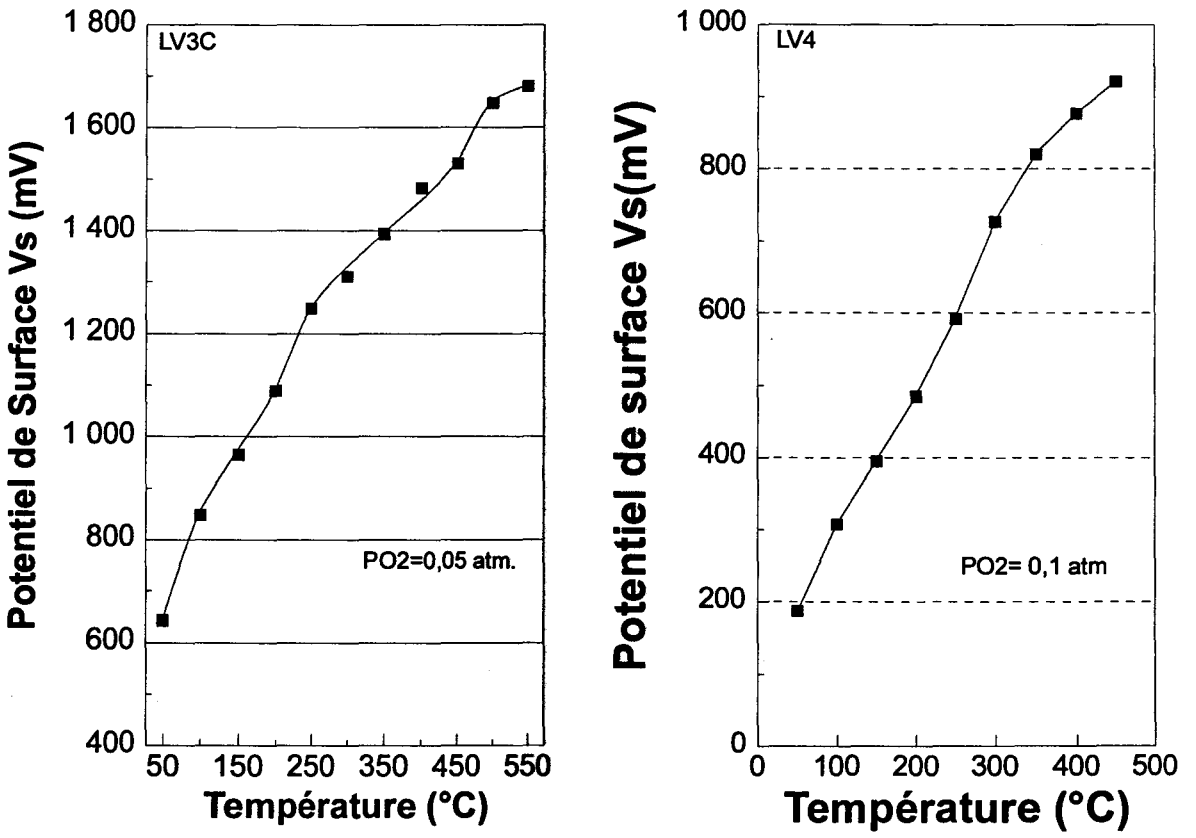


Figure 3.5.- Variation du potentiel de surface avec la température pour les échantillons calcinés, sous oxygène.

3.1.2 Nature des espèces oxygène.

Les variations du potentiel de surface en fonction la température montrent que, à mesure que la température augmente la surface devient de plus en plus négative, on va probablement d'espèces moins chargées vers des espèces plus chargées négativement.

Dans chacun des domaines de température indiqués dans le paragraphe précédent correspondant à un palier, on étudie l'évolution du potentiel de surface avec la pression partielle d'oxygène par valeurs croissantes puis décroissantes, ceci afin de suivre la réversibilité des mesures et de vérifier que la surface est bien en équilibre avec la phase gaz.

Le potentiel de surface en fonction de la pression d'oxygène pour l'échantillon LV4 est présenté sur la figure 3.6. Le potentiel varie avec la pression d'oxygène et ces variations sont lentes, peu reproductibles et ne sont pas le signe d'équilibres nets entre la surface et la phase gazeuse. On observe des dérives lentes du potentiel stationnaire qui perturbent les valeurs lorsqu'on fait varier la pression partielle d'oxygène. L'exploitation des mesures est donc difficile.

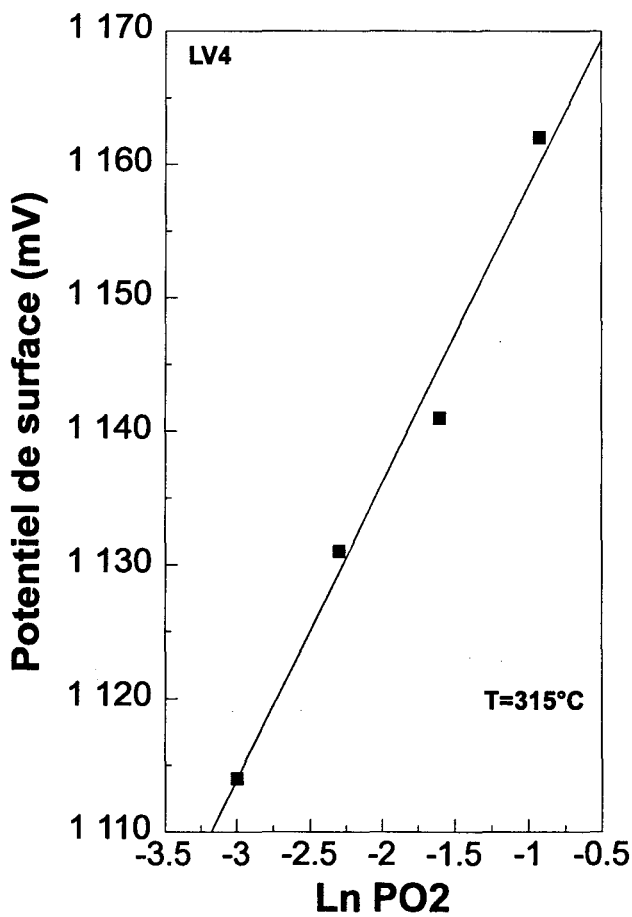


Fig. 3.6.- Variation du potentiel de surface sur la latérite LV4 en fonction du logarithme de la pression d'oxygène. (T= 315°C).

3.1.3 Cinétiques d'adsorption des espèces oxygène.

Pour cette étude, l'échantillon est préalablement chauffé à 500°C sous flux d'argon, une fois le potentiel stabilisé, on diminue la température jusqu'à la valeur désirée et l'oxygène est introduit dans l'argon.

Les résultats des cinétiques d'adsorption d'oxygène montrent une grande dispersion, ne sont pas reproductibles mais suivent tout de même une loi d'Elovich, comme on peut le voir sur les figures 3.7a et b.

Les valeurs obtenues pour n et β dans l'équilibre et la cinétique, pour l'échantillon LV4 à une température de 315°C et ULA1 à une température de 270°C, sont présentées dans le tableau 3.1. Nous pensons que ces résultats sont dus à l'hétérogénéité de la surface et du volume des échantillons. Cette hétérogénéité a été mise en évidence lors des études par DRX et XPS, où l'on a montré que le meilleur modèle pour décrire les échantillons est le modèle de blocs.

Tableau 3.1.- Valeurs de n et β pour l'échantillon LV4 et ULA1.

LV4	T=315°C				ULA1	T=270°C
β	6,0	4,8	3,7	3,5	β	4
n	1,6	1,4	2,3	2,4	n	3,1

D'autre part les études réalisées au laboratoire par ELAMRANI [2] et PREVOST [3], sur l'adsorption d'oxygène par une surface de silice et d'alumine montrent que sur la silice l'adsorption est réversible et que sur l'alumine il n'existe pas d'adsorption d'espèces chargées.

Les variations du potentiel de surface des échantillons sont le résultat des différentes contributions dues d'une part à la silice et d'autre part à l'oxyde de fer ; la contribution de l'alumine est nulle.

Comme les variations du potentiel de surface sont la moyenne des différentes contributions par rapport à la surface totale de l'échantillon, cette valeur est donc due au recouvrement des phases minoritaires des échantillons.

On peut écrire, qu'à une température donnée, le potentiel de surface est :

$$Vs = k_1\theta_{Si} + k_2\theta_{Al} + k_3\theta_{Fe}$$

où θ_{Si}, θ_{Al} et θ_{Fe} sont les différents recouvrements avec l'oxygène chargé des phases SiO_2, Al_2O_3 et Fe_2O_3 respectivement. On sait que θ_{Al} est nul. Le recouvrement sur les autres phases peut être tel que les variations de potentiel de surface mesurées sont plus petites que la valeur

attendue pour chaque phase séparée; ainsi des résultats contradictoires peuvent être obtenus, ce qui est notre cas.

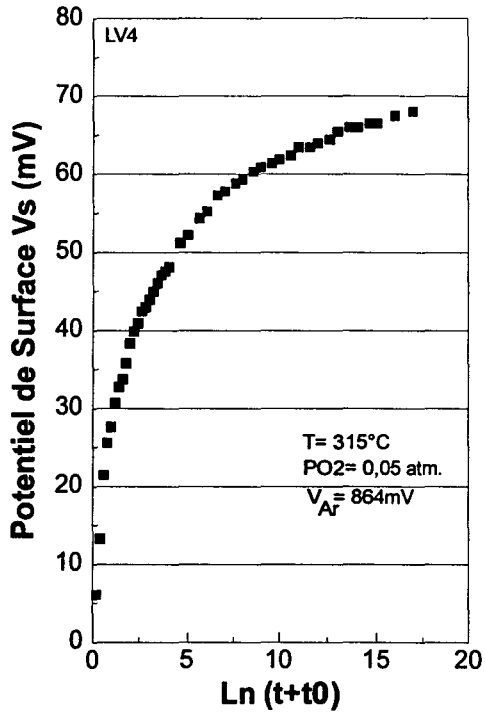


Figure 3.7a.- Cinétique d'adsorption d'oxygène sur la latérite LV4 pour une température de 315°C.

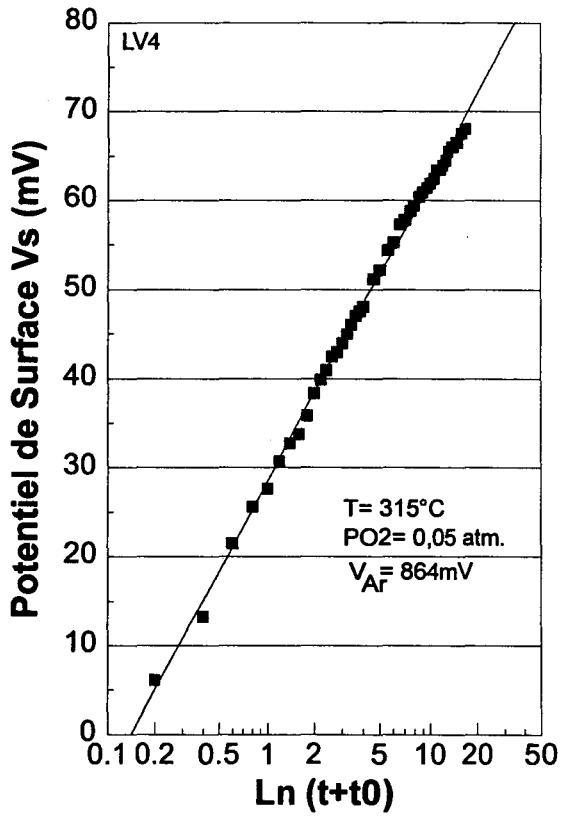


Figure 3.7b.- Variation du potentiel de surface avec Ln(t) pour la latérite LV4.

Les variations du potentiel de surface avec le logarithme du temps suivent la loi d'Elovich. Les résultats obtenus avec l'échantillon LV4 sont présentés sur la figure 3.7b. La valeur β=4 est ainsi obtenue pour une température de 315°C comme cela est présenté dans la partie annexe, β doit être égal à 1 où 2; par conséquent la cinétique donne des valeurs qui ne disent rien sur le transfert d'électrons du solide vers la phase adsorbée.

3.2. ETUDE DES INTERACTIONS SURFACE ATMOSPHERE D'HYDROGENE.

La molécule d'hydrogène n'est pas polaire, elle a une faible polarisabilité et des propriétés donneur-accepteur très faibles . L'adsorption moléculaire est dans le domaine de la physisorption. D'autre part, la liaison H-H est forte, et la dissociation d'hydrogène n'est possible que si les atomes peuvent être liés à la surface par des liaisons fortes. La dissociation de l'hydrogène est possible sur la surface des oxydes. Les études sur l'interaction de l'hydrogène avec les surfaces montrent qu'il existe différents types de liaison [1] :

a) $H + O^{2-} \rightarrow OH^- + e^-$

b) $H + Me^{n+} + e^- \rightarrow MeH^{(n-1)+}$

c) Dissociation homolytique:

c1) $H_2 + 2O^{2-} \rightarrow 2OH^- + 2e^-$

c2) $H_2 + Me^{n+} + 2e^- \rightarrow 2\,MeH^{(n-1)+}$

d) Dissociation hétérolytique

$$H_2 + Me^{n+} + O^{2-} \rightarrow MH^{(n-1)+} + OH^-$$

e) La formation de bronzes d'hydrogène avec MoO_3 et WO_3

$$\frac{x}{2}H_2 + MoO_3 \rightarrow HxMoO_3$$

Dans le cas de l'interaction des espèces oxygène adsorbées à la surface avec l'hydrogène, la méthode de mesure du potentiel de surface permet de suivre la cinétique de la réaction. En général, on peut écrire:

$$H_2 + O_2^{n-} \xrightarrow{K_{red}} "produits" + ne^- \qquad 3.1$$

La vitesse de cette réaction s'écrit:

$$v = \frac{d[O_2^{n-}]}{dt} = K_{red} P_{H_2} [O_2^{n-}] \qquad 3.2$$

Dans cette réaction, l'ion oxygène perd sa charge. Le potentiel de surface étant proportionnel à la concentration superficielle des espèces oxygène, $V = \alpha.\left[O_2^{n-}\right] + V_\infty$, V_∞ représentant la contribution des espèces autres que O_2^{n-} au potentiel, c'est-à-dire le potentiel de surface en absence d'espèces oxygène adsorbées en surface; la loi cinétique de variation du potentiel s'écrit:

$$-\frac{dV}{dt} = K_{red} P_{H_2} (V - V\infty) \qquad 3.3$$

équation qui par intégration donne:

$$Ln(V_\infty - V) = K_{red} P_{H_2} t + Ln(V_\infty - V_0) \qquad 3.4$$

Dans cette équation, V_0 représente le potentiel de surface au temps t= 0.

Avant d'étudier l'effet de l'adsorption d'hydrogène sur la surface des latérites, nous avons étudié le comportement des échantillons étalons (SiO_2, Al_2O_3 et Fe_2O_3) en atmosphère d'hydrogène et les résultats sont présentés sur les figures 3.7a,b,et c.

Avant d'être soumis au traitement de réduction sous hydrogène, les échantillons ont été chauffés sous oxygène pendant 12 heures à 500°C. Une fois le potentiel stable, l'oxygène est coupé et l'échantillon est laissé sous argon jusqu'à la stabilisation du potentiel .

3.2.1 Echantillons SiO_2 et Al_2O_3.

D'après les résultats obtenus sur les échantillons SiO_2 et Al_2O_3, on peut dire que le potentiel de surface en réduction est réversible.

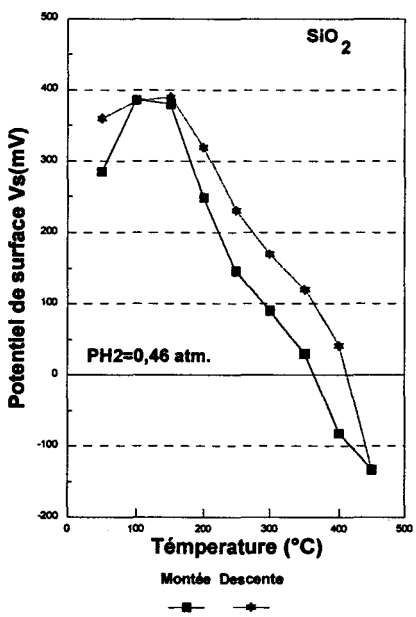
Au départ, le potentiel augmente jusqu'à une température de 150°C, puis il diminue pour en arriver à des valeurs négatives du potentiel. L'augmentation de potentiel, pour des températures comprises entre 50°C et 150°C, montre que la surface devient plus positive, ceci pouvant être dû à un transfert de charge de la surface vers l'hydrogène qui s'adsorbe. Ce résultat est en accord avec les résultats obtenus dans notre laboratoire, pour l'adsorption d'hydrogène sur des oxydes Cu-Cr-O, Cu-Zn-O, Cu-Al-O [4,5,6], $MoS_2/\gamma\text{-}Al_2O_3$ [6-11], MoS_2 [12], $Cu(II)Cr_2O_x$, $Cu(I)Cr_2O_x$ et $Cu(II)Al_2O_4$ [13], et par d'autres auteurs sur Cr_2O_3/silice [14] et $[MoO_4]^{2-}$/alumine [15] concluant que la dissociation d'hydrogène est hétérolytique, avec la formation des espèces $M\text{-}O\text{-}HD^+$ et $M\text{-}H^*$ (M= Cr, Cu, Al, Zn, Mo).

Si, effectivement, les échantillons SiO_2 et Al_2O_3 ne sont pas réductibles, les variations du potentiel de surface doivent donc être dues initialement à l'adsorption hétérolytique

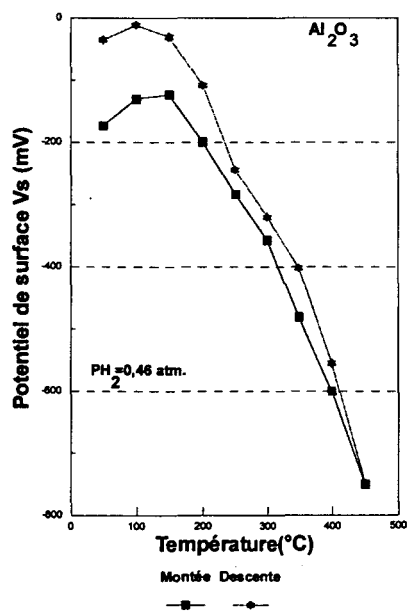
d'hydrogène et ensuite à une adsorption d'un type différent, par exemple, sous forme d'H_2 à la surface. Mais une fois que l'échantillon est refroidi, l'hydrogène est désorbé et finalement, une valeur de potentiel plus élevée qu'au départ est obtenue, pouvant être due au fait qu'une partie de l'hydrogène reste stockée dans l'échantillon. Ce phénomène de stockage de l'hydrogène par l'alumine a été mis en évidence par Jalowiecki et coll. [9], en effet, il a été montré que l'alumine en tant que support a un effet très important dans le stockage d'hydrogène.

3.2.2 Echantillon Fe_2O_3

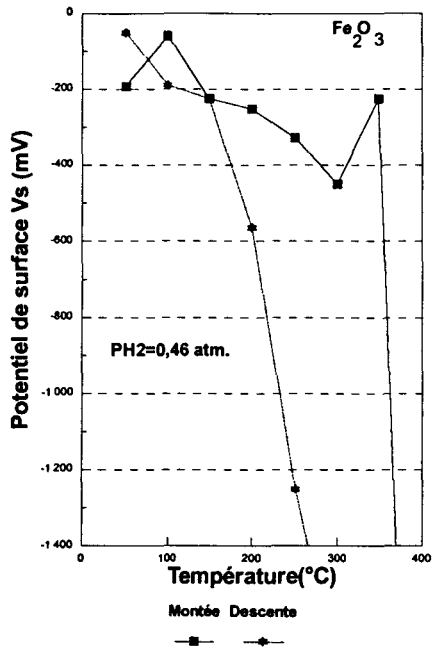
L'échantillon Fe_2O_3 a été soumis au traitement réducteur dans les mêmes conditions que les autres échantillons étalons. Pour des températures inférieures à 100°C, la valeur du potentiel de surface augmente, ensuite une chute du potentiel est observée et des valeurs négatives sont obtenues. Entre 300°C et 350°C on observe une nouvelle augmentation du potentiel de surface et après au dessus de 350°C une nouvelle chute de potentiel est obtenue montrant que l'oxyde de fer se réduit. Pour un traitement à 400°C, l'appareil de mesure est saturé.



a)



b)



c)

Figure 3.7.- Evolution du potentiel de surface avec la température à PH_2=0,46 atm., pour les échantillons étalons.

3.2.3. Echantillon LV

Les variations du potentiel de surface obtenues sur l'échantillon latéritique LV4 en fonction de la température sous atmosphère d'hydrogène sont présentées sur la figure 3.9.

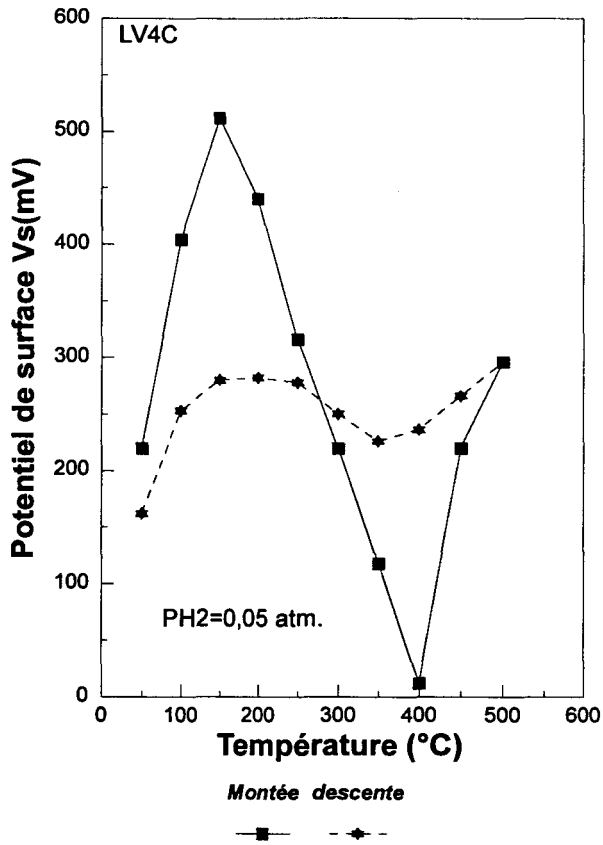


Figure 3.9.- Variation du potentiel de surface avec la température, en atmosphère d'hydrogène (PH_2 = 0,05 atm.) pour l'échantillon LV4C.

Pour des faibles températures de traitement sous H_2 , une augmentation du potentiel de surface est obtenue dans le domaine des valeurs positives indiquant l'établissement d'un état accepteur à la surface de l'échantillon. Pour des températures supérieures à 250°C le potentiel diminue ce qui correspond au processus de réduction. Pour des températures comprises entre 350°C et 450°C une nouvelle augmentation de la valeur du potentiel de surface est obtenue.

En ce qui concerne Fe_2O_3 pur, la réduction commence vers 100°C, à 300°C le potentiel de surface augmente, mais au-delà de cette température le potentiel diminue et une deuxième étape de réduction débute.

Sur l'échantillon latéritique, on observe un déplacement vers des températures plus élevées au départ du processus de réduction (T_{dr}) et aussi de la valeur de la température pour laquelle se produit une augmentation du potentiel de surface (T_{ap}).

Pour Fe_2O_3 T_{ir}>100°C

Tap= 300°C

Pour la latérite T_{ir}>250 °C

T_{1Ap}= 350°C.

Ceci est en accord avec l'existence d'une interaction du fer avec un autre élément explique pour LV4 par la présence vraisemblable d'une phase aluminate de fer.

3.2.4. Echantillons ULA

3.2.4.1. ULA1

Les résultats obtenus sur l'échantillon ULA1 sont présentés sur la figure 3.10. Une augmentation du potentiel de surface est obtenue lorsque la température varie de 50 à 100°C, ensuite pour T>100°C il y a une chute de potentiel jusqu'à 150°C; à partir de cette température on observe un palier entre 150°C et 300°C et, à partir de T>300°C le potentiel de surface diminue jusqu'à 400°C. Ensuite, pour l'intervalle 400°C< T <450°C, une augmentation du potentiel de surface est obtenue.

Pendant le processus de refroidissement sous hydrogène, la courbe de potentiel de surface présente un maximum. Les valeurs de potentiel de surface sont plus faibles qu'au départ du traitement, montrant l'absence de réversibilité du potentiel, vraisemblablement due à l'absorption d'hydrogène et à son stockage dans la masse du solide, comme cela sera confirmé dans la suite de l'étude.

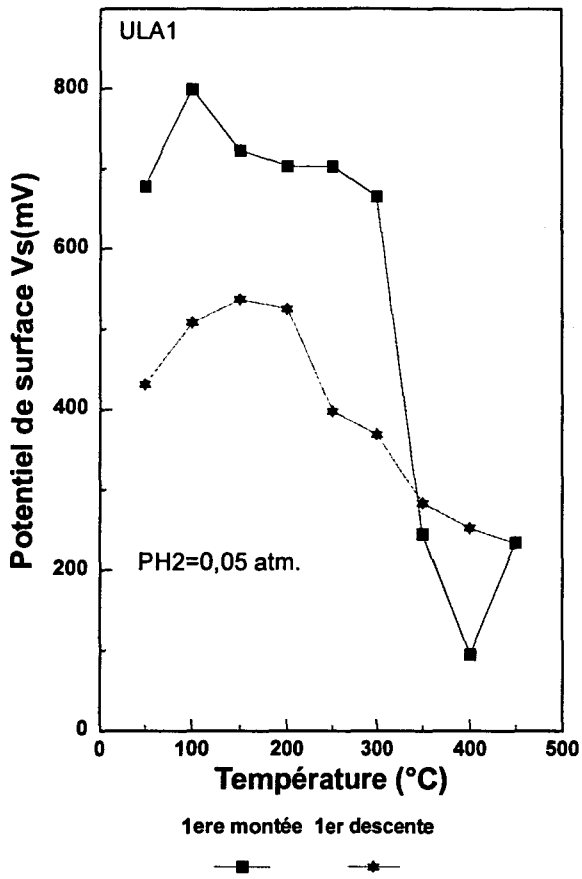


Figura 3.10 : Variation du potentiel de surface avec la température en atmosphère d'hydrogène pour l'échantillon ULA1.

3.2.4.2. ULA2.

L'évolution du potentiel de surface obtenu sur l'échantillon ULA2, traité sous H_2 en fonction de la température est présentée sur la figure 3.11. L'allure de la courbe en montée de température ressemble à celle de l'échantillon ULA1. Le processus de réduction commence vers 100°C, on trouve une région de température où on a un palier (150°C < T < 300°C). Ensuite, pour des températures T > 300°C le potentiel de surface diminue jusqu'à une température de traitement maximale T=450°C. Contrairement aux échantillons ULA1 et LV, le potentiel de surface ne réaugmente pas pour une température de traitement supérieure à 400°C.

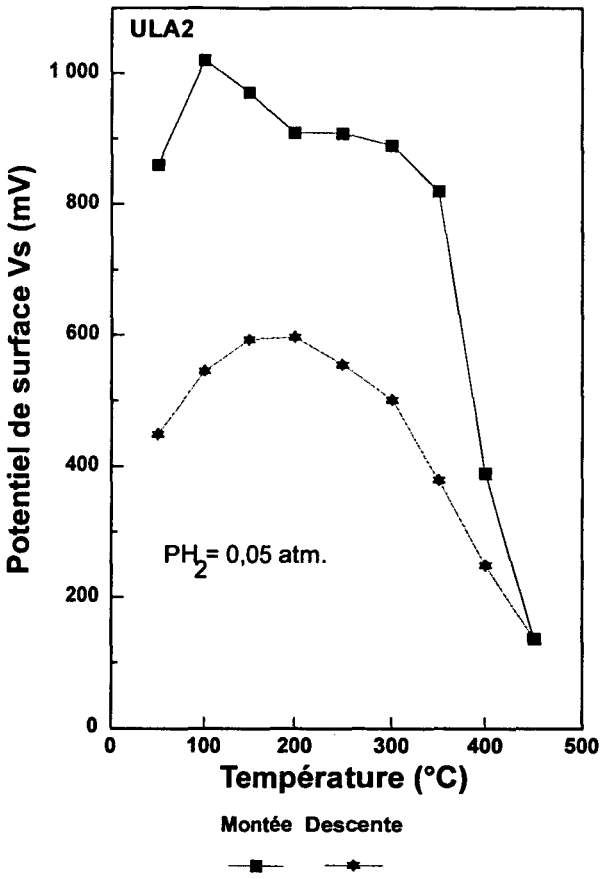


Figure 3.11.- Variation du potentiel de surface avec la température, en atmosphère d'hydrogène (PH2= 0,05 atm.) pour l'échantillon ULA2.

Au cours du processus de refroidissement un comportement analogue à l'échantillon ULA1 est observé, c'est-à-dire que le potentiel de surface reste plus faible qu'au début du traitement.

La comparaison entre les résultats obtenus sur les échantillons étalons et ceux obtenus sur les échantillons LV et ULA, pendant le processus de réduction sous hydrogène permet de dire que la réduction de la surface des latérites démarre à partir d'environ 250°C.

Si nous acceptons l'hypothèse que les latérites sont des mélanges des phases (SiO_2, Al_2O_3 et Fe_2O_3), une fois que la réduction commence nous devons observer la diminution continue du potentiel jusqu'à des valeurs de l'ordre de 3000mV, mais ce phénomène n'est pas observé. Au cours du processus de réduction des latérites, il existe une température à partir de laquelle le potentiel de surface augmente (sauf pour ULA2).

Il est possible que la présence de SiO_2 et Al_2O_3 dans les échantillons provoque un effet retardateur [12], qui a été attribué à la formation d'une couche protectrice sur la surface de

l'oxyde ferrique. L'effet retardateur de SiO_2 est attribué à la formation de la fayalite tandis que celui de Al_2O_3 est dû aux propriétés de surface [13]. Mais de toute évidence, la présence d'une phase telle que l'aluminate de fer (supposée pour les échantillons LV4 et LV6) va avoir un effet sur la réductibilité du solide.

CONCLUSION

Les mesures de potentiel de surface en atmosphère d'oxygène sur les différents échantillons LV à l'état naturel indiquent que le potentiel de surface n'est pas réversible ; cette irréversibilité est due aux transformations de phases, à la perte de masse due au départ de l'eau de "contribution" des échantillons et à l'oxydation des échantillons.

Pour les échantillons ULA, les mesures de potentiel de surface en atmosphère d'oxygène montrent que celui-ci n'est pas réversible et cette irréversibilité est due à la réoxydation des échantillons en accord avec la prise de masse observée par ATG.

A l'état calciné, les mesures du potentiel de surface sont réversibles, ce qui indique que la surface est en équilibre avec la phase gazeuse.

Les mesures de potentiel de surface en atmosphère d'hydrogène sur les latérites LV calcinées mettent en évidence trois régions où le potentiel présence des changements significatifs. Lors de l'introduction de l'hydrogène, les résultats obtenus montrent l'établissement d'un état accepteur à la surface de l'échantillon.

Sur les échantillons ULA, les mesures de potentiel de surface permettent de conclure que l'échantillon ULA1, à partir de 400°C, réagit de façon différente comparativement à l'échantillon ULA2.

BIBLIOGRAPHIE:

1. Henrich, V. E. et Cox, P. A.;"The surface science of metal oxides", Cambridge University Press, (1996) pag.,255.
2. Elamrani, E. A.; Thèse Doctorat Université de Lille (1987).
3. Prévost, M.; Thèse Doctorat Université Lille (1989).
4. Jalowiecki, L.; Daage, M. and Bonnelle, J. P., Appl. Catal. 16 (1985)1.
5. Sene, A.; Jalowiecki-Duhamel, L.; Wrobel, G. and Bonnelle, J.P., J. Catal. 144 (1993)544.
6. Jalowiecki-Duhamel, L.; Sene, A.; Wrobel, G. and Grimblot, J. Int. J. Hydrogen Energy 18(1993)925.
7. Kasztelan, S., Jalowiecki, L., Wambeke, A.; Grimblot and Bonnelle, J. P., Bull. Soc. Chim. Belg. 96(1987)11.
8. Wambeke, A.; Jalowiecki, L.; Kasztelan, S., Grimblot, J. and Bonnelle, J. P., J. Catal. 109(1988)320.
9. Jalowiecki, L.; Grimblot, J. and Bonnelle, J. P., J. Catal. 126(1990)101.
10. Kasztelan, S.; Wambeke, A.; Jalowiecki, L.; Grimblot, J. and Bonnelle, J. P., J. Catal. 124(1990)12.
11. Jalowiecki-Duhamel, L.; Grimblot, J. and Bonnelle, J. P., J. Catal. 129(1991)511.
12. Jalowiecki, L.; Aboulaz, A.; Kasztelan, S., Grimblot, J. and Bonnelle, J.P, J. Catal. 120(1989)108.
13. Jalowiecki, L.; Wrobel, G.; Daage, M. and Bonnelle, J. P., J. Catal. 107(1987)375.
14. Wittgen, P.P. M.M.; Groenevel,, C; Janssens, J.H.G.J; Wetzets, M.L.J.A. and Schmit, G.C.A., J. Catal., 59 (1979)168.
15. Millman, W.S., Crespin, M., Cirilo, A.C., Abdo, S. et Hall, W.K., J. Catal., 60 (1979) 404.
16. Sgibnev, A.T., Chem. Abstr., 53 (1959) 1018h.
17. Egeubaev, S. Kh.; Rogozhinz, S.A., Kuznetsov, D.A. et Zubova, I.E., Chem. Abtr., 64 (1966) 12255g.

CHAPITRE IV

EVOLUTION DES LATERITES EN MILIEU REDUCTEUR

CHAPITRE IV

EVOLUTION DES LATERITES EN MILIEU REDUCTEUR

Dus principalement à la présence de Fe, les composés latéritiques sont considérés comme candidats potentiels pour la catalyse. Des réactions d'hydrodésulfuration [1,2], mais aussi de conversion de CO + H_2 en hydrocarbures ont ainsi été envisagées sur ces composés par différents laboratoires.

Les oxydes de fer ont été étudiés pendant longtemps en tant que catalyseurs pour la synthèse d'hydrocarbures à partir de CO et H_2. Il a été montré que pendant la réaction les structures α-Fe_2O_3 et Fe_3O_4 deviennent des mélanges complexes d'oxydes de fer, carbures de fer, fer métallique, et de différentes formes de carbone libre [3-5]. Mais, actuellement il n'existe pas de consensus sur la nature des centres actifs du point de vue catalytique et sur le rôle des différentes structures.

La présence de centres actifs a été attribuée à l'inclusion de carbone actif dans la matrice, mais dans la référence [6] le carbure de fer, produit pendant les étapes avancées de la synthèse, a été considéré comme inactif. Par ailleurs, les auteurs de la réf. [7] concluent, qu'à la différence d'un catalyseur activé seulement par CO, la faible activité initiale de α-Fe_2O_3 pré-traité avec un mélange de CO et H_2 est due au blocage des centres actifs de carbure par les précipités de carbone. Il a été aussi remarqué que la transition complète de α-Fe_2O_3 en Fe_3O_4 a lieu aux moments initiaux de l'hydrogénation du CO [7]. Cependant la nature de la non-stoechiométrie de la structure spinelle n'a pas été discutée. Globalement l'effet des défauts structuraux, aussi bien de la phase oxyde que des carbures, et le rôle des phases frontières, dans la formation des zones actives, reste un problème urgent à résoudre et insuffisamment exploré.

Ce chapitre porte sur l'effet d'un traitement réducteur sur les latérites vénézuéliennes. L'influence de la réduction est étudiée par thermogravimétrie, diffraction de rayons X, ainsi qu'en analysant les résultats d'activité en hydrogénation et isomérisation de molécules modèles (telles que l'isoprène et le cis-1,3-pentadiène). La quantité d'espèces hydrogène réactives que les solides sont capables de stocker est également déterminée par une méthode dynamique de dosage dont les conditions opératoires sont similaires à celles utilisées pour l'hydrogénation des alkadiènes.

4.2.- REDUCTION DES ECHANTILLONS, ETUDE PAR THERMOGRAVIMETRIE ET DRX.

Cette étude est divisée en deux grandes parties qui concernent les échantillons LV et ULA. Les échantillons de chaque groupe sont analysés par les deux techniques thermogravimétrie et diffraction de RX, le diffractomètre étant muni de la chambre haute température permettant des traitements "in situ".

4.2.1.- Thermogravimétrie sous hydrogène

Une revue de la réduction d'oxydes par l'hydrogène ou l'oxygène, a été présentée par Prasard et Sant [8]. L'influence de la préparation de Fe_2O_3 sur la réactivité pour la réduction sous hydrogène a été étudié par Shimokawe et col [9]. Ils attribuent l'effet d'accélération des dopants Al^{3+}, Mg^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, et Li^{+} à la formation de solutions solides du type ferrite De plus, la cinétique de réduction des oxydes de fer est affectée par les méthodes de préparation et la présence de dopants. Cependant dans l'intervalle des températures basses, le mécanisme de réduction par l'hydrogène n'est pas clair. En employant la thermogravimétrie en dynamique sous H_2 et la Spectroscopie Mössbauer, la réduction sous hydrogène de Fe_2O_3 préparé à différentes températures, (Fe_2O_3 dopé avec des oxydes de Mn, Co, Ni, et Cu préparé à 300 °C à partir de précurseurs nitrates et spinelles intermédiaires dérivés des échantillons précédents) a déjà été étudiée [10]. La réduction est retardée par Mn, affectée de façon marginale par Co, et accélérée par Ni et Cu, et ceci d'une façon particulière pour les concentrations élevées en dopants (5 at.%).

Dans la présente étude, l'analyse de la réduction des échantillons a été effectuée par thermogravimétrie; le protocole expérimental et l'appareillage son décrits dans la partie annexe. La thermogravimétrie dynamique (TG) sous H_2 des latérites a été effectuée avec une vitesse de montée en température de 70 °C/h et un débit de 2.5 l/h. Les solides sont préalablement calcinés sous oxygène à 550°C pendant 4 heures.

En faisant l'hypothèse que les échantillons LV sont composés de phases séparées d'oxydes des différents éléments présents, et en prenant en compte uniquement les éléments majoritaires, nous pouvons supposer que les solides sont constitués des phases suivantes:

Fe_2O_3, Al_2O_3 et SiO_2. Si Al_2O_3 et SiO_2 sont considérés comme inertes dans les conditions expérimentales choisies, la réduction sous hydrogène des échantillons pourrait se décrire par la réduction de l'oxyde de fer Fe_2O_3 en Fe^0 métallique.

$$Fe_2O_3 + 3H_2 \Longrightarrow 2Fe + 3H_2O$$

Dans ce cas une perte théorique de masse de 0,30 g par g de Fe_2O_3 devrait être observée. Bien entendu, ce processus peut se dérouler suivant différentes étapes avec passage par exemple par la phase Fe_3O_4.

Il faut remarquer également que, au cours du processus de réduction sous hydrogène d'autres contributions peuvent intervenir dans la perte de masse observée, les phases présentes peuvent ne pas être uniquement celles prises en compte et/ou les phases Al_2O_3 et SiO_2 peuvent perdre des oxygènes du réseau sous forme d'eau.

4.2.1.1 Profil de réduction

4.2.1.1a Echantillons LV.

Les thermogrammes de réduction sous hydrogène obtenus sur les solides LV sont présentés sur la figure 4.3.

Pour la première région (T<150°C) les échantillons se comportent de façon semblable, et la perte de masse correspond à la perte de l'eau physisorbée: l'échantillon LV2 présente la plus faible quantité d'eau physisorbée, alors que l'échantillon LV6 la plus importante.

Les différences les plus importantes entre les échantillons sont remarquées dans la deuxième région correspondant aux températures supérieures a 300°C; la réduction n'atteint pas de palier, montrant que les échantillons ne se réduisent pas complètement à 800°C. La perte de masse des échantillons n'est pas la même; pour LV2 elle est de 11,5%, pour LV3 8,8%, pour LV4 de 8,7%, LV5 subit une perte de 13,6% et LV6 montre la plus petite perte de masse 5,3%.

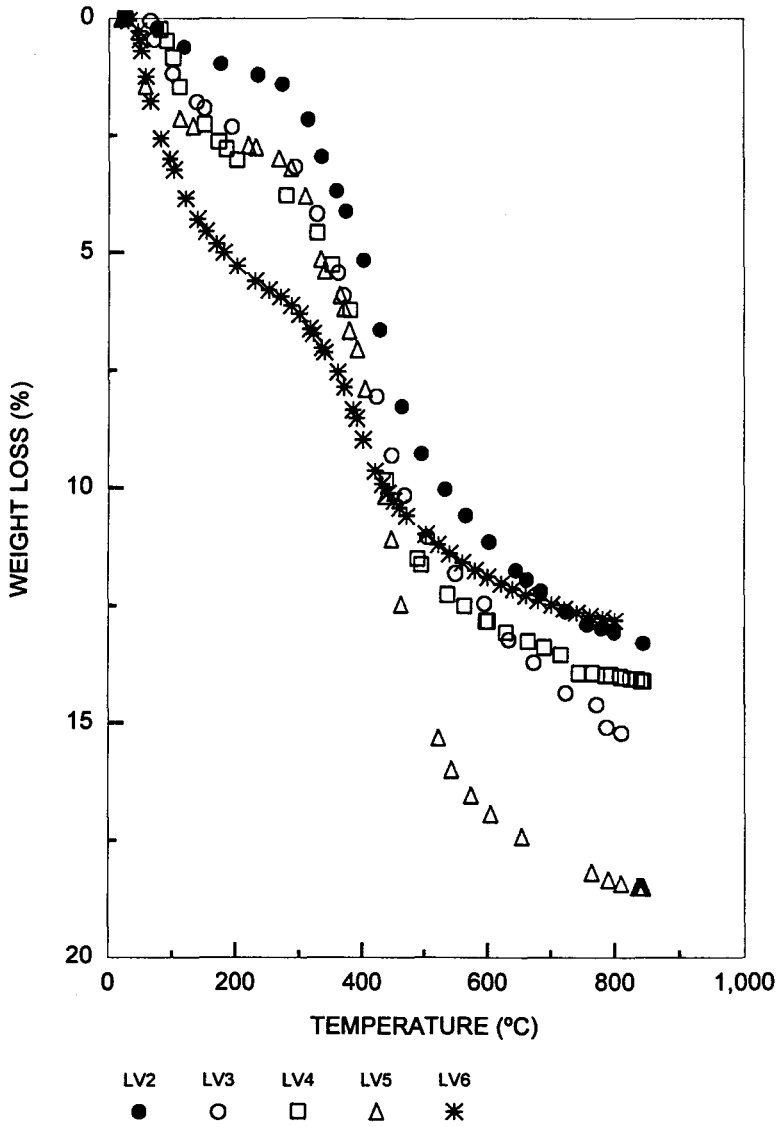


Figure 4.3.- Thermogravimétrie sous hydrogène des échantillons LV2, LV3, LV4, LV5 et LV6 en fonction de la température.

4.2.1.1b Echantillons ULA.

ULA2

Les résultats obtenus sur l'échantillon ULA2 sont présentés sur la figure 4.4.

- Jusque 100°C, la très faible perte de masse correspond à l'élimination de l'eau physisorbée.

De 100°C à 315°C, on observe une légère augmentation de masse de l'échantillon, qui est à relier à une augmentation du potentiel de surface obtenue dans le même domaine de températures.

- Pour des températures supérieures à 315°C, la perte de masse importante observée est certainement due à la réduction du sesquioxyde de fer en fer métallique, en accord avec la chute du potentiel de surface obtenue pour des températures comprises entre 250°C et 450°C.

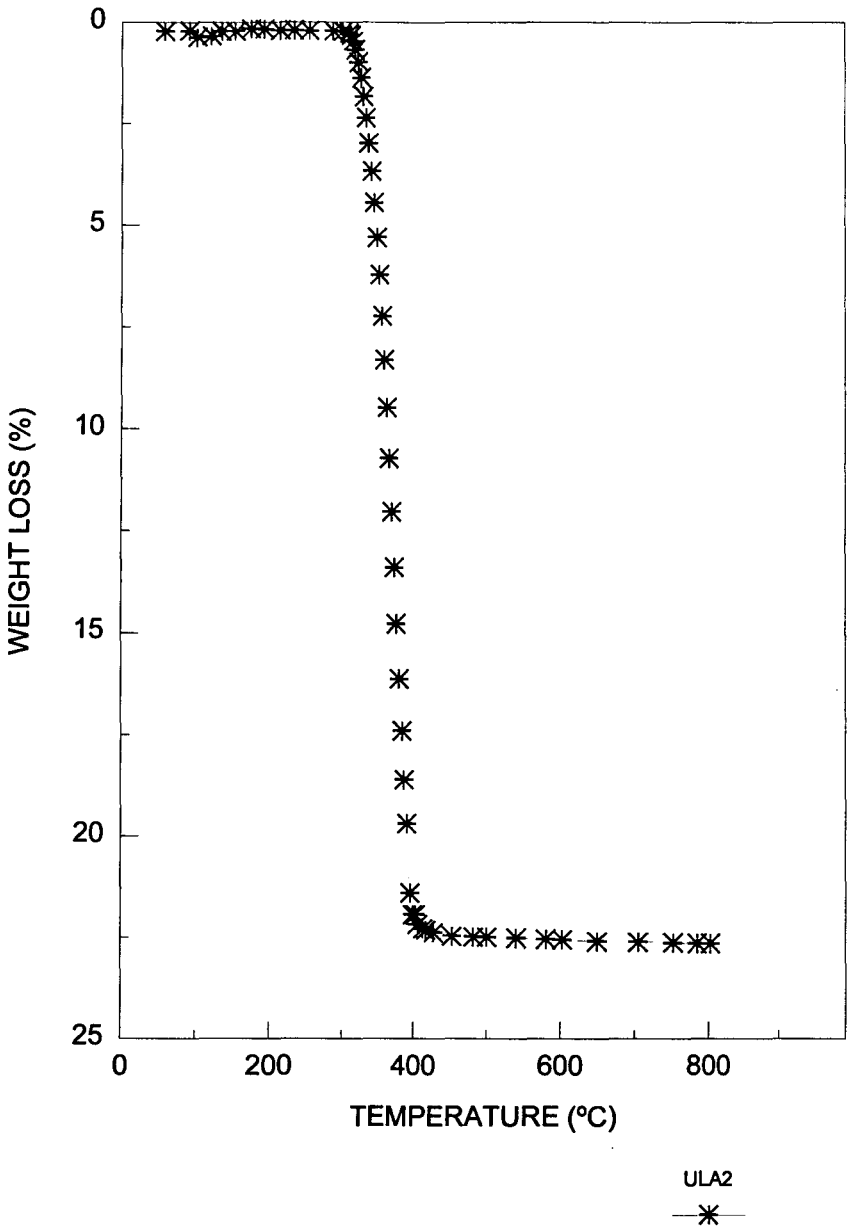


Figure 4.4.- Thermogravimétrie sous hydrogène de l'échantillon ULA2 en fonction de la température.

ULA1

Le thermogramme obtenu est présenté sur la figure 4.5. Il est à rappeler que l'échantillon ULA1 est constitué principalement des phases Fe_3O_4, SiO_2 et Fe^0 comme cela a été vu dans les chapitres précédents (DRX, XPS).

- De 150 à 215°C, une augmentation de masse est observée, qui correspond, tout comme pour l'échantillon ULA2, à une augmentation du potentiel de surface.
- Pour des températures supérieures à 215°C, la perte de masse importante est certainement due à la réduction de l'oxyde de fer, Fe_3O_4. Une chute du potentiel de surface est observée pour des températures comprises entre 250°C et 400°C en accord aussi avec une réduction du solide.

La réduction de la magnétite en fer métallique dans l'échantillon ULA1 peut correspondre à l'équation suivante:

$$Fe_3O_4 + 4H_2 \Longrightarrow 3Fe + 4H_2O$$

Dans ce cas une perte théorique de masse de 0,27 g. par g. de Fe_3O_4 devrait être observée.

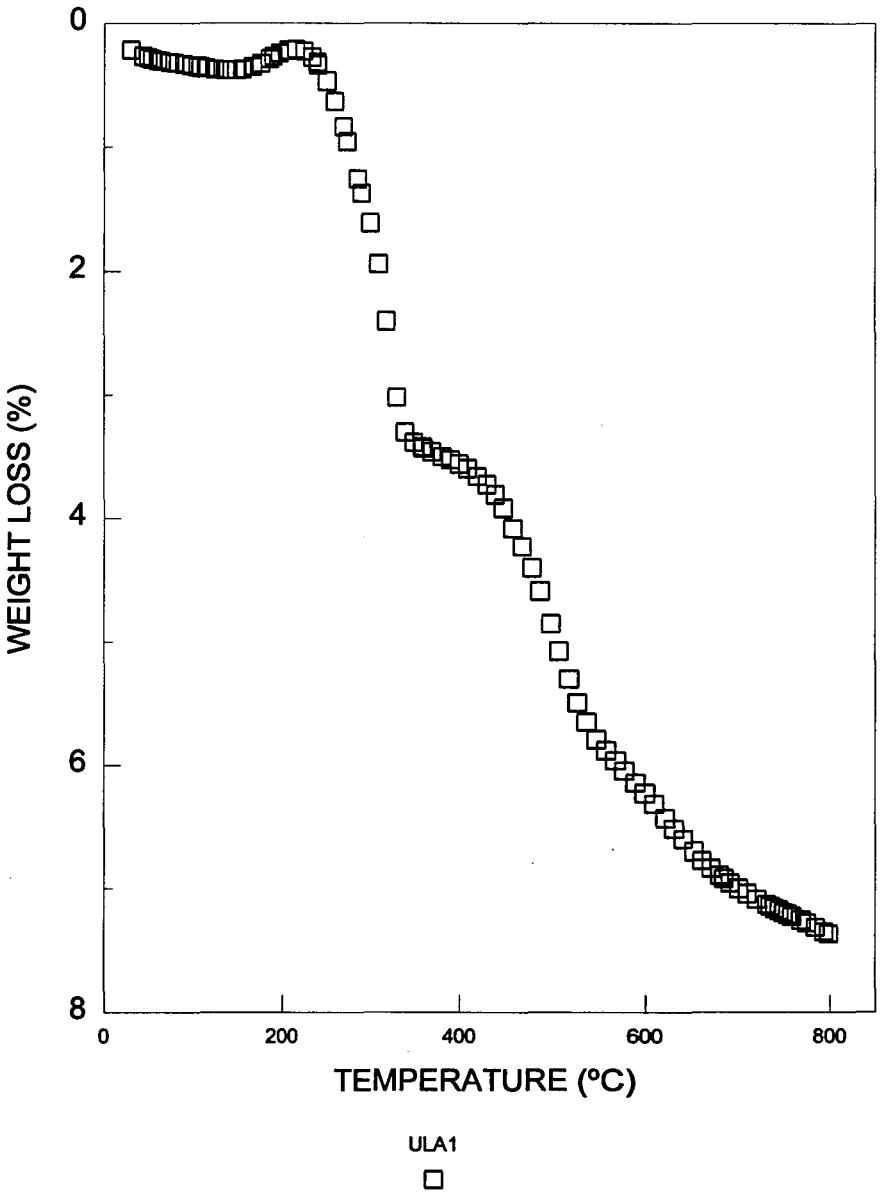


Figure 4.5.- Thermogravimétrie sous hydrogène de l'échantillon ULA1 en fonction de la température.

Les résultats obtenus sur tous les échantillons étudiés sont regroupés dans le tableau 4.1. Dans ce tableau, les pertes de masse expérimentales présentées ne tiennent pas compte de l'élimination de l'eau physisorbée. Les différents résultats obtenus sont comparés aux valeurs théoriques de perte de masse en ne considérant que la réduction de l'oxyde de fer. La totalité

l'élimination de l'eau physisorbée. Les différents résultats obtenus sont comparés aux valeurs théoriques de perte de masse en ne considérant que la réduction de l'oxyde de fer. La totalité du fer en présence a été assimilée à de l'oxyde de fer, mais il faut rappeler que pour certains échantillons d'autres phases liées au fer peuvent exister (par exemple l'aluminate de fer) comme cela a été vu précédemment par XPS (Chapitre II).

BU LILLE I

Tableau 4.3. Comparaison entre les pertes de masse expérimentales et théoriques (en ne considérant que la réduction de l'oxyde de fer)

Echantillon	Oxyde de Fer* (%)	Perte de masse (%)	
		Theo.	Exp.
LV2	34,0	10,3	11,5
LV3	35,3	10,2	8,8
LV4	26,1	7,9	8,7
LV5	48,4	14,7	13,6
LV6	18,15	5,5	5,3
ULA1	70,9	19,4	7,0
ULA2	56,1	17.0	21,7

* oxyde de Fer: Fe_2O_3 pour les échantillons LV, et ULA2, Fe_3O_4 pour l'échantillon ULA1 (estimé par rapport à l'analyse élémentaire du Si car cet échantillon contient du Fe^0.

Des valeurs du même ordre de grandeur sont obtenues pour tous les échantillons, sauf sur le composé ULA1 pour lequel la valeur expérimentale obtenue est bien inférieure à celle déterminée théoriquement, l'oxyde Fe_3O_4 n'est donc pas totalement réduit. Mais il faut signaler que par cet échantillon la concentration en Fe_3O_4 a dû être estimée car ce composé contient beaucoup de Fe^0.

Dans la littérature la réduction de $(Fe,M)_2O_3$ dopé à basse température a été attribuée à un processus en deux étapes après l'évolution initiale de l'eau physisorbée en-dessous de 150°C [10]. La première réaction de réduction conduit à la formation de solutions solides de structures spinelles qui ne sont pas stoechiométriques.

La seconde réaction de réduction, qui a lieu dans la dernière étape de la TG dynamique a été attribuée à la réduction jusqu'à l'état métallique. Pour les latérites, la réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+}, puis en Fe^0, se produisent également.

4.2.2. Diffraction de rayons X (DRX)

L'appareillage utilisé est un diffractomètre SIEMENS D5000, équipé d'une anticathode de cuivre et d'un monochromateur secondaire, dont la tension est ajustée à 50kV (35mA de courant). Ce diffractomètre permet d'effectuer des mesures sous air à température ambiante ainsi que des analyses à différentes températures sous atmosphère contrôlée.

4.2.2.1 Mesures "in situ".

Dans cette configuration, la plate-forme est alors constituée d'une chambre haute température Anton Paar (HTK10) enfermant une plaque de platine (sur laquelle repose l'échantillon) reliée directement à un thermocouple. Le détecteur est également changé, il est linéaire, de type "PSD" (Position Sensitive Detector). Le programme de température (vitesse de chauffe, palier, prise de spectre) est réalisé sur l'ordinateur pilotant le diffractomètre. Devant la nécessité de caractériser nos échantillons "in situ", et ceci particulièrement pour l'étude de l'état réduit, un système d'introduction de gaz purs à 99.9999% (N_2, O_2, H_2) avec régulateur de débit est utilisé.

4.2.2.2 Diffraction de rayons-X (DRX) des échantillons LV et ULA

Conformément aux règles d'utilisation du diffractomètre, dans un souci de sécurité, les échantillons ne sont pas réduits à une température supérieure à 900°C. L'utilisation de la chambre haute température entraîne pour tous les spectres l'apparition des raies attribuables au platine, issues de la diffraction du porte-échantillon.

Les réductions "in situ" des échantillons LV et ULA suivies par DRX. sont représentées sur les figures 4.6 à 4.10 et 4.11 respectivement. Les conditions de réduction sont identiques à celles utilisées lors de la thermogravimétrie sous hydrogène.

Les spectres de diffraction sont enregistrés après une attente de 10 secondes à une température donnée; un spectre initial à 27°C, ainsi qu'un spectre final à 27°C après chauffage et descente en température compléteront toujours la gamme de spectres acquis à des températures variant ici de 27 à 800 où 900°C.

LV2.

Les spectres de diffraction de l'échantillon LV2 sont présentés sur la figure 4.6. Les spectre initial à 27°C présente les raies caractéristiques du sesquioxyde de fer Fe_2O_3 de structure rhomboédrique, type cristallin corindon. Les phases Fe_2O_3, SiO_2 semblent être les seules phases cristallines présentes initialement. Lors de la réduction, la phase Fe_2O_3 initialement présente se transforme en fer métallique entre 300 et 700°C, ce qui correspond au domaine de forte perte de masse dans la courbe de thermoréduction. A partir de 400°C, on observe que seul le spectre du fer métallique est visible (pour les phases du fer) et l'augmentation de la température de réduction s'accompagne d'un affinement des raies de diffraction. Les autres phases cristallines présentes ne montrent pas de modifications visibles.

LV3

Les spectres de diffraction de l'échantillon LV3 sont présentés sur la figure 4.7. De même que précédemment, les phases SiO_2 et Fe_2O_3 apparaissent comme étant les seules phases cristallines présentes initialement. Le fer métallique ne commence à apparaître clairement qu'après 350°C; la cristallisation du Fe s'améliore de façon régulière jusqu'à 900°C. La phase Fe_2O_3 disparaît entre 300 et 350°C, en accord avec les résultats de thermoréduction. A 350°C seul le spectre de la magnétite est visible, cette phase disparaît entre 400 et 500°C, et à partir d'environ 500°C la phase cristalline du fer métallique est la seule phase présente en ce qui concerne les phases comportant du fer. La phase SiO_2 ne semble pas être modifiée par le traitement réducteur.

LV4

Les spectres de diffraction de la réduction de LV4 sont présentés sur la figure 4.8. Lors de la réduction, la phase Fe_2O_3 initialement présente se transforme en fer métallique et magnétite entre 280 et 350°C ce qui correspond au domaine de perte de masse dans la courbe de thermoréduction. A partir de 400°C, seul le spectre du fer métallique est visible et l'augmentation de la température de réduction s'accompagne uniquement d'un affinement plus ou moins régulier des raies de diffraction. La phase Fe_2O_3 semble la seule phase présente initialement, mais de très faibles raies pourraient être attribuables à la phase SiO_2.

LV5

La figure 4.9 représente le spectre de diffraction de la réduction de l'échantillon LV5, les phases Fe_2O_3 et SiO_2 sont initialement présentes. Lors de la réduction, seule la phase Fe_2O_3 se transforme. Cette phase se transforme en magnétite et fer métallique entre 300 et 400°C, ce qui correspond au domaine de perte de masse dans la courbe de thermoréduction. On observe la transformation de la magnétite en fer métallique entre 360 et 400°C. A partir de 400°C, seul le spectre du fer métallique est visible et l'augmentation de la température de réduction ne conduit qu'à l'affinement des raies.

LV6

La figure 4.10 correspond aux résultats obtenus sur l'échantillon LV6, les phases cristallines initialement présentes sont Fe_2O_3 et SiO_2. Lors du traitement sous hydrogène, la phase Fe_2O_3 se transforme en fer métallique entre 300 et 400°C, ce qui correspond au domaine de perte de masse dans la courbe de thermoréduction. A partir de 400°C, seul le spectre du fer métallique (pour les phases du fer) est visible et l'augmentation de la température de réduction s'accompagne uniquement d'un affinement régulier des raies de diffraction. Les autres phases cristallines présentes ne subissent pas de modifications.

4.4.2.2b Echantillons ULA

ULA1

Les spectres de diffraction du composé ULA1, sont présentés sur la figure 4.11. Le spectre initial à 27°C présente les raies caractéristiques de la magnétite, du fer métallique et de SiO_2. La phase Fe_3O_4 se transforme en fer métallique entre 300 et 400°C. A partir de 400°C, en ce qui concerne les phases contenant du fer seul le spectre du fer métallique est visible. L'augmentation de la température de traitement conduit à un affinement des raies de diffraction.

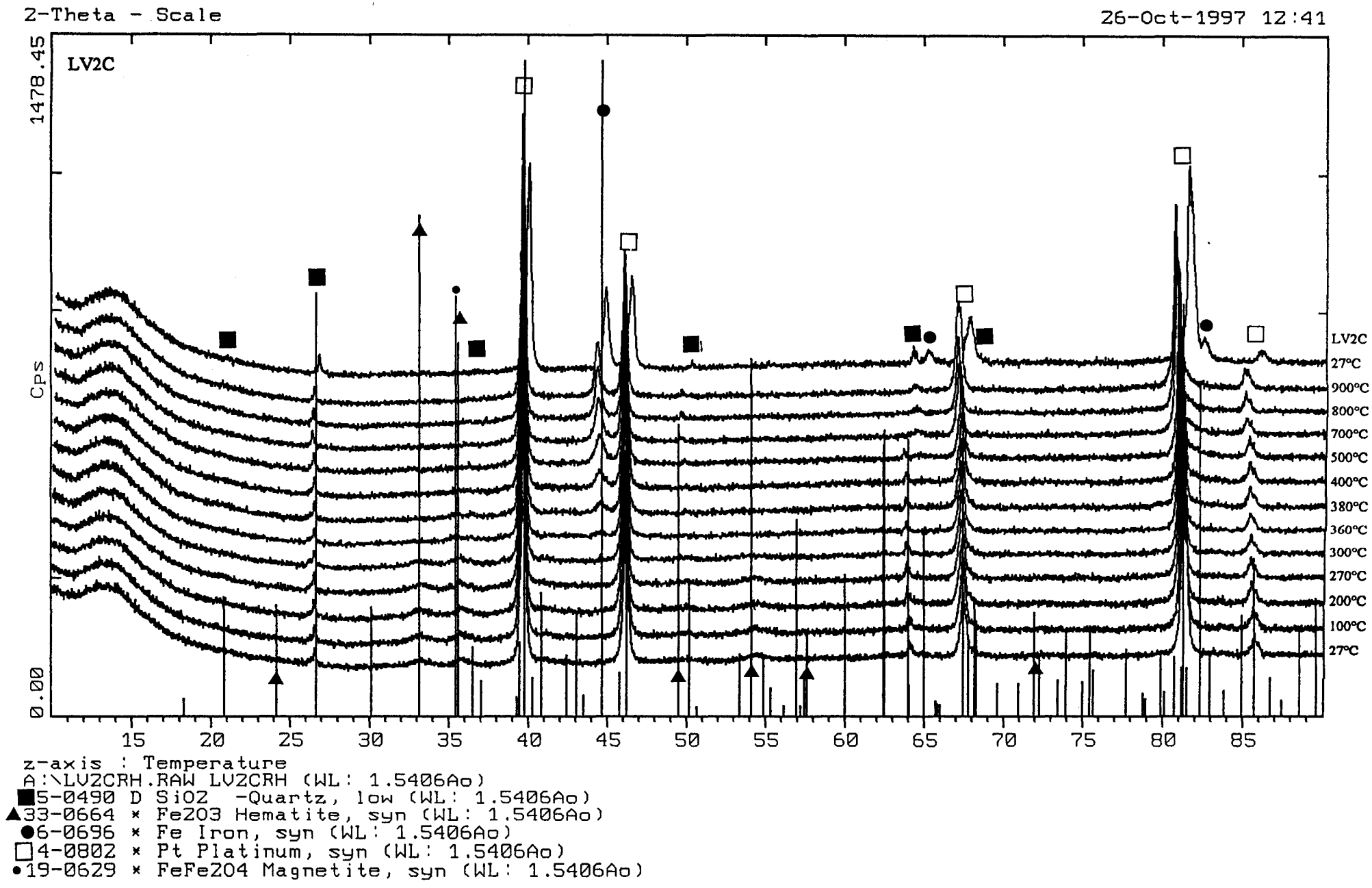


figure 4.6.- Réduction "in situ" de LV2 suivie par diffraction de rayons X.

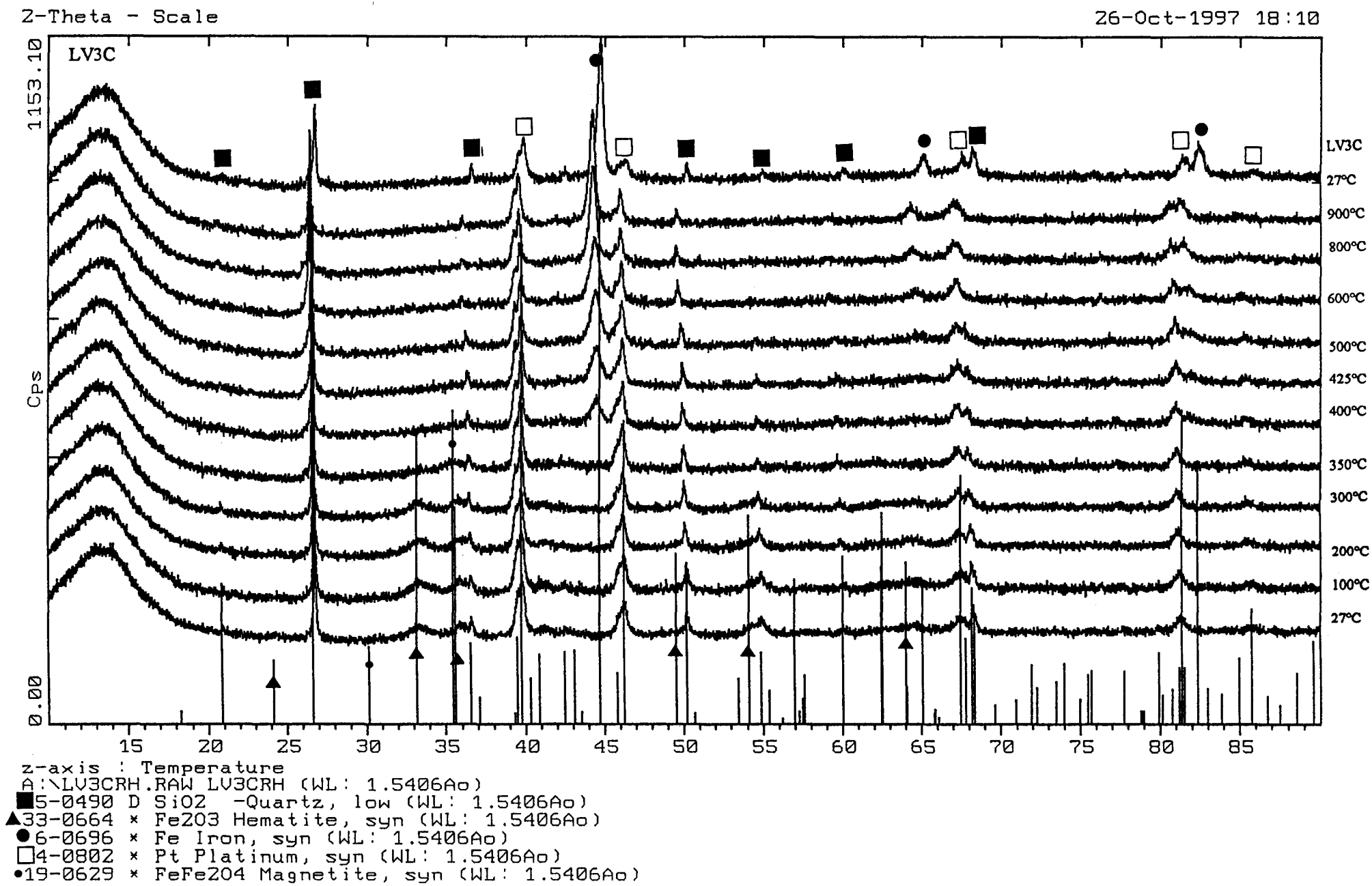


figure 4.7.- Réduction "in situ" de LV3 suivie par diffractions de rayons X.

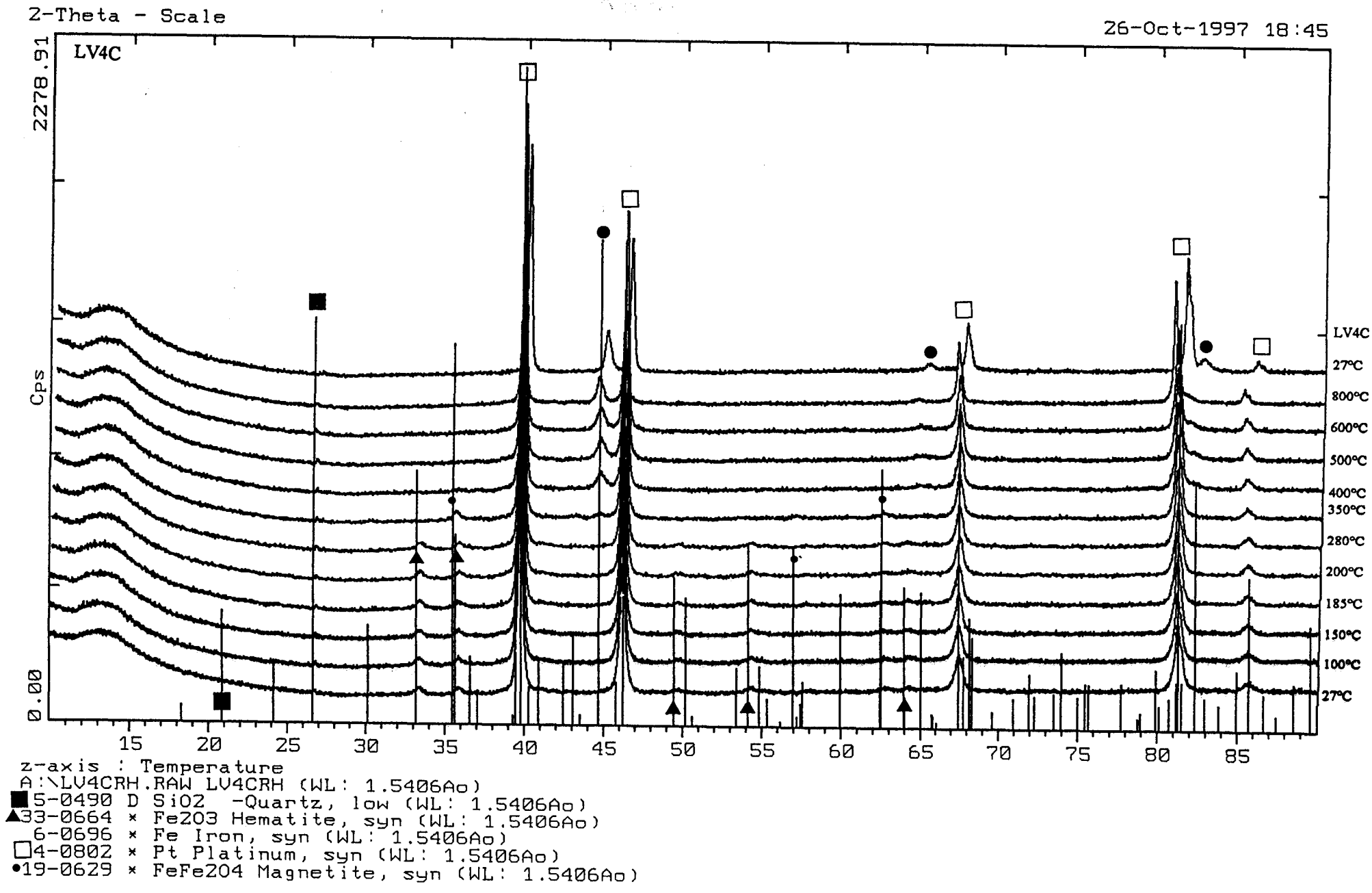


figure 4.8.- Réduction "in situ" de LV4 suivie par diffractions de rayons X.

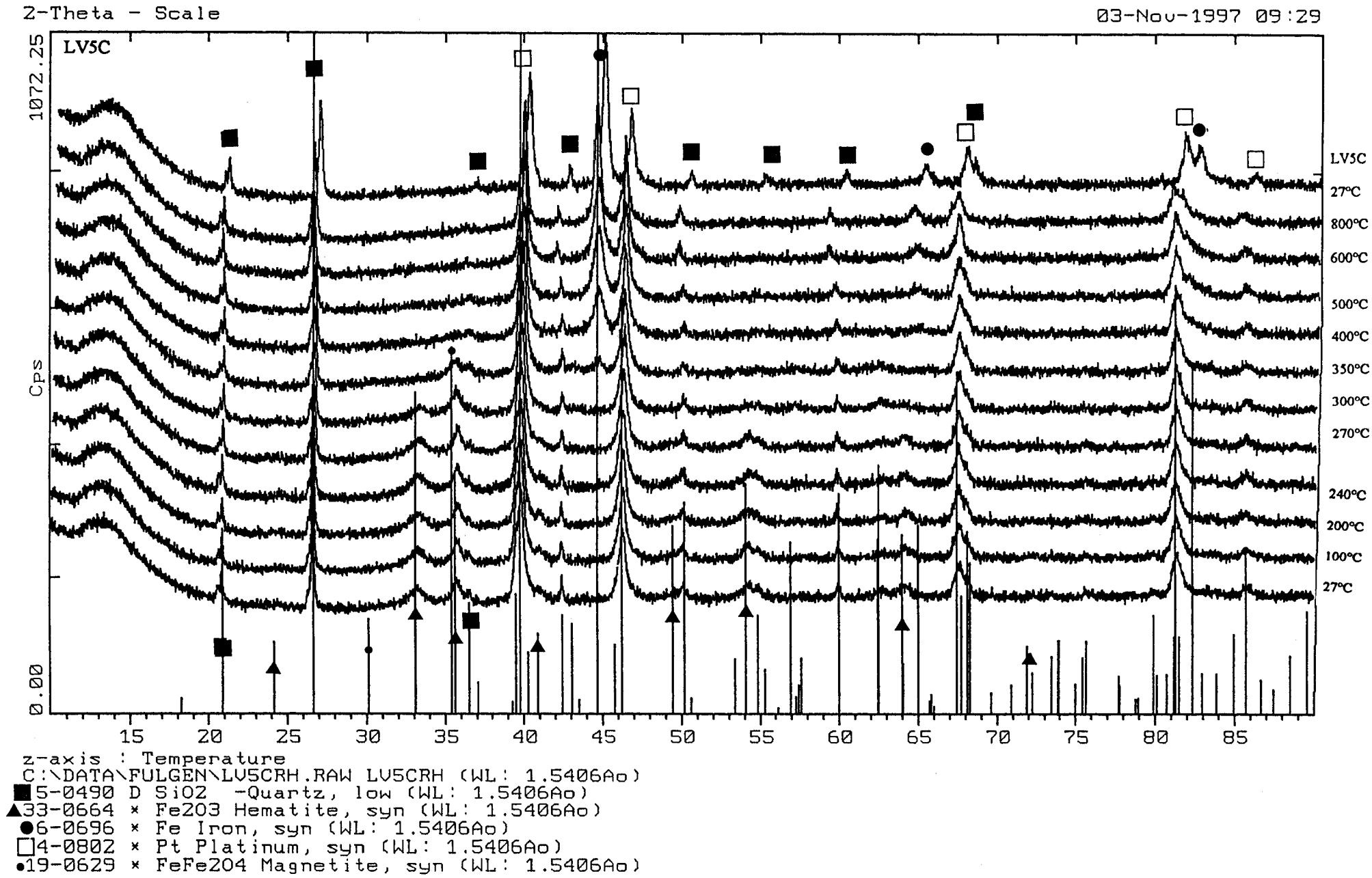


figure 4.9.- Réduction "in situ" de LV5 suivie par diffractions de rayons X.

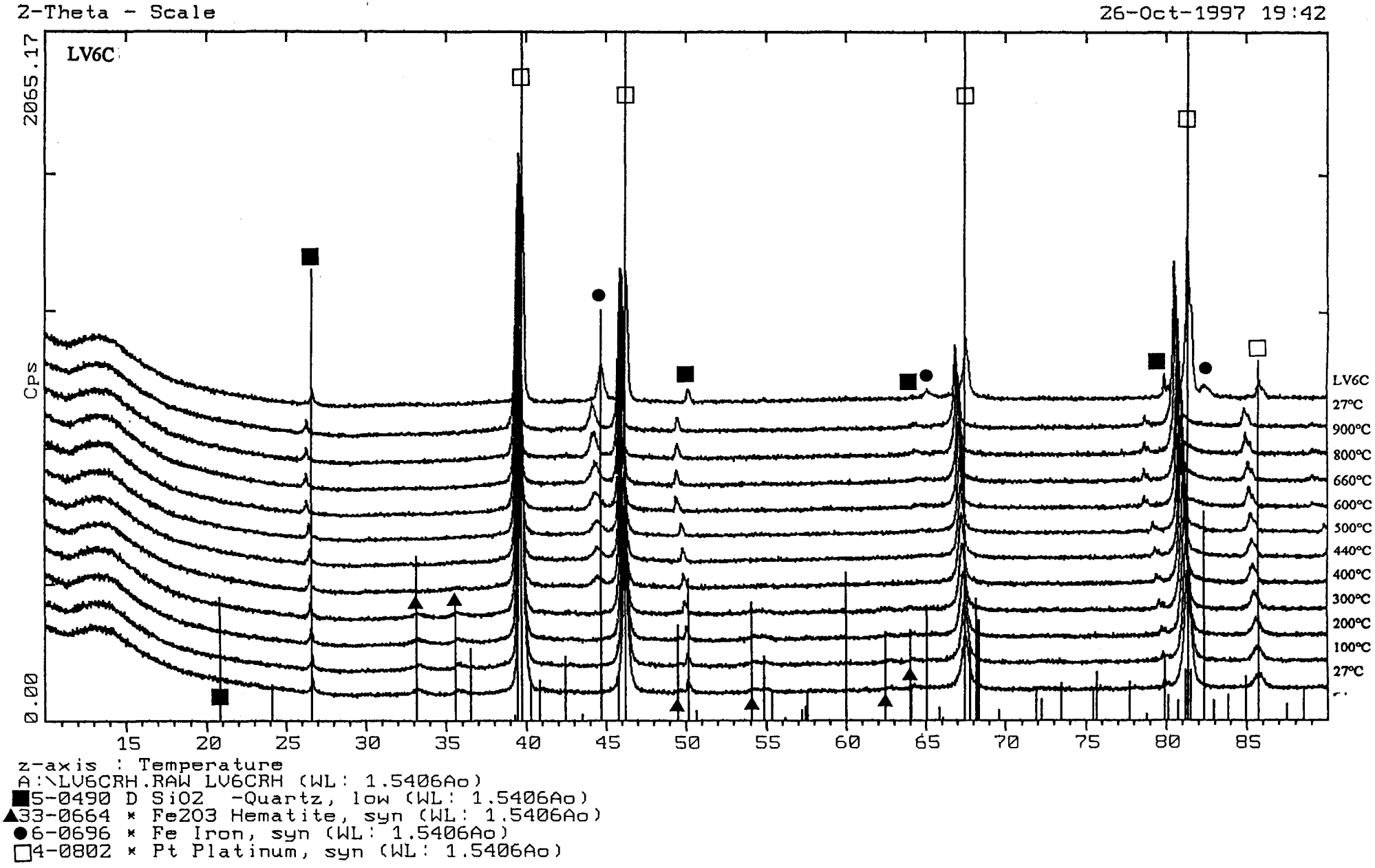


figure 4.10.- Réduction "in situ" de LV6 suivie par diffractions de rayons X.

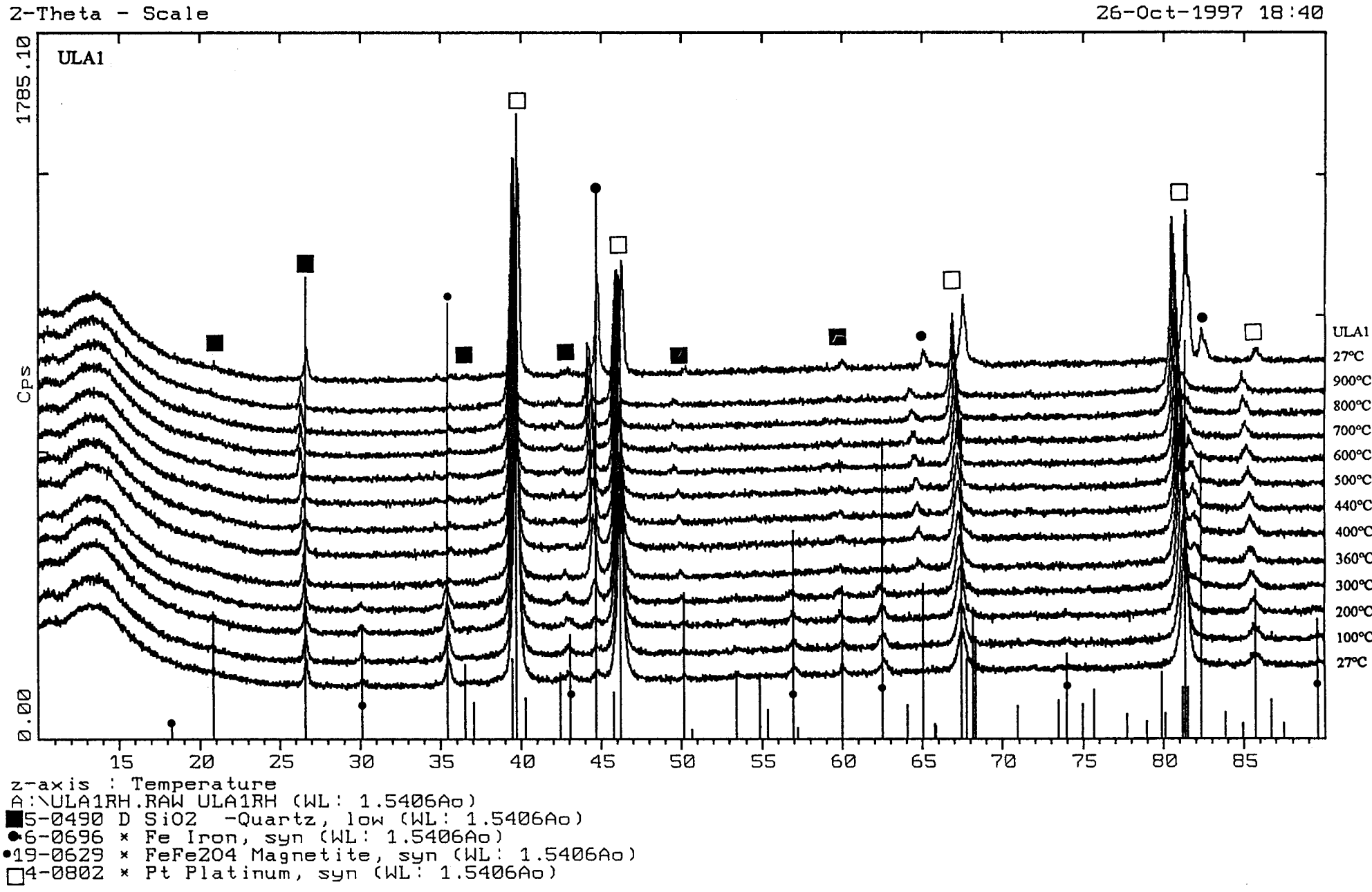


figure 4.11.- Réduction "in situ" de ULA1 suivie par diffractions de rayons X.

4.4.3 Discussion des résultats obtenus.

Le tableau 4.2 récapitule les changements de phase obtenus sous hydrogène sur les différents échantillons étudiés en fonction de la température.

Tableau 4.2 Intervalles de températures pour lesquelles sont observées des transformations de phases.

Echantillon	Fe_2O_3 (Hematite)	Fe_3O_4 (Magnetite)	Fe_3O_4 et Fe (Magnetite et α-fer)	Fe (α-Fer)	Observations
LV2	$T_{amb.}$<T<300°C	----------	----------	T> 400°C	Oxyde d'aluminium, aluminosilicate
LV3	$T_{amb.}$<T<350°C	350°C<T<500°C	400°C<T<500°C	T ≥ 500°C	Oxyde d'aluminium, aluminosilicate
LV4	$T_{amb.}$<T<280°C	280°C<T<400°C	280°C<T<400°C	T> 400°C	Aluminate de fer, oxyde d'aluminium
LV5	$T_{amb.}$<T<300°C	300°C<T<360°C	300°C<T<360°C	T> 400°C	Oxyde d'aluminium, aluminosilicate
LV6	$T_{amb.}$<T<300°C	----------	----------	T> 400°C	Aluminate de fer, oxyde d'aluminium
ULA1	----------	$T_{amb.}$<T<300°C	$T_{amb.}$<T<300°C	T> 400°C	Absence d'aluminium. A été teste en Fischer-Tropsch

La phase SiO_2 est observée pour tous les échantillons sauf LV4, et les spectres de diffraction X montrent que sa structure ne se modifie pas au cours du processus de réduction.

Il est à noter que pour des températures supérieures à 400°C toutes les raies de diffraction s'affinent en fonction de la température montrant une cristallisation de plus en plus poussée. Les résultats de DRX montrent que l'hématite est la seule phase cristalline du fer présente dans les latérites calcinées LV3, LV4 et LV5 et que dans une première étape du processus de réduction sous hydrogène, celle-ci peut être réduite d'abord en magnétite, puis ensuite en fer métallique.

$$3Fe_2O_3 + H_2 \rightarrow 2Fe_3O_4 + H_2O$$

$$Fe_3O_4 + 4H_2 \rightarrow 3Fe + 4H_2O$$

De plus, la technique DRX montre que le processus de réduction peut également avoir lieu en une seule étape, avec le passage de l'hématite en fer métallique observé sur les échantillons LV2 et LV6.

$$Fe_2O_3 + 3H_2 \rightarrow 2Fe + 3H_2O$$

Cependant, l'aluminium est présent dans tous les échantillons sauf ULA et il a été vu dans le chapitre II qu'il est vraisemblablement sous la forme d'oxyde et d'aluminate de fer dans les composés LV4, et LV6 et sous forme d'oxyde d'aluminium et d'aluminosilicate dans les solides LV1, LV2 et LV5. Il apparaît donc que les phases contenant l'aluminium sont amorphes. De plus les résultats XPS (chapitre II) montrent également que pour les échantillons LV, le fer en surface reste à l'état oxydé même après un traitement sous hydrogène à 500°C.

En ce qui concerne l'échantillon ULA1 qui contient l'oxyde Fe_3O_4 les résultats DRX montrent que l'équation de réduction suivante est obtenue:

$$Fe_3O_4 + 4H_2 \rightarrow 3Fe + 4H_2O$$

mais il a été vu par thermogravimétrie que la réduction est loin d'être complète même à 700°C, et les résultats XPS (chapitre II) ont montré qu'après traitement sous hydrogène il reste en surface du fer à l'état oxydé même si le Fe^0 est formé en plus grande quantité que sur les échantillons LV. De même, il a été vu qu'après 400°C sous hydrogène, le potentiel de surface augmente, en accord avec l'absence d'un état totalement réduit.

4.5 HYDROGENATION ET ISOMERISATION DE DIENES

4.5.1 Activités catalytiques

Pour que les solides soient actifs en hydrogénation, ils doivent être traités in situ sous H_2. La réduction d'oxydes sous H_2 et CO a été largement étudiée. Geieger et Wagner ont déduit, par des études de conductivité, que pour l'hématite pure ou dopée, la réactivité est influencée par les lacunes d'oxygène en dessous de 850°C et par les défauts d'électrons au-dessus de 850°C [11].

Les solides ont été préalablement calcinés sous O_2 à 550 °C pendant 4 heures. Une fois dans le réacteur, ils subissent "in-situ" une réduction à 400°C sous flux d'hydrogène pendant 10 heures. Ensuite, le solide (70-300 mg) est refroidi à la température de réaction (150°C). L'hydrocarbure est alors introduit à pression constante (20 torrs) sous un flux d'hydrogène purifié (1 atm , 20ml/min) dans un réacteur isotherme. Cette pression est obtenue par un bain d'azote liquide, d'eau et d'alcool à 45°C. Le protocole expérimental utilisé est décrit sur le schéma 4.1.

L'isoprène (2-methylbuta-1,3-diène) et le cis-penta-1,3-diène (pure grade Fluka) ont été utilisés après purification par distillation sous vide. L'hydrogène et l'hélium ont été purifiés des traces d'oxygène qui pourraient empoisonner le catalyseur. Les conversions ont été mesurées à l'état stationnaire atteint après 15 minutes. Elles ne sont pas supérieures à 30%.

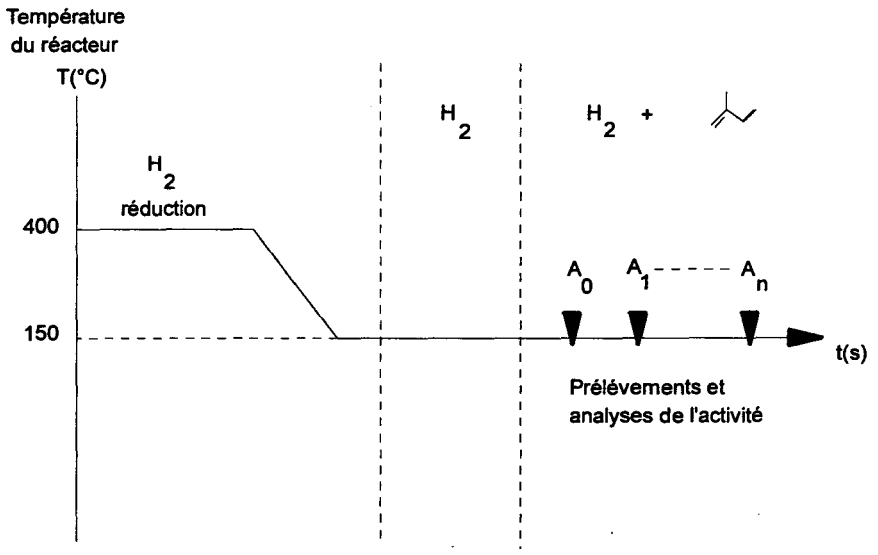


Schéma 4.1.- Protocole expérimental du test catalytique.

4.5.2 Résultats

Les produits hydrogénés de **l'isoprène** sont:

i) L'isopentane (qui correspond à une double hydrogénation)

ii) Le 2-Methylbut-1-ène (2MB1) et le 3-Methylbut-1-ène (3MB1) (issus d'une monohydrogénation)

iii) Le 2-Methylbut-2-ène (qui correspond à une hydrogénation suivie par une isomérisation).

En ce qui concerne le **cis-penta-1,3-diène**, les produits de réaction suivants sont obtenus:

A) pour l'hydrogénation

i) Le pentane (double hydrogénation)

ii) Le Pent-1-ène (P1) et le cis-pent-2-ène (CP2) (pour une simple hydrogénation)

iii) Le Trans-pent-2-ène (issu d'une monohydrogénation suivie d'une isomérisation)

B) pour l'isomérisation

i) Trans-penta-1,3-diène (isomérisation)

Les activités des différents catalyseurs pour l'hydrogénation et l'isomérisation d'alkadiènes sont reportées dans le tableau 4.3.

Tableau 4.3 :

CATALYSEUR	ACTIVITE D'HYDROGENATION ISOPRENE 10^3 mol.g^{-1}.h^{-1}	ACTIVITE D'HYDROGENATION CIS-PENTA-1,3-DIENE 10^3 mol.g^{-1}.h^{-1}	ACTIVITE D'ISOMERISATION CIS-PENTA-1,3-DIENE 10^3 mol.g^{-1}.h^{-1}
ULA1	17	12	0.5
ULA2	0.3	1.4	0.4
LV2	3.0	2.0	0.5
LV3	0.3	0.4	0.5
LV4	3.0	4.0	7.0
LV5	0.6	0.4	0.4
LV6	5.0	5.0	1.7

Parmi les solides testés, l'échantillon ULA1 qui présente la plus grande concentration en Fe (environ 60% en poids,), est le plus actif en hydrogénation tandis que son activité d'isomérisation est très faible. L'échantillon LV4, constitué principalement d'Al et de Fe (*nAl/nFe = 9.0* est la concentration obtenue en surface par XPS cf. chapitre II) possède la plus grande activité d'isomérisation cis-trans. De plus cette activité est plus grande que l'activité d'hydrogénation obtenue sur cet échantillon. Le composé LV6 possède à peu près les mêmes caractéristiques que le composé LV4, mais avec un rapport fer/aluminium légèrement plus petit; les solides LV4 et LV6 sont les seuls à pouvoir posséder une phase aluminate de

fer, en surface déduite des résultats XPS au chapitre II mais vraisemblablement également en masse même si elle est amorphe en DRX, car ces échantillons contiennent une concentration en aluminium importante. Cependant contrairement à l'échantillon LV6, LV4 ne contient pas de SiO_2. Les échantillons LV2, LV3 et LV5 présentent de faibles activités aussi bien en hydrogénation qu'en isomérisation, l'ordre du plus actif au moins actif étant LV2>LV5>LV3. Clairement les effets du Fe et de Al sont observés respectivement sur les activités d'hydrogénation et d'isomérisation. Cependant malgré des résultats d'analyse élémentaire très proches, deux échantillons peuvent présenter de fortes différences au niveau de leurs activités, ce qui est observé pour les échantillons ULA. Ils possèdent tous les deux une forte concentration en fer et une concentration en aluminium quasiment nulle, ils devraient posséder tous les deux une activité d'hydrogénation élevée; pourtant seul l'échantillon ULA1 possède ces caractéristiques. Rappelons cependant que l'activité catalytique est liée à l'existence de sites actifs à la surface du solide et de toute évidence, comme cela a été vu précédemment, les deux échantillons ULA1 et ULA2 présentent des comportements différents. En particulier, la thermogravimétrie et le potentiel de surface sous hydrogène montrent que le solide ULA2 subit une réduction profonde en masse. Le solide ULA1 traité sous hydrogène à 400°C se présente quant à lui, sous la forme oxydée (XPS, thermogravimétrie sous H_2) c'est à dire qu'il est partiellement réduit, (même si en DRX, seul le fer métallique est visible) et c'est sous cette forme qu'il est actif en hydrogénation de diènes.

La distribution en produits hydrogénés peut être analysée (tableau 4.4). Seuls les échantillons ULA1, LV4 et LV6 présentent une activité d'hydrogénation suffisamment élevée pour la formation d'isopentane ou pentane. La proportion d'isopentane obtenue croît avec l'activité d'hydrogénation et la plus forte sélectivité en isopentane est observée pour l'échantillon ULA1. De plus, pour l'échantillon ULA1 les produits monohydrogénés 2MB1 et 3MB1, sont aussi obtenus en grandes quantités comparé au produit hydrogéné + isomérisé (2MB2), en accord avec une activité d'isomérisation presque inexistante. Le 3MB1 est normalement observé comme un produit mineur dû à l'effet stérique du groupement methyl. Concernant les produits monohydrogénés issus du cis-penta-1,3-diène, l'interprétation n'est pas aussi simple. La conformation différente de la molécule et l'absence d'effet de blocage pendant l'adsorption permettent la possibilité de formation directe du TP2 ou du CP2 par monohydrogénation [12].

Tableau 4.4 Produits d'hydrogénation des diènes.

PRODUITS ISSUS DE L'ISOPRENE	%	PRODUITS ISSUS DU CIS-PENTA-1,3-DIENE	%	CATALYSEURS
isopentane	17	pentane	25	ULA1
	--		--	ULA2
	0.5		--	LV2
	--		--	LV3
	7		13	LV4
	--		--	LV5
	78		5	LV6
2-methylbut-1-ène (2MB1)	41	pent-1-ène (P1)	26	ULA1
	7		15	ULA2
	66		7	LV2
	20		9	LV3
	19		19	LV4
	25		58	LV5
	6		15	LV6
2-methylbut-2-ène (2MB2)	28	trans-pent-2-ène (TP2)	32	ULA1
	73		42	ULA2
	21		71	LV2
	74		75	LV3
	65		47	LV4
	66		30	LV5
	13		60	LV6
3-methylbut-1-ène (3MB1)	14	cis-pent-2-ène (CP2)	17	ULA1
	20		43	ULA2
	12		22	LV2
	6		15	LV3
	8		21	LV4
	9		12	LV5
	3		22	LV6

4.6 RESERVOIRS D'HYDROGENE

Dans notre laboratoire, une étude approfondie des systèmes à base de cuivre et en particulier des oxydes mixtes Cu-Cr-O, Cu-Zn-O [13], Cu-Al-O [14] a été effectuée. Cette étude a permis de mettre en évidence l'existence d'une espèce hydrogène particulière, notée H^*, au sein des solides réduits. La présence de cette espèce hydrogène a été déduite du spectre RMN large bande du proton et de la capacité des catalyseurs à hydrogéner des diènes à 150°C en l'absence d'hydrogène dans la phase gaz [13, 15-18]. En effet le traitement sous hydrogène de ces oxydes mixtes à base de cuivre provoque la création de lacunes anioniques par la perte de groupement hydroxyles sous forme d'eau mais également l'insertion dans le solide d'espèces hydrogène réactives capables d'hydrogéner un diène en absence d'hydrogène gazeux.

L'étude des réservoirs d'hydrogène revêt actuellement un caractère fondamental. Leurs applications pratiques, de même que le rôle catalytique que peuvent jouer les espèces H^* dans les réactions d'hydrogénation et d'isomérisation des diènes, ainsi que dans la synthèse du méthanol, ont été développés ces dernières années dans l'étude des systèmes Cu-Cr, Cu-Al, Cu-Zn, Cu-Th et Cu-Zn-Al par L. JALOWIECKI, R. BECHARA, A. SENE et G. WROBEL [19-23].

4.6.1 Principe

Le montage expérimental est celui utilisé pour les tests catalytiques (annexe fig. A4.2). La méthode consiste à hydrogéner l'isoprène (0,5% dans l'hélium) sous hélium à 150°C en absence d'hydrogène dans la phase gaz, en utilisant par conséquent les espèces hydrogène réactives du solide (H^*).

La séquence expérimentale est résumée par le schéma 4.2. Le solide est réduit au préalable sous hydrogène à 400°C pendant 12 heures, puis on descend la température à 150°C pour l'expérience. Dans un premier temps, un test catalytique sous mélange hydrogène-isoprène à 150°C est effectué. Une fois l'activité stationnaire atteinte, on passe sous mélange hélium-isoprène.

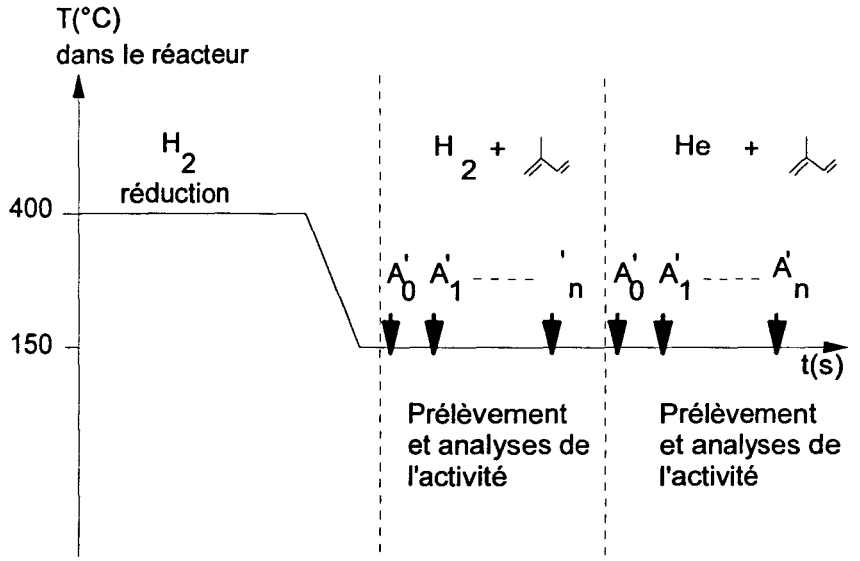


Schéma 4.2.- protocole expérimental de dosage du réservoir d'hydrogène.

Sous flux d'un mélange diène-hélium (0.5% isoprène) d= 2,4 l. h^{-1} à 150°C, une activité d'hydrogénation est observée lorsque le solide contient des espèces hydrogène réactives. Cette activité varie avec le temps sous flux d'hydrocarbure jusqu'à s'annuler au bout d'un temps, t_c, lorsque les espèces hydrogène réactives et extractibles son épuisées.

4.6.2 Résultats

Les résultats obtenus, pour l'évolution de l'activité d'hydrogénation (de l'isoprène) en fonction du temps, sur les différents échantillons étudiés sont présentés sur les figures 4.12 et 4.13.

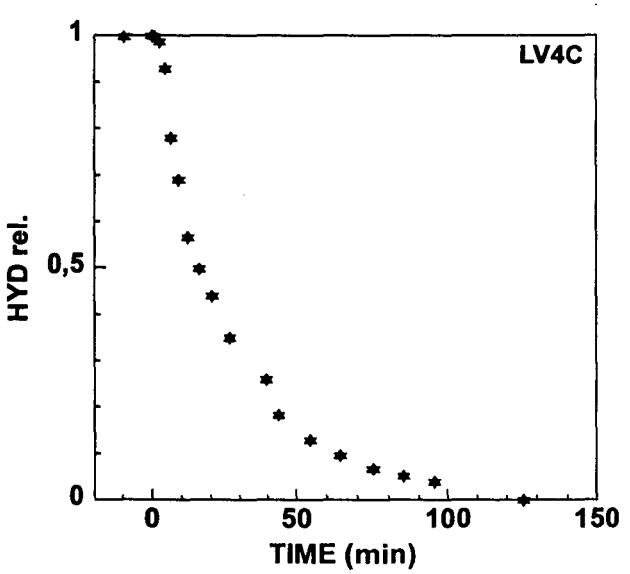


Figure 4.12.- Evolution de l'activité d'hydrogénation relative (de l'isoprène) en fonction du temps sous flux d'hélium obtenue sur l'échantillon LV4.

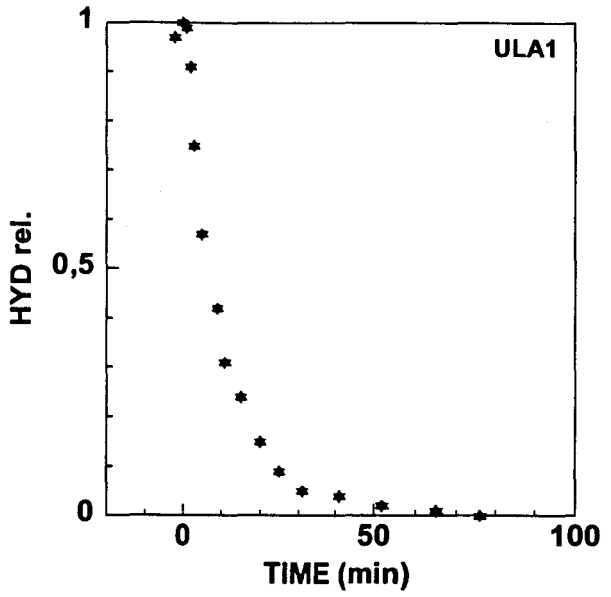


Figure 4.13.-Courbe de consommation des espèces hydrogène en fonction du temps, obtenue sur l'échantillon ULA1.

En considérant que la vitesse d'hydrogénation est une fonction de la concentration en espèces H^* de surface du catalyseur, sa variation laisse apparaître deux domaines différents:

- une diminution très rapide de l'activité, liée à la disparition des espèces H^* à la surface du catalyseur.

- une diminution plus lente de l'activité qui correspond à la diffusion des espèces H^* du réseau vers la surface. Celle-ci est une courbe quasiment linéaire qui finit par s'annuler au bout d'un temps t_c (temps de consommation des espèces H^*).

Le calcul de l'intégrale est délimité par les temps t =0 et $t=t_c$ et la courbe représentant l'activité en fonction du temps, est proportionnelle au nombre total de molécules hydrogénées (fig. 4.13)). La concentration en espèces H^* du solide est ainsi déterminée (Tableau. 4-5).

Tableau 4.5

ECHANTILLON	TEMPERATURE DE REDUCTION °C	H^*TOTAL 10^{-3} mol.g^{-1}
LV2	400°C	1,07
LV3	400°c	1,73
LV4	400°C	3,46
LV5	400°C	3,34
LV6	400°C	5,60
ULA1	400°C	5,10

Il apparaît clairement que les différents échantillons étudiés (LV et ULA) sont des réservoirs d'hydrogène réactif. Les solides les plus réactifs, en hydrogénation et isomérisation de diènes ULA1, LV4 et LV6 sont ceux qui sont capables de stocker les plus grandes quantité d'espèces hydrogène H^*. Il apparaît également que l'échantillon LV5 peut stocker une concentration en espèces H^* du même ordre de grandeur que l'échantillon LV4 alors qu'il ne présente qu'une faible activité d'hydrogénation ou d'isomérisation de diène.

Les espèces hydrogène du solide peuvent être extraites en utilisant l'hydrogénation de l'isoprène en absence d'hydrogène gazeux. Le mécanisme d'hydrogénation a été décrit par M. Daage [24, 25] sur des oxydes mixtes à base de cuivre par une attaque nucléophile conduisant à des intermédiaires anioniques. Ainsi, il en a été déduit que le premier hydrogène introduit dans la molécule est de type hydrure et que la dissociation de l'hydrogène moléculaire est hétérolytique [21].

Le réservoir d'hydrogène dosé par hydrogénation de l'isoprène en absence d'hydrogène dans la phase gaz correspond donc:

- pour moitié à des espèces hydrures
- pour moitié à des protons provenant des groupements hydroxyles du catalyseur.

Sur des catalyseurs oxydes et sulfures, il a été montré que la capacité d'un solide à générer des lacunes anioniques était le point critique au stockage de l'hydrogène de type hydrure. Quant au rôle du second cation, il consiste entre autre à stabiliser une structure la plus lacunaire possible.

Il est également possible d'étudier la variation de l'activité d'hydrogénation relative HYD_{rel} en fonction de la concentration en espèces H^* (fig. 4.14). Les résultats ainsi obtenus sur les solides étudiés son présentés sur les figures 4.14(a-f).

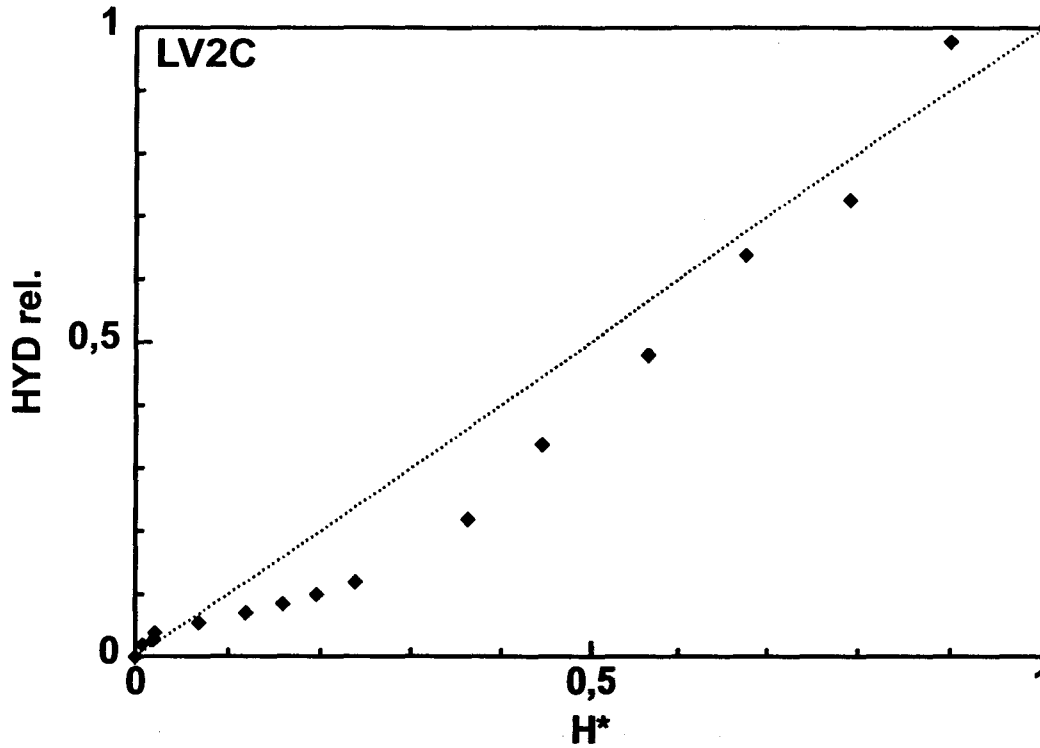


Fig. 4.14a

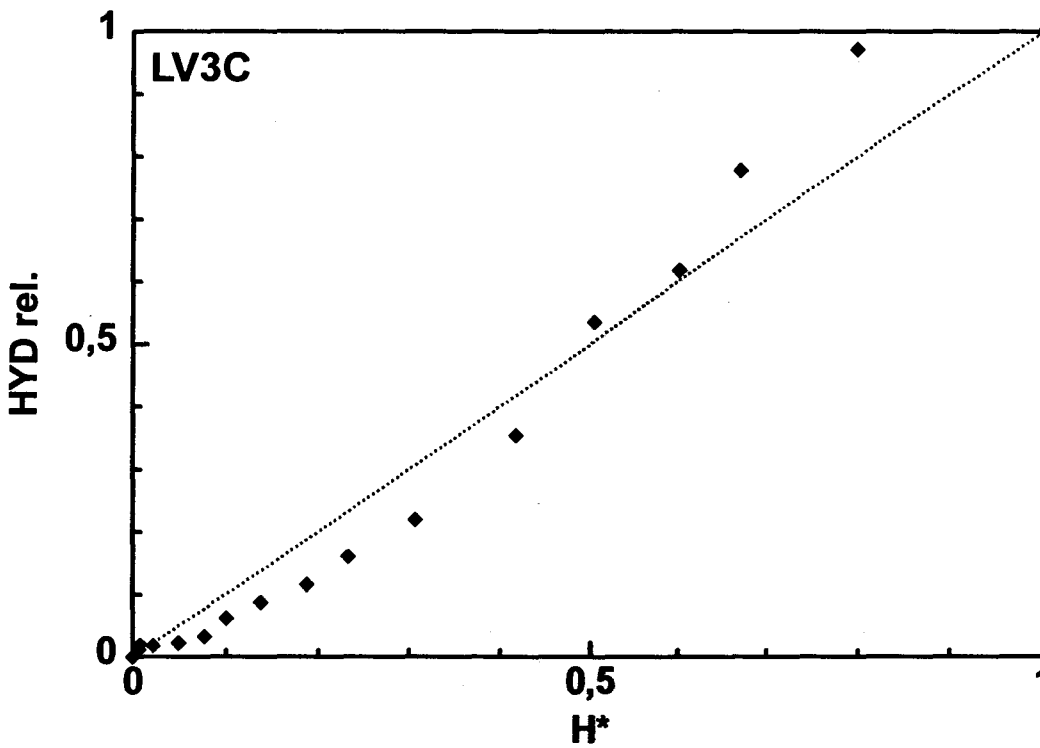


Fig. 4.14b

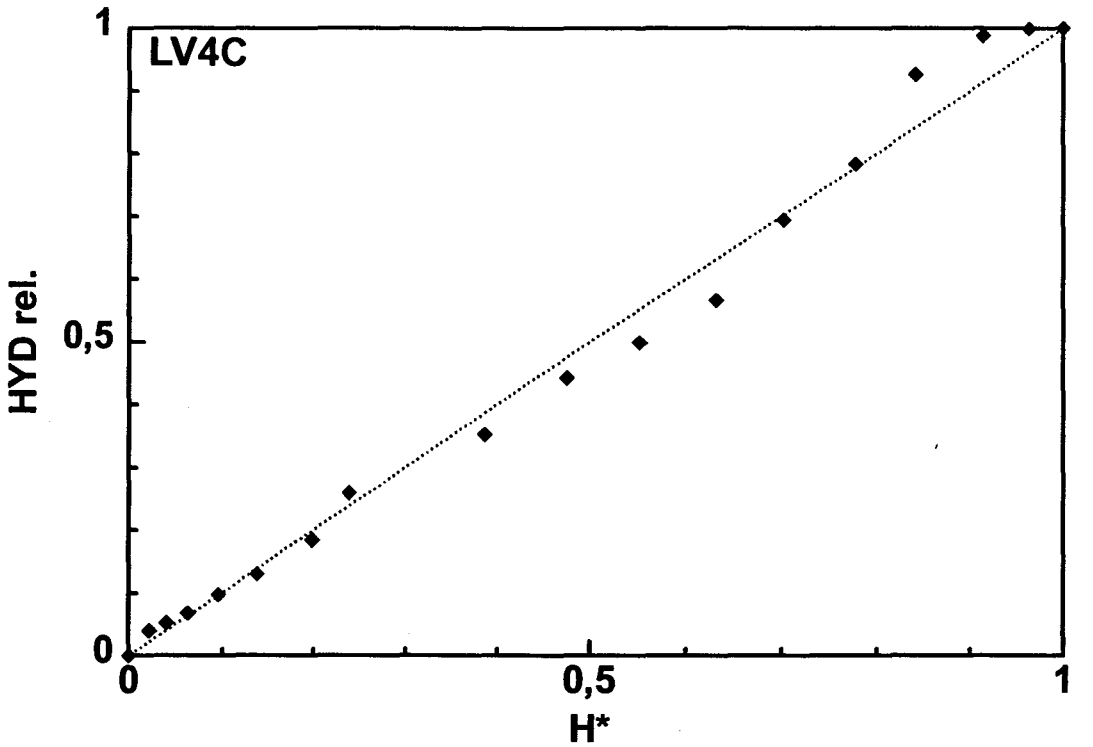


Fig. 4.14c

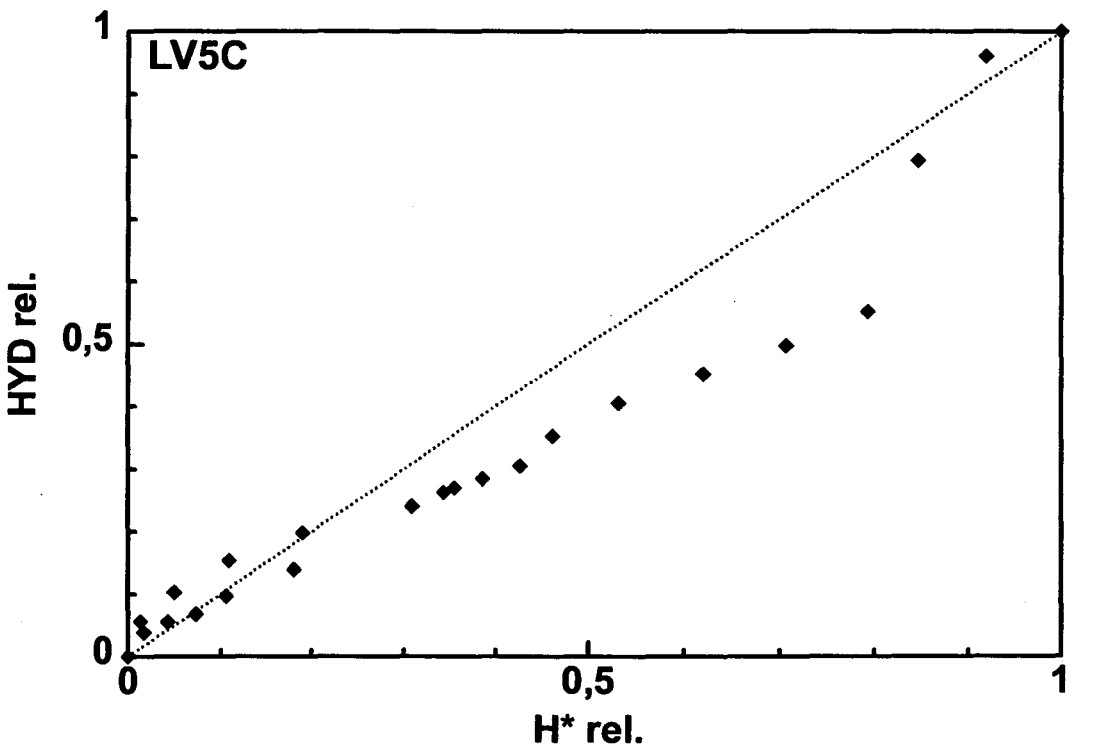


Fig. 4.14d

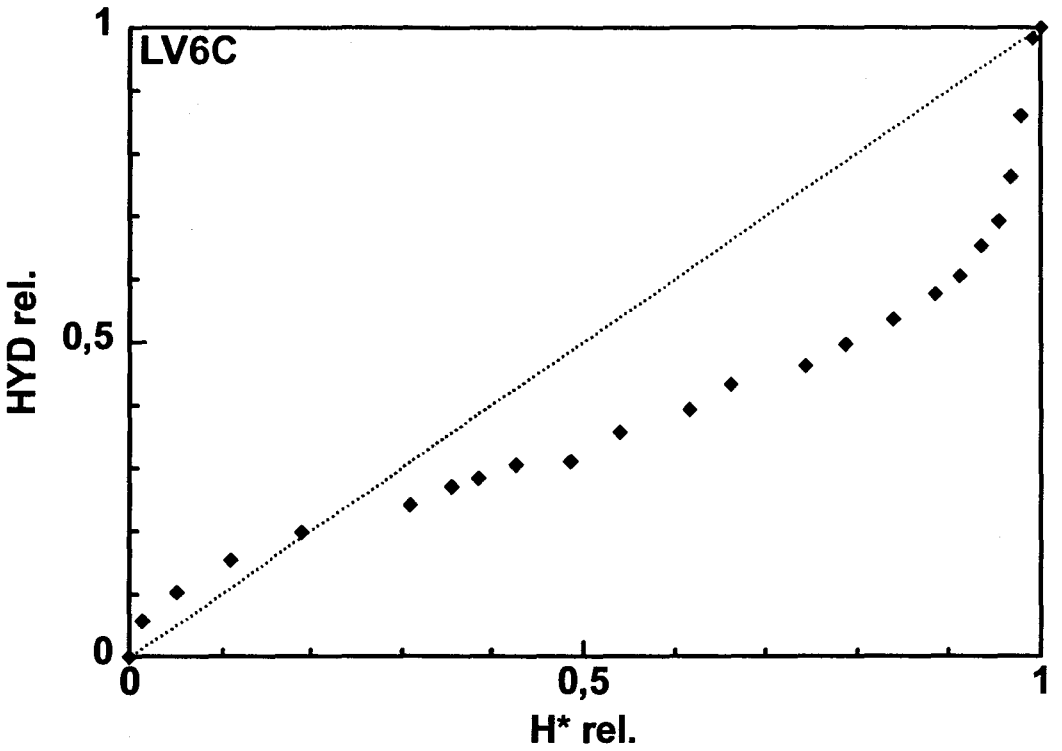


Fig. 4.14e

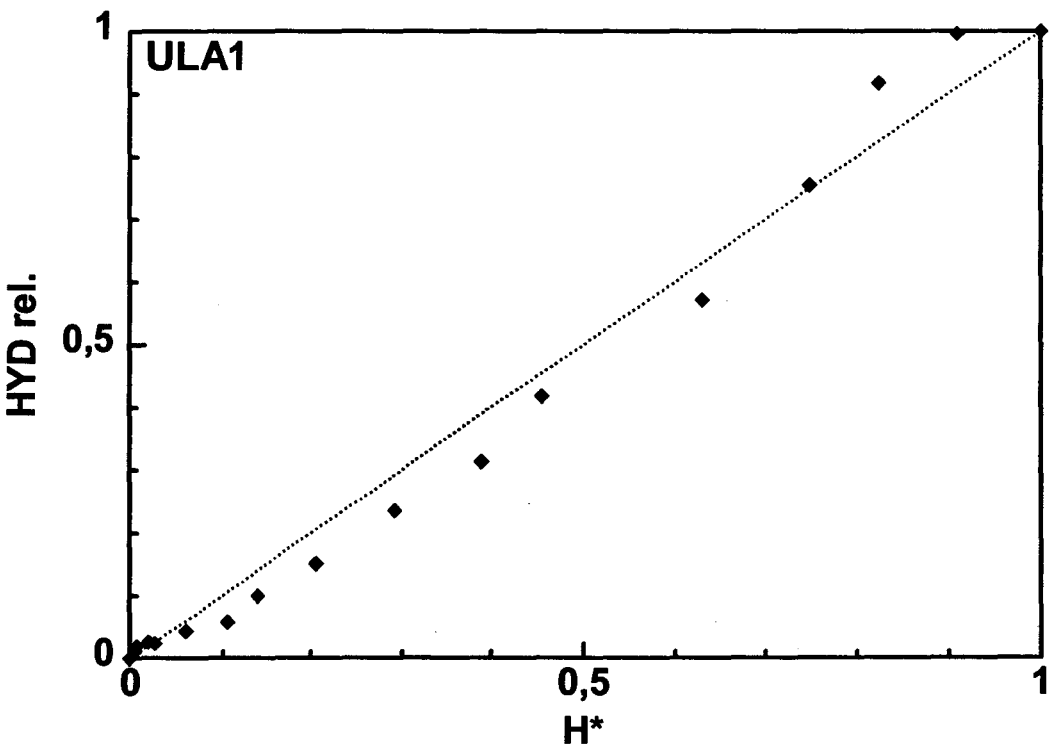


Fig. 4.14f

Figure 4.14.- Variation de l'activité d'hydrogénation relative sous flux d'hélium-diène en fonction de la concentration relative en espèces hydrogène H^* des solides.

Nous constatons qu'aucune proportionnalité n'est observée entre la vitesse d'hydrogénation consommant les espèces H^* du solide et leur concentration pour les solides autres que LV4. La réaction n'est donc pas d'ordre 1 par rapport à la concentration en espèces H^*, sinon la courbe serait pratiquement linéaire et calquée sur la première bissectrice. Ce résultat est obtenu sur l'échantillon LV4 pour lequel la vitesse d'hydrogénation est quasiment proportionnelle aux espèces hydrogène présentes dans le catalyseur. Il est à remarquer que pour l'échantillon ULA1, la courbe obtenue est tout de même très proche de la première bissectrice. La tangente à l'origine n'est pas nulle et suggère que l'ordre ne peut être supérieur à 1. Cette cinétique a déjà été étudiée par Jalowiecki et coll. [14, 19] sur les catalyseurs oxydes à base de cuivre. La forme des courbes obtenues suggère que la cinétique de la réaction est très complexe, mais indique tout de même qu'il existe un phénomène de diffusion rapide de l'hydrogène H^* du réseau vers la surface du solide.

4.6.2.2 Activité d'hydrogénation et distribution des produits sous mélange Isoprène-Hélium

L'activité d'hydrogénation tient compte de tous les produits issus de l'hydrogénation, mais la variation de la distribution en produits hydrogénés peut également être analysée en fonction du temps. Les résultats obtenus sur les différents échantillons sont présentés fig. 4-15a,b,c,d,e, et f.

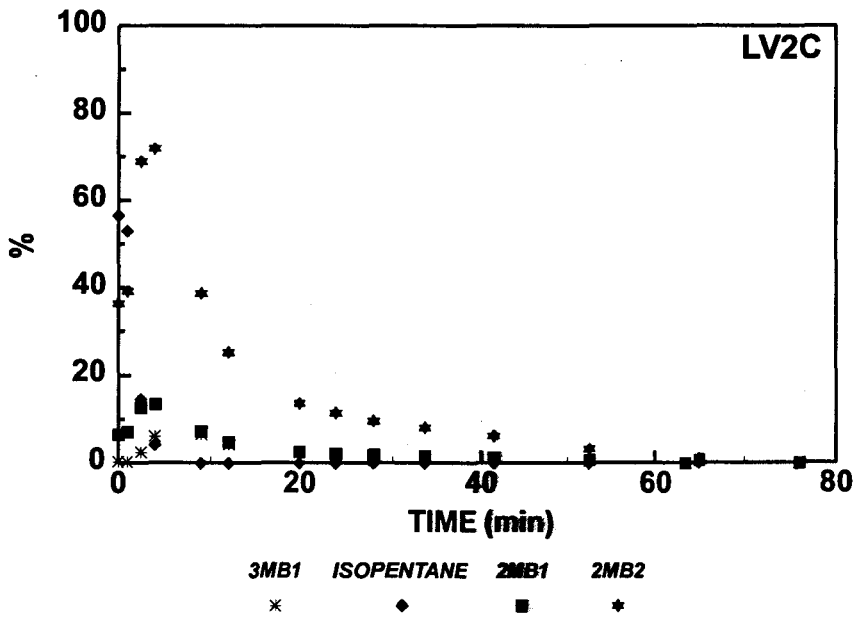


Fig. 4.15a

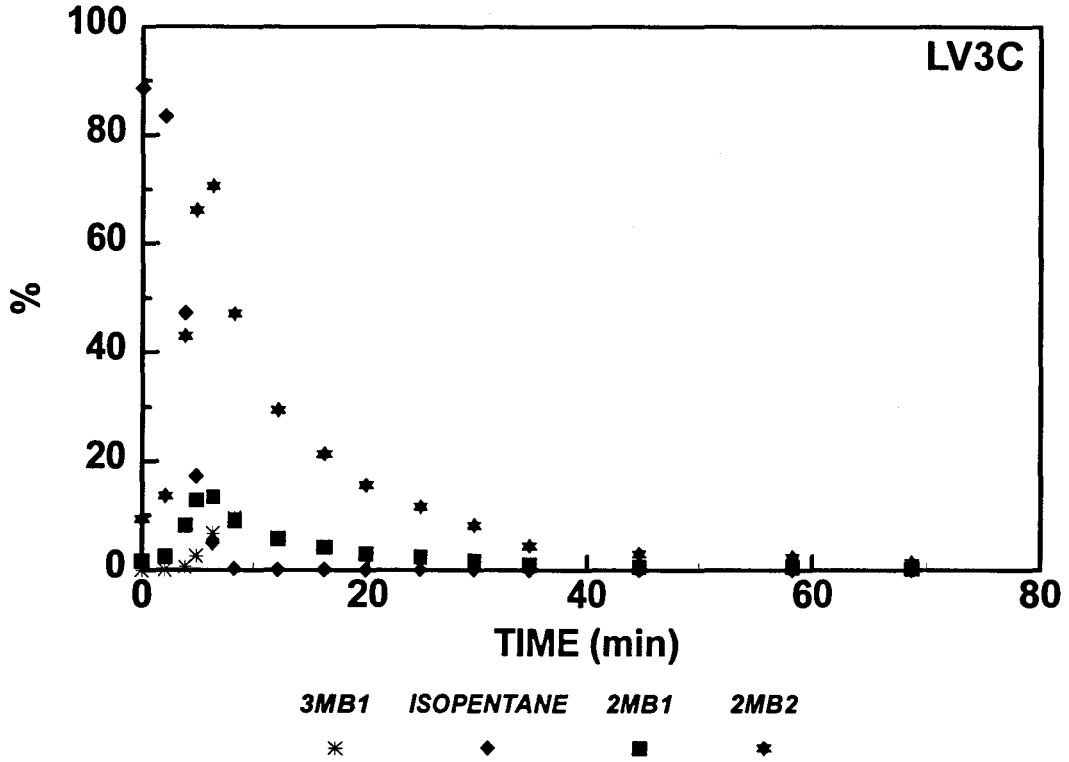


Fig. 4.15b

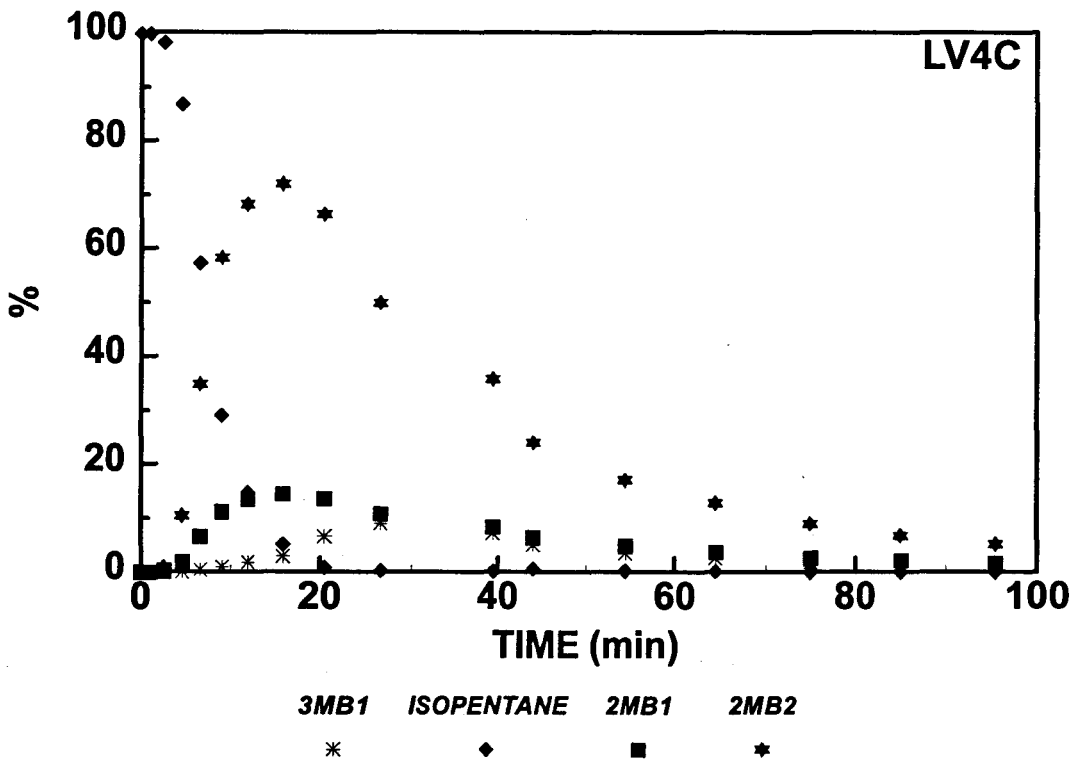


Fig. 4.15c

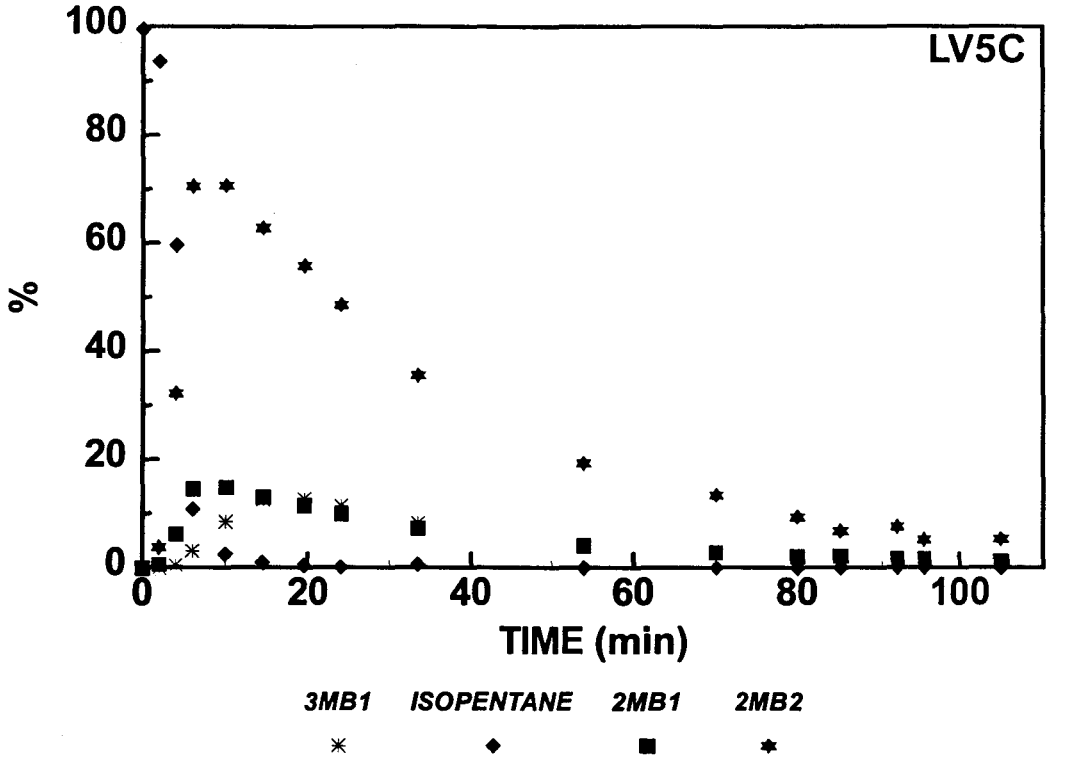


Fig. 4.15d

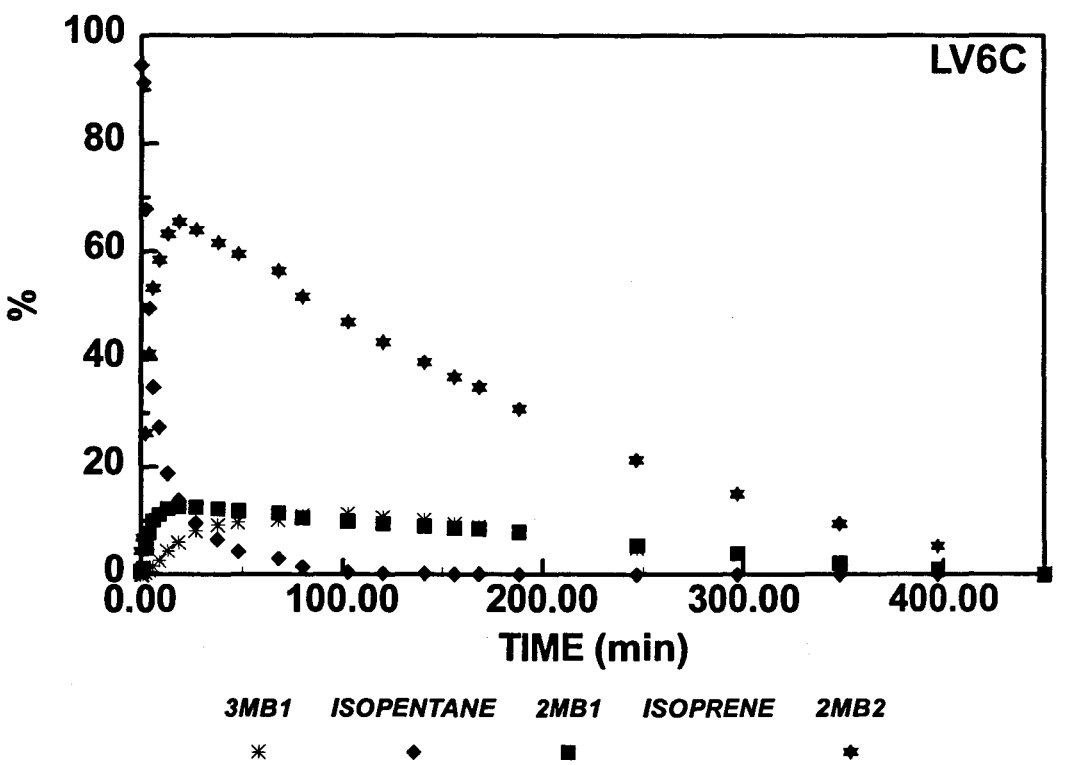


Fig. 4.15e

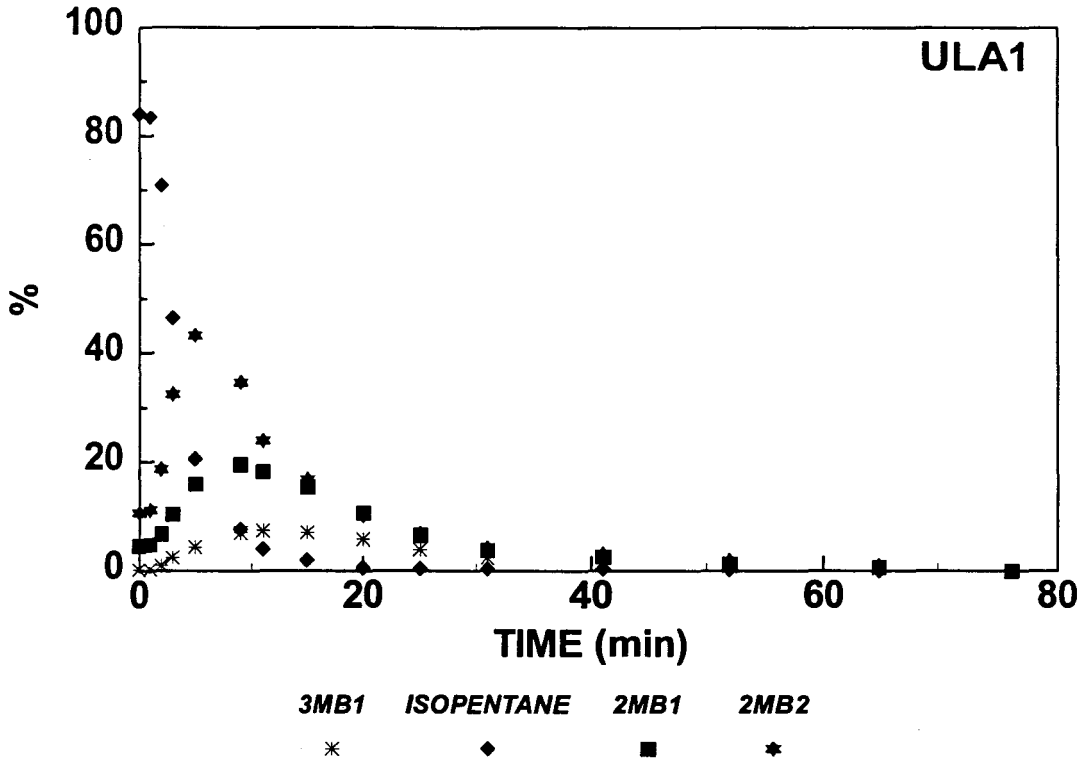


Fig. 4.15f

Figure 4.15.-Distribution des produits issus de la réaction d'hydrogénation de l'isoprène à 150°C sous flux d'hélium sur les différents solides étudiés.

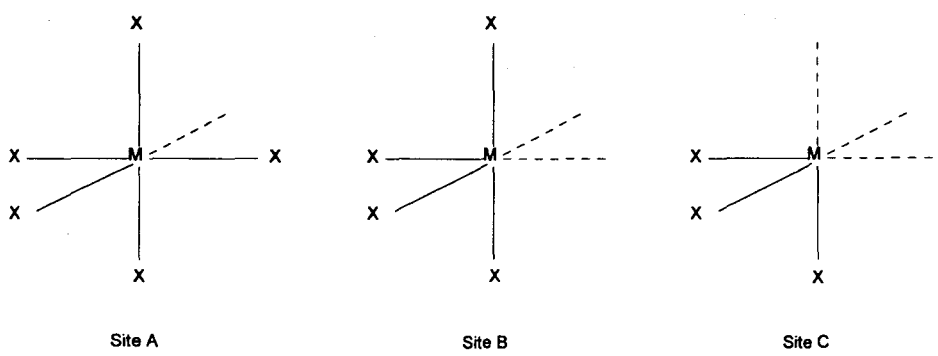
Lorsque l'hydrogène moléculaire disparaît complètement de la phase gaz une diminution rapide de la production d'isopentane est observée. Parallèlement la production de monoènes est favorisée et présente une évolution particulière. En effet, pour tous les échantillons, tandis que le pourcentage d'isopentane chute très rapidement, on observe la formation des deux produits 2MB1 et 2MB2. Ces monoènes apparaissent dès le début de la réaction et atteignent un maximum rapidement. Cependant, le 2MB2 est obtenu en quantité plus importante (dans la plupart des cas environ trois fois celle du 2MB1). Les pics obtenus lors du passage par le maximum en fonction du temps sont très fins (sauf pour LV4), signe d'une évolution assez rapide. Le produit 3MB1 se forme plus tard dans la réaction et sa courbe est plus aplatie et arrondie.

Modélisation

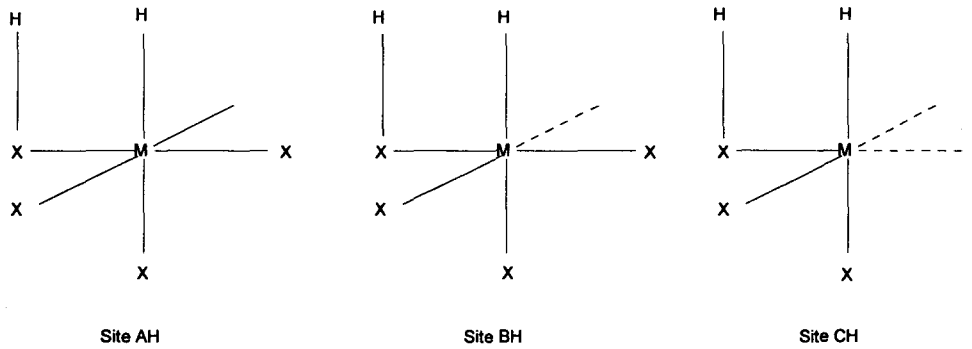
Pour l'identification des sites actifs et de la nature des espèces actives, une liaison entre la structure de la phase et la réaction catalytique est nécessaire. Il y a quelques années, un modèle très utile fut proposé par Siegel, qui suggéra que le nombre d'insaturations de coordination sur un site et l'ensemble des réactions élémentaires faisant intervenir

l'hydrogène, sont liés [26]. Une telle modélisation a été vérifiée sur des catalyseurs sulfurés [27], et largement employée par Tanaka et col. [28]. Plus récemment, dans le laboratoire de Catalyse Hétérogène, USTL (Lille-France) l'activité en hydrogénation et isomérisation de molécules modèles a été étudiée sur des mélanges d'oxydes (oxydes à base de cuivre: Cu-Cr-O, Cu-Al-O [14], Cu-Zn-O) et sur des sulfures (catalyseurs à base de MoS_2) [29, 30]. Une corrélation a été obtenue entre l'activité d'hydrogénation des diènes et les cations Cu^+ en environnement octaédrique (pour les oxydes à base de cuivre), et les ions Mo de bords des feuillets de MoS_2 (pour les solides à base de MoS_2) possédant trois insaturations de coordination (^3M) et un ion O^{2-} ou un ion S^{2-} respectivement. Alors que, l'activité d'isomérisation d'alkadiène a été attribuée aux ions possédant deux et/ou quatre insaturations de coordination (^2M, ^4M) (Al^{3+}, Cr^{3+}, Zn^{2+}, ou Mo^{X+}). L'évolution de la distribution des produits issus de l'hydrogénation de l'alkadiène a également été reliée à la variation en lacunes anioniques, et il a été proposé qu'une meilleure description des sites actifs correspondrait à un "ensemble élémentaire" composé de, au moins, deux cations dans des environnements de O ou S et lacunes anioniques correspondant aux différentes structures du site ^XM-$^YM'$ (-X et Y étant le degré d'insaturation de chaque cation) [17]. En fait, l'analyse de la structure du solide montre que les lacunes anioniques créées participant à l'activité catalytique sont partagées et communes à deux cations. De plus, une description complète de ces sites devrait tenir compte de la présence d'hydrogène réactif sur ou dans la structure. En effet, que ce soit sur catalyseurs oxydes ou sulfures les réactions faisant intervenir une réaction d'hydrogénation (hydrotraitement...) exigent le transfert d'hydrogène.

Selwood [30] a utilisé, pour décrire les sites catalytiques, le principe selon lequel l'insaturation de coordination est nécessaire pour l'activité catalytique. Siegel [26] a donc défini trois types de sites présents sur l'oxyde de chrome.



Lors du processus de rupture hétérolytique de l'hydrogène moléculaire, trois types nouveaux de sites sont obtenus:

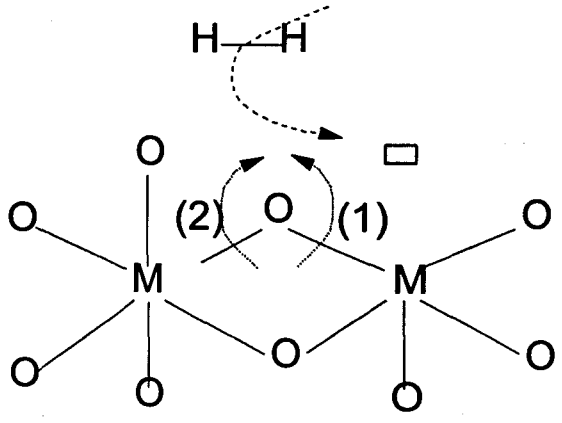


le site AH ne présente aucune insaturation et ne peut pas être actif catalytiquement.

La taille des réservoirs d'hydrogène des différents catalyseurs oxydes déjà étudiés [20,21-23,25] montre que le stockage de l'hydrogène dépend fortement de l'existence de lacunes anioniques dans le solide, c'est-à-dire de l'état de désordre du matériau.

La nature hydrure de la moitié des espèces hydrogène H* permet que ces espèces sont localisées dans les lacunes anioniques. Ceci est tout à fait probable étant donné la taille d'une espèce H^- (1,54 Å) comparée à celles des espèces O^- et O^{2-} (1,76 Å et 1,32 Å respectivement) [31].

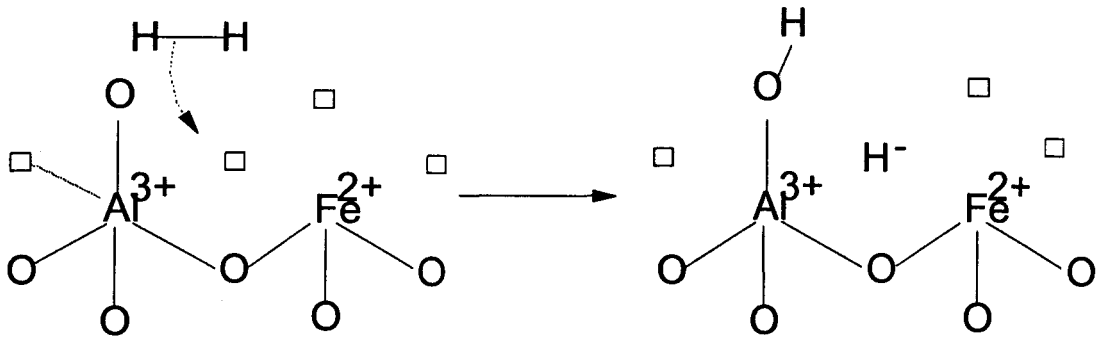
Toutefois, si les ions H^- sont localisés dans les lacunes anioniques, ce modèle ne permet pas de rendre compte réellement de l'environnement de ces sites. L'activation hétérolytique de l'hydrogène moléculaire, conduisant à la formation de H^-, implique la rupture d'une liaison M-O et la présence d'une insaturation de coordination. Par exemple, pour une portion de système où tous les cations métalliques sont en environnement octaédrique, on obtient:



Deux ruptures de liaison M-O sont donc possibles: (1) et (2). Mais la rupture (1) est plus probable car elle n'induit pas de modification du degré d'oxydation du métal.

Une classification reliant la structure de site et la réaction élémentaire qui y est asssociée a été proposée au laboratoire, de manière très analogue à ce qui avait été envisagé par Siegel et largement utilisé par Tanaka, mais en y apportant tout de même des modifications ou précisions notables. La structure du site actif en hydrogénation de diène a été définie par un ensemble constitué d'au moins deux cations possédant un environnement précis en insaturations de coordinations : ${}^{X}M\text{-}{}^{Y}M'$ (où x et y correspondent au nombre de lacunes anioniques localisées sur chacun des cations) et comportant des espèces hydrogène réactives H^* intervenant dans la réaction d'hydrogénation et d'isomérisation. Le site actif peut donc être constitué de deux cations de nature identique ou non et suivant l'environnement structural, une sélectivité différente est obtenue. Ainsi, étant donné qu'il a été montré que l'activité d'hydrogénation est liée à un cation possédant trois insaturations de coordinations (${}^{3}M$) alors que l'isomérisation est liée à la présence de cations possédant deux et/ou quatre insaturations de coordinations (${}^{2}M$, ${}^{4}M$), la monohydrogénation est reliée à l'ensemble ${}^{3}M\text{-}{}^{1}M'$ et la double hydrogénation à un ensemble ${}^{3}M\text{-}{}^{3}M'$, ceci quelque soit le cation mais sachant qu'en fait la nature même d'un élément va prédisposer ou interdire certaines configurations. En tenant compte de ces modélisations de sites actifs obtenues au laboratoire, ainsi que de la modélisation schématique des latérites obtenue par SPX et DRX et présentée dans les chapitres précédents, il est possible de proposer que sur les latérites LV le site activé pour l'hydrogénation de l'alkadiène se trouve à la frontière des différentes phases et correspond à un ensemble élémentaire tel que ${}^{3}Fe^{2+}\text{-}{}^{Y}M'$ constitué de deux cations comportant différents environnements non saturés et conduisant aux diverses distributions de produits hydrogénés d'alkadiène. Le fer à l'état partiellement réduit semble être lié à l'obtention d'une activité d'hydrogénation tandis que la présence de l'alumine favorise l'isomérisation. Ainsi, la réaction d'hydrogénation + isomérisation peut être liée à la présence de l'ensemble ${}^{3}Fe^{2+}\text{-}{}^{2}Al^{3+}$.

Une modélisation du site actif est ainsi proposée sur les latérites de type LV, en tenant compte que les latérites correspondent à un mélange de différentes phases et que dans la phase oxyde de fer, un atome de fer peut être substitué par un atome d'aluminium [32] ou qu'à l'interface de deux phases, un système mixte peut être obtenu:

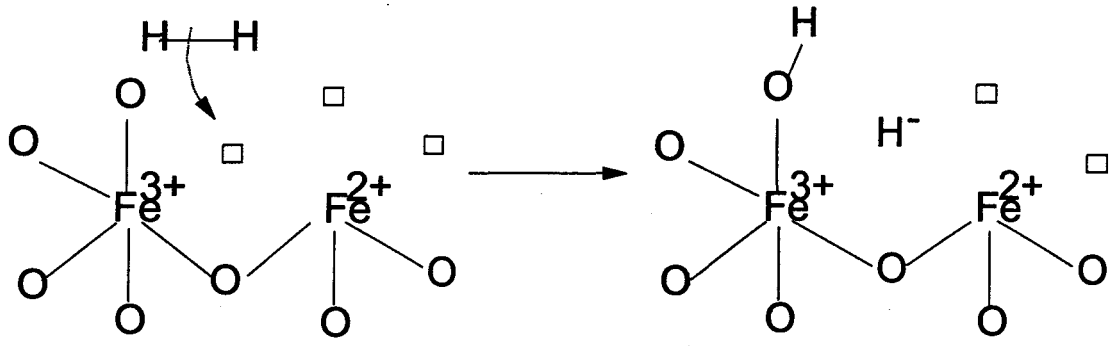


L'espèce H^- apparaît alors associée aussi bien à un ion Fe^{2+} qu'à un ion Al^{3+}.

En particulier, sur les latérites LV4 et LV6, avec les quelles les meilleurs résultats catalytiques sont obtenus, l'existence d'une phase aluminate de fer est en accord avec une forte proportion de ce type de site.

En ce qui concerne les échantillons ULA, nous avons vu précédemment que ULA2 présente une faible activité catalytique liée au fait que le fer se présente majoritairement sous la forme métallique, alors que le composé ULA1 présente une forte activité d'hydrogénation de diènes liée à la présence de la phase Fe_3O_4 de structure spinelle inverse partiellement réduite.

Sachant que, la rupture de la liaison Fe^{2+}-O est plus probable que celle de Fe^{3+}-O, le cation Fe^{2+} pourra posséder d'avantage d'insaturations de coordination que le cation Fe^{3+}. En effet les énergies de liaison sont inversement proportionnelles à la distance entre les ions qui sont respectivement 2,06Å et 1,96 Å (valeurs obtenues à partir de rayons ioniques) [31],
Ainsi, l'activation de l'hydrogène sur l'échantillon ULA1 peut être schématisée par:

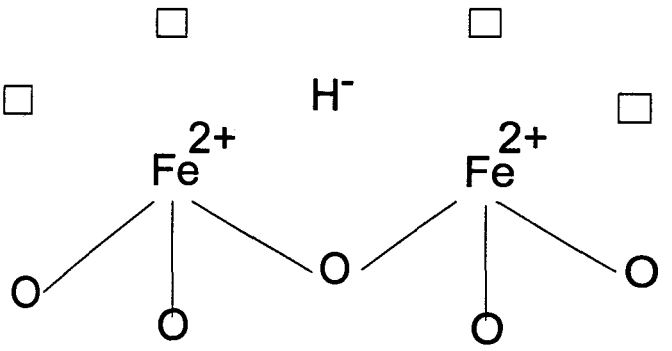


Les lacunes anioniques peuvent être associées à deux cations, dans notre cas du même élément mais avec différent degré d'oxydation, l'espèce H^- apparaît alors associée aussi bien à un ion Fe^{2+} qu'à un ion Fe^{3+}. Etant donné la concentration des ions Fe^{2+} par rapport à celle des ions Fe^{3+} (1/2). Une observation de la maille spinelle inverse suggère que de tels arrangement sont très probables dans les plans de plus grande probabilité de coupure, par exemple (111) (110) et (100).

Dans le plan (111), un arrangement tridimensionnel de cations en site octaédrique est observé. Tous les oxygènes formant un assemblage compact et localisés dans la sous-couche supérieure, sont pontés avec 2 ou 3 cations. La création de lacunes anioniques peut donner la configuration présentée sur le schéma A1.1 (annexes), avec plus ou moins de lacunes en présence [14,20].

Dans le plan (110), deux types de plans existent: un plan de composition MeO_2, avec des cations seulement en site octaédrique et un autre plan de composition Me_2O_2 avec la moitié des cations de surface en site octaédrique et l'autre moitié en site tétraédrique [33].

L'obtention de l'isopentane (produit doublement hydrogéné) en forte proportion sur le composé ULA1 est alors liée à l'existence d'un type de site pouvant été schématisé de la façon suivante:



où chacun des cations possède une fonction hydrogénante et c'est la double hydrogénation qui est observée.

La faible activité de l'échantillon ULA2 est alors peut être due à l'existence d'un type de site analogue (avec moins d'insaturations de coordination) mais à la périphérie des grains de Fe métallique où l'atome de Fe peut se présenter sous forme oxydée.

Si sous H_2 des degrés d'insaturations élevés peuvent exister (^3M-$^3M'$), sous hélium une réorganisation de la surface est obtenue, due à la migration d'espèces OH^-, avec un blocage progressif des insaturations de coordination de surface [ ]. Les espèces hydrogène H^* consommées par l'hydrocarbure, sont régénérées en présence d'hydrogène par rupture hétérolytique, alors que sous hélium seules les espèces H^* venant du solide participent à la réaction. La première espèce hydrogène introduite dans l'hydrocarbure est de type H^-, la seconde est donc une espèce H^+ provenant des groupements hydroxyles qui sont également "pompés" en surface lors de la consommation. Les sites ^3M-$^3M'$ évoluent de manière progressive et deviennent des sites ^3M-$^2M'$, puis ^3M-$^1M'$ sous flux d'hélium + isoprène, ceci

correspondant à l'évolution de la distribution de produits d'hydrogénation observée expérimentalement sous flux d'hélium-diène (cf. Fig. 4.15).

CONCLUSION

Les mesures ATG et DRX sous hydrogène sur les différents échantillons LV ont mis en évidence la transformation de Fe_2O_3 en fer métallique en fonction de la température . Cette transformation peut se produire en deux étapes en passant par la phase magnétite Fe_3O_4, ce qui est obtenu sur les échantillons LV3, LV4 et LV5. Alors que pour les échantillons LV2 et LV6, la réduction de Fe_2O_3 en fer métallique se produit en une seule étape, sur l'échantillon ULA1 les mesures en diffraction de rayons X montrent que la réduction de la magnétite en fer métallique est obtenue mais par la thermogravimétrie sous H_2 montre également que cette réduction est loin d'être complète à 800°C.

Des mesures d'activité en hydrogénation et isomérisation de diènes, il ressort que l'activité d'hydrogénation est à relier à la présence de fer dans un état partiellement réduit et que l'activité d'isomérisation est liée à la présence d'aluminium.

La technique de dosage des réservoirs d'hydrogène est solides par l'isoprène laisse apparaître que tous les échantillons latéritiques étudiés sont des réservoirs d'hydrogène.

Les espèces hydrogène H^* sont générées par rupture hétérolytique de l'hydrogène H_2, elles correspondent pour moitié à des espèces H^- localisées dans les lacunes anioniques et pour moitié à des espèces H^+ formant avec les espèces O^{2-} un groupement hydroxyle OH^-.

Ainsi, la création de lacunes anioniques et la possibilité d'insertion dans le solide d'espèces hydrogène apparaissent comme clefs de l'orientation catalytique sur les catalyseurs et une modélisation des sites actifs est proposée.

BIBLIOGRAPHIE

1 S. Yunes, A. Herbillon, P. Grange and B. Delmon. Bull. Soc. Chim. Belg., 97, 831 and 841 (1988).

2 Ramirez de Agudelo, M. M., Arias, B., García, J. J. and Martinez, N. P., Rev. Tec. INTEVEP (Venezuelan Institute of tecnology for Petroleum Research) 10 (1990) 81.

3 F. J. Berry, and M. R. Smith, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 85 (2) 467 (1989).

4 H. J. Krebs and H. P. Bonzel, Surf. Sci. 88, 269 (1979).

5 D. J. Dwyer and G. A. Somorjai, J. Catal., 52, 291, (1978).

6 J. P. Reymond, P. Meriandeau and S. J. Teichner, J. Catal., 75, 39, (1982).

7 J. P. Baltrus, J. R. Diehl, M. A. McDonald and M. F. Zarochak, Appl. Catal., 48, 199, (1989).

8 T. P. Prasad, and B. R. Sand, J. Scient. Ind. Res., 30, 538, (1971).

9 M. Shimokawabe, R. Furuichi and T. Ishii, Thermochim. Acta, 28, 287, (1979).

10 D. N. Drakshayani and R. M. Mallya, J. Therm. Anal., 37, 891, (1991).

11 Geiger, H. and Wagner, Jr., Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965) 2092.

12 M. Daage, Thèse d'Etat, Lille (1984).

13 Wrobel, G., Jalowiecki, L., Bonnelle, J. P., Bali, F., and Bettahar, A., New. J. Chem., 11, 715, (1987).

14 L. Jalowiecki, G. Wrobel, M. Daage, and J. P. Bonnelle, J. Catal. 107, 375, (1987).

15 Aïssi, C. F., Daage, M., Wrobel, G., Guelton, M., and Bonnelle, J. P., Appl. Cat., 3, 187, (1982).

16 Aïssi, C. F., Daage, M., Guelton, M., Bonnelle, J. P., B. Nagy, J., and Derouane, E. G., J. Catal., 76, 231, (1982).

17 Sene, A., Jalowiecki-Duhamel, L., Wrobel, G., and Bonnelle, J. P., J. Catal., 144, 544, (1993).

18 AISSI, C. F., Thèse de Doctorat d'état, Lille (1983).

19 Jalowiecki, L., Daage, M., Bonnelle, J. P., and Tchen, A. H., Appl. Catal. 16, 1, (1985).

20 L., Jalowiecki, Thèse de 3è cycle, Lille (1984).

21 L., Jalowiecki, Thèse de l'Université de Lille, Lille (1989).

22 R., Bechara, Thèse de l'Université de Lille, Lille (1987).

23 A., Sene, Thèse de l'Université de Lille, Lille (1990).

24 Daage et J. P. Bonnelle, Appl. Catal., 16, 335 (1985).

25 M. Daage, Thèse d'Etat, Lille (1984).

26 S. J. Siegel, J. Catal., 30, 139, (1973).

27 A. Takeuchi, K. I. Tanaka, and K. Miyahara, Chem. Lett., 171 and 411, (1974).

28 K. I. Tanaka, and T. Okuhara, Catal. Rev. Sci. E,ng., 15, 24, (1977).
K. I. Tanaka, in "Advances in Catalysis" (D. D. Eley, H. Pines, and P. B. Weisz, Eds.), 33, 99, Academic Press, San Diego, (1985).

29 L. Jalowiecki-Duhamel, J. Grimblot, and J. P. Bonnelle, J. Catal. 129,511, (1991).

30 Selwood, P. W., J.A.C.S., 92, 39 (1970).

31 "Handbook of Chemistry and Physics", 65th ed., Vol. F, P. 165 (1985).

32 Yunes, S., Herbillon, A., Grange, P. and Delmon, B., Bull. Soc. Chim. Belg., 97, 831 (1988).

33 Enrich, V. E. and Cox, P.A.; " The surface science of metal oxides", Cambridge University Press, (1996), pag 15 et 59.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Les latérites Vénézuéliennes que nous avons étudiées à l'aide de diverses techniques physico-chimiques sont constituées à l'état naturel d'un mélange de phases $Al(OH)_3$, SiO_2, FeOOH, Fe_2O_3 et $Al_2Si_2O_5(OH)_4$. Il apparaît que ces composés naturels deviennent majoritairement, après calcination sous oxygène, des mélanges des phases Fe_2O_3, SiO_2 et Al_2O_3.

Il résulte des résultats XPS qu'en surface le fer et le silicium ne sont pas présents sous forme d'oxydes séparés, et que l'aluminium est présent sous forme d'oxyde ou d'hydroxyde et d'aluminate de fer ou d'aluminosilicate.

Le comportement des latérites vénézuéliennes de type LV et ULA a également été étudié en atmosphère réductrice. La thermogravimétrie sous hydrogène et la diffraction de rayons X in-situ nous ont permis de déterminer les phases présentes dans les différents échantillons et l'évolution de ces phases en fonction de la température. En fonction de la température de traitement sous hydrogène et selon les échantillons la phase Fe_2O_3 peut se réduire en Fe_3O_4 et/ou Fe métallique et ces diverses possibilités existent. Les phases contenant de l'aluminium sont quant elles amorphes.

Ainsi, pour une même température de traitement sous hydrogène, des états de surface totalement différents peuvent être obtenus, non seulement à cause des compositions élémentaires qui sont variables, de l'obtention après calcination de mélanges différents de phases d'oxydes, mais également d'un comportement différent, selon les échantillons, vis-à-vis de l'atmosphère réductrice.

Tous les solides étudiés s'avèrent être capables de stocker de l'hydrogène réactif. La capacité de stockage dépend cependant fortement des échantillons. L'hydrogénation ou l'isomérisation de molécules modèles tels que les diènes permet de constater à quel point les différences observées au niveau de l'état de surface du solide principalement par XPS ont des répercussions sur le comportement catalytique et permet d'aboutir à des propositions des sites actifs.

ANNEXES

ANNEXE 1

A1.1 MESURE DE LA SURFACE SPECIFIQUE.

L'échantillon disposé dans une cellule de verre en U est tout d'abord dégazé à 120°C pendant trente minutes sous flux d'azote de pureté N45 (99,995%). Une fois refroidi, on procède à la physisorption par un mélange gazeux composé de 30% d'azote pur et de 70% de hélium comme gaz porteur. L'adsorption et la désorption se produisent respectivement lorsque la cellule contenant l'échantillon est immergée, puis retirée d'un dewar rempli d'azote liquide. Ces deux processus sont suivis en mesurant la variation de conductivité thermique du flux gazeux résultant des changements de concentration d'adsorbat. L'aire de pic obtenue est proportionnelle à la quantité d'azote retenue à la surface, puis déssorbé lors de la remontée en température de l'échantillon. Sachant que dans le cas de la physisorption de l'azote à la température de l'azote liquide la surface occupée par une molécule d'azote est 16,2 x 10^{-20} m^2, le nombre de molécules adsorbées peut être évalué pour déterminer l'aire spécifique totale.

A1.2 ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG).

L'étude thermogravimétrique consiste ici à suivre l'évolution de la masse de l'échantillon en fonction de la température. Elle nécessite la mise en oeuvre d'une thermobalance.

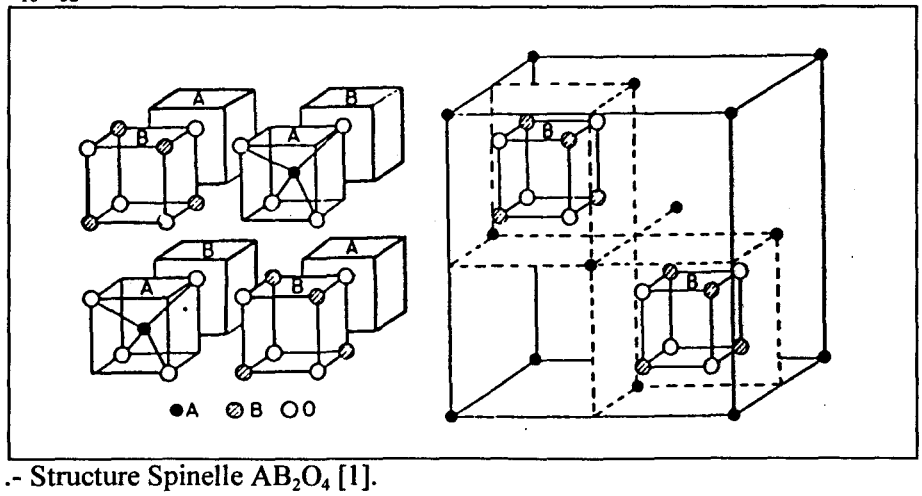
La balance électronique SARTORIUS est constituée de deux nacelles en quartz, contenant l'une l'échantillon et l'autre une tare, suspendues aux extrémités d'un fléau et plongeant chacune dans un tube en quartz. Le fléau est disposée sur un fil de torsion en kanthal et solidaire d'un solénoïde se déplaçant dans un champ magnétique. Une variation de la masse entraîne un déplacement du fléau et du solénoïde, et donne naissance à une courant induit. Ce courant est compensé électroniquement. Ce courant compensateur sert à mesurer la variation de masse.

L'échantillon est balayé par le gaz ou mélange des gaz sélectionnés. Un régulateur relié aux deux fours placés autour des tubes en quartz permet une montée en température jusque 900°C.

A1.3 STRUCTURE DES CATALYSEURS, OXYDES SPINELLES.

L'échantillon ULA1 comporte la phase fer métallique, la phase SiO_2 et la phase magnétite. La phase $FeFe_2O_4$ cristallise dans le système cubique et présente une structure spinelle inverse.

Les spinelles [1, 2] constituent une classe importante de composés ayant la même structure cristalline tels que $CuCr_2O_4$, Co_3O_4, $NiAl_2O_4$ ou encore γ-Al_2O_3. Ils doivent leur nom à l'espèce minérale naturelle $MgAl_2O_4$ qui cristallise dans le système cubique. La formule générale est AB_2X_4, la maille élémentaire contient 32 ions oxygène arrangés de manière cubique compacte et correspond à la formule $A_8B_{16}O_{32}$.



FigureA1.1.- Structure Spinelle AB_2O_4 [1].

Il existe deux formes différentes de spinelle AB_2X_4, selon le type d'occupation des sites octaédriques par les ions A et B:

- lorsque la structure spinelle est directe ($MgAl_2O_4$), les 8 ions A occupent les sites tétraédriques utilisables dans une matrice cubique face centrée, alors que les 16 ions B, comme l'aluminium, occupent les sites octaédriques (figure A.1).
- en revanche, la structure spinelle est inverse lorsque les ions B se partagent pour moitié dans les sites tétraédriques, alors que l'autre moitié, ainsi que la totalité des ions A occupent les sites octaédriques et doit s'écrire: $B[AB]X_4$.

Souvent la structure n'est ni directe, ni inverse et dans le cas des oxydes, la formule suivante résume toutes les dispositions possibles,

$$A_{1-x}B_x[A_xB_{2-x}]X_4$$

où les ions occupant les sites octaédriques sont mis entre crochets, précédés des ions occupant les sites tétraédriques. Le paramètre x définissant le taux d'inversion,

- si x=0 le spinelle est direct
- si x=1 le spinelle est inverse
- si 0<x<1 le spinelle est mixte,

dans la majeure partie des cas, le spinelle est direct, et la tendance des spinelles a donner des structures inverses dépend de plusieurs facteurs, mais surtout des considérations énergétiques liées à la stabilisation apportée par le champ cristallin expliqueront certaines inversions cationiques, comme dans le cas de la magnétite Fe_3O_4.

Dans notre cas, pour les cations qui interviendront dans cette étude, il apparaît que, dans de nombreux solides, les ions Fe^{3+} et Al^{3+} ont la même tendance à se placer en site tétraédrique où en site octaédrique, par contre les ions d^6 (Fe^{2+}) exigent un environnement octaédrique.

J. P. Beaufils et Y. Barbaux ont montré par diffraction de neutron différentielle de surface [3,4] que le plans (111) et (110) de Co3O4 et les plans (110) et (100) de MgAl2O4 et γ-Al2O3 sont les plus probables en surface pour des spinelles de grande aire spécifique (40 à 70 m2.g-1). L'analyse de l'arrangement des cations dans ces différents plans semble donc primordiale, en particulier pour ceux qui se trouvent en coordination octaédrique.

Plan (110)

Dans le plans (110), des chaînes linéaires sont reliées à des cations en site octaédrique localisés dans ce plan et à des cations en site octaédrique localisés dans la sous-couche inférieure (schéma A1.1a). Ce plan peut présenter deux formes comme est signalé dans le schéma A1.1b.

L'arrangement minimum décrivant l'environnement d'un cation en site octaédrique est délimité par la ligne en pointillés dans le schéma A1.1a.

De plus, il apparaît que les 4 atomes d'oxygène qui peuvent être éliminés pour former des lacunes anioniques sont pontés entre l'atome central et un autre cation en site octaédrique situé dans le plan ou dans la sous-couche inférieure.

Schéma A1.1a: Plan (110), environnement des cations en site octaédrique.

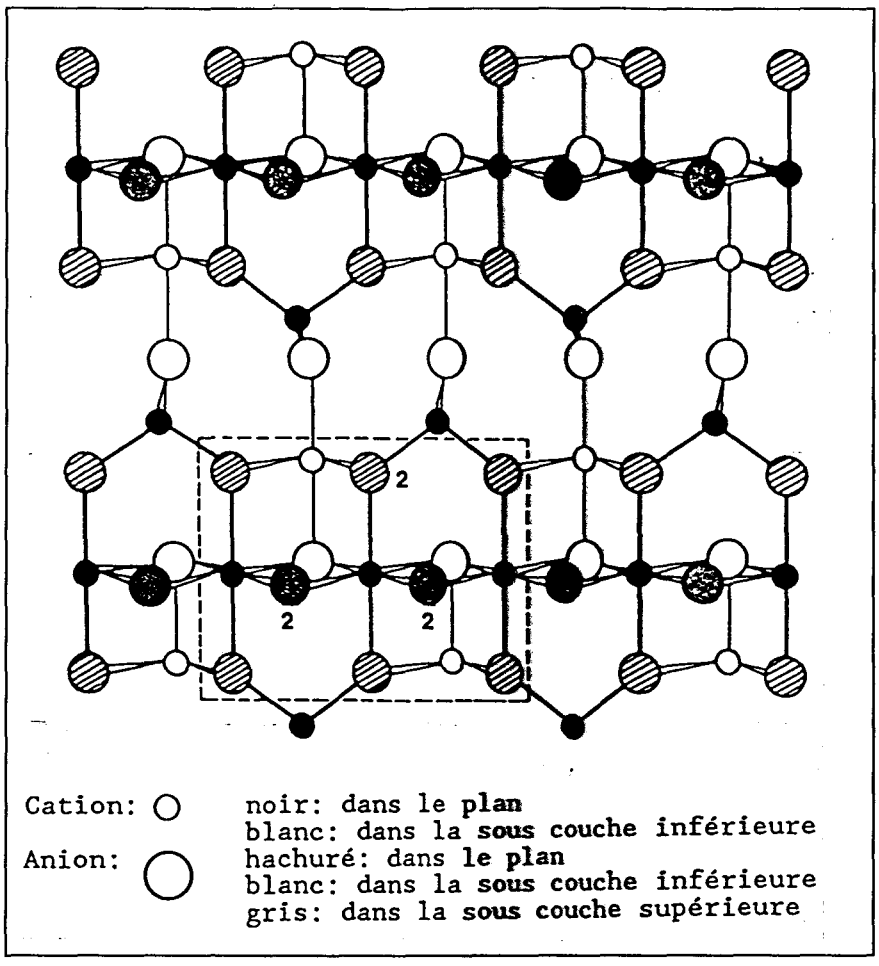
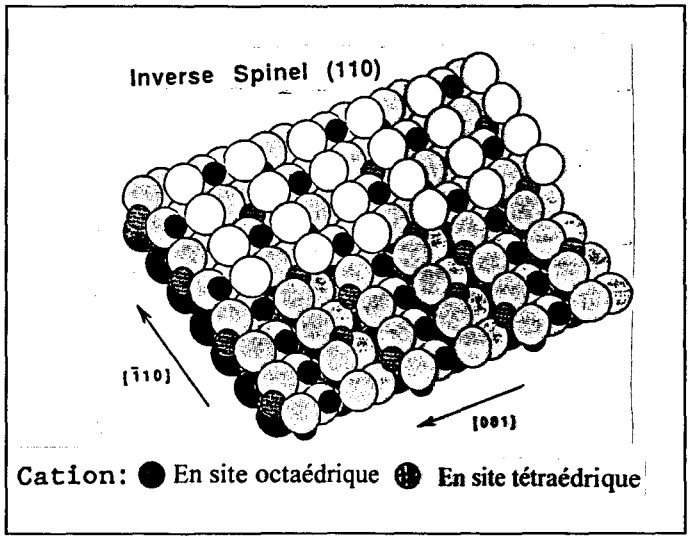


Schéma A1.1b.

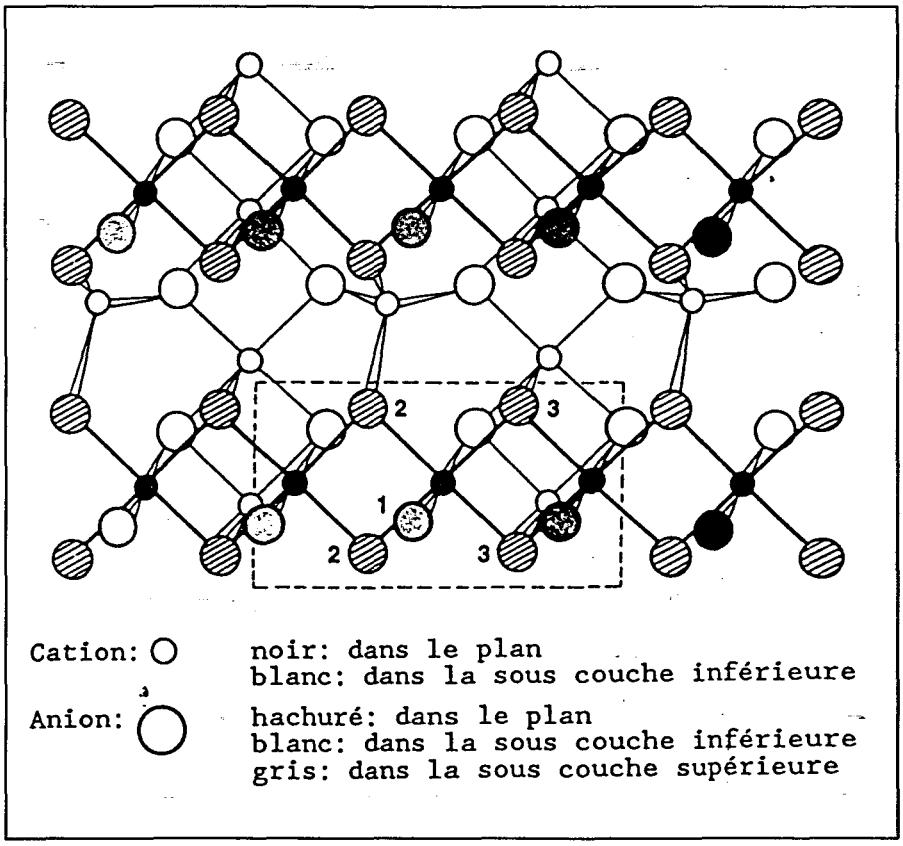


Plan (100)

Dans le plan (100) des chaînes similaires de cations en site octaédrique sont observées mais auxquelles sont liés des cations en site tétraédrique et octaédrique localisés dans la sous-couche inférieure. Comme pour le plan (110), un arrangement linéaire de 3 cations peut être considéré et cet ensemble a été délimité par la ligne en pointillés dans le schéma A1.2.

Ainsi, on constate que 5 ions oxygène peuvent être éliminés pour former des lacunes anioniques en surface. L'un de ces ions oxygène, localisé dans la couche supérieure, n'est lié qu'à un seul cation et présentera donc une réactivité différente. Parmi les 4 ions oxygène restants, deux d'entre eux sont pontés entre l'atome central et un autre cation en site octaédrique, tandis que les deux autres sont liés à 3 cations : l'atome central et 2 cations en site octaédrique.

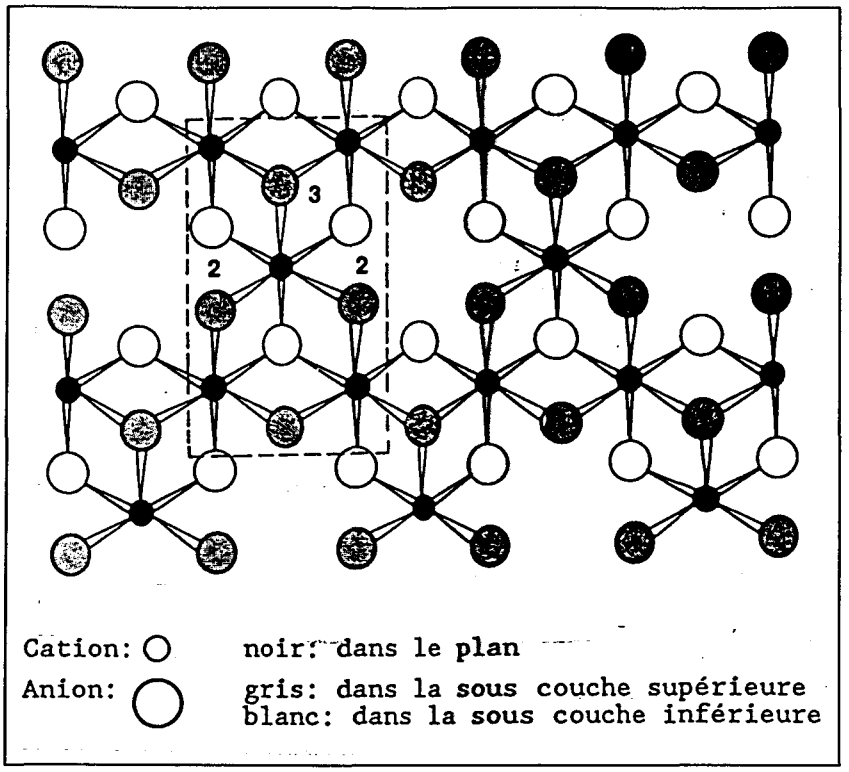
Schéma A1.2: Plan (100), environnement des cations en site octaédrique.



Plan (111)

Dans le plan (111), un arrangement tridimensionnel des cations en site octaédrique est observée (schéma A1.3). Tous les oxygènes qui forment un assemblage compact, localisés dans la sous-couche supérieure, sont pontés avec 2 ou 3 cations.

Schéma A1.3: Plan (111), environnement des cations en site octaédrique.



BIBLIOGRAPHIE

1.- Greenwood, N.N., « Ionic Crystal, Lattice defects and non-stoichiometry », Butterworths, London (1968).
2.- Henrich, V. E. and Cox, P. A., « The surface science of metal oxides », Cambridge University Press, London (1996) pag 15.
3.- Beaufils, J.P. and Barbaux, Y., J. Appl. Crystallogr. 15 (1982) 301.
4.- Beaufils, J.P. and Barbaux, Y., J. Chim. Phys. 78(1981)347.

ANNEXE 2

SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X: SPX

A2.1 RAPPELS THEORIQUES

2.1.1 Principes de base

La technique SPX (spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X) consiste à exposer un échantillon à un faisceau de rayons X quasi-monoénergétiques, dont l'énergie est $h\nu$. Les atomes irradiés peuvent être ionisés et les électrons éjectés, analysés. Deux grands principes régissent cette interaction matière-rayonnement:

- conservation de l'énergie
- conservation de la quantité de mouvement.

Selon Ch. Fadley [1], il en résulte deux équations dans le cas d'un atome ou d'une molécule:

Energie totale initiale = Energie totale finale

$$h\nu + E^i = E_{cin} + E^f(k) \qquad 2.1$$

avec :

- $h\nu$ = énergie du photon
- E^i = énergie initiale totale de l'atome ou la molécule
- E_{cin} = énergie cinétique de l'électron éjecté
- $E^f(k)$ = énergie totale finale de l'atome ou molécule après expulsion d'un électron de l'orbitale k. $E^f(k)$ inclut aussi les énergies de vibration, rotation et translation.

On peut de cette façon écrire $E^f(k)$ comme la somme de l'énergie de recul E_r et de l'énergie correspondant a toutes les autres formes de mouvement:

$$E_f(k) = E^f(k) + E_r \qquad 2.3$$

l'énergie de recul E_r peut être négligée, sauf dans le cas de l'hydrogène et du lithium. On peut donc écrire:

$$h\nu + E^i = E_{cin} + E^f(k) \qquad 2.4$$

expression dans laquelle $E^f(k)$ ne contient pas d'énergie de translation, mais peut contenir plusieurs types d'énergie d'excitation par rapport à l'état fondamental.

Si on définit l'énergie de liaison d'un électron $(E_l(k))$ comme l'énergie positive nécessaire pour amener l'électron à l'infini avec une énergie cinétique nulle, on a par définition:

$$E_l(k) = E^f(k) - E^i \qquad 2.5$$

et

$$h\nu = E_{cin} + E_l(k) \qquad 2.6$$

L'équation 2.1 reste valable pour les solides, a condition toutefois que E^i et $E^f(k)$ représentent respectivement les énergies initiale et finale totales du solide. Dans ces conditions, on arrive également a l'équation 2.6, qui utilise, de façon implicite, comme niveau de référence celui défini par un point à l'infini où l'énergie cinétique serait nulle. Ce problème du niveau de référence est l'objet de beaucoup de confusion dans la littérature et la source de nombreuses erreurs de concept; il a été l'objet d'une discussion approfondie [2].

A2.2 APPAREILLAGE

On peut distinguer quatre composantes dans tout appareil SPX et elles sont schématisées sur la figure 2.5:

- Une source de radiation
- Un analyseur d'énergie
- Un système de détection des électrons et de comptage souvent associé à un micro-ordinateur
- Un système de vide.

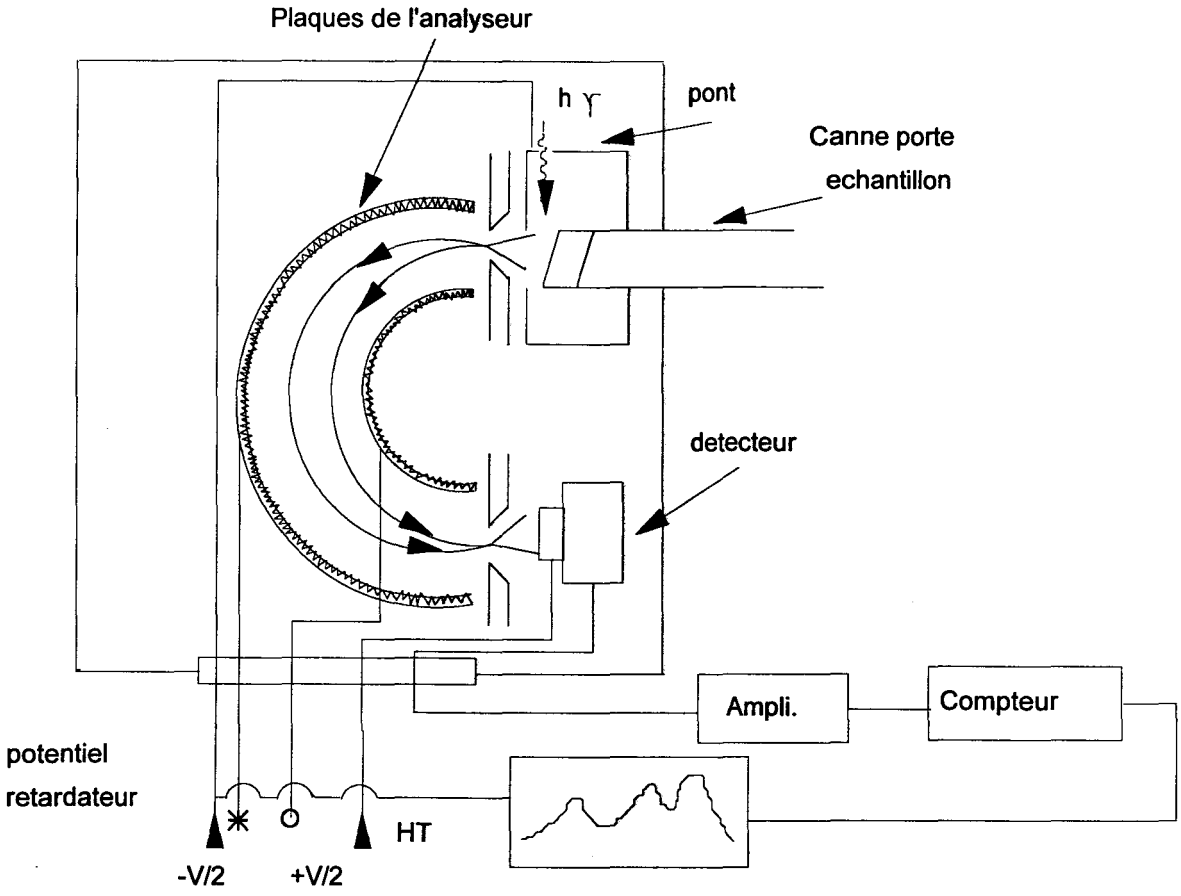


Figure 2.5- Eléments principaux composant le spectromètre et l'électronique pour l'amplification et l'enregistrement des signaux.

2.2.1 Les sources de radiation

Le spectromètre est équipé d'une source de rayonnement X. Cette source est constituée d'une anode. La source X la plus communément utilisée est un tube à rayons X à anode d'aluminium.

Dans les spectromètres utilisés, la raie $Al_{k\alpha}$ (1486,6 eV) n'est pas monochromatisée et sur les spectres photoélectroniques il apparait toujours une contribution due aux excitations parasites produites par les raies satellites $Al_{k\alpha 3,4}$ et par le fond continu (dû au rayonnement de freinage des électrons).

Les énergies des principales raies d'excitation de la radiation $Al_{k\alpha}$ et les largeurs des raies sont présentées sur le tableau 2.1

Tableau 2.1- Caractéristiques de la distribution énergétique de la radiation $Al_{k\alpha}$.

Raie	Energie des raies (eV)	Intensité relative	Largeur mi-hauteur (eV)
$Al_{k\alpha 12}$	1486,6	100	0,85
$Al_{k\alpha 3}$	1496,2	7,8	
$Al_{k\alpha 4}$	1498,1	3,3	

La présence des raies satellites $Al_{k\alpha 3,4}$, se traduit sur le spectre par l'apparition d'un signal de faible intensité, situé à une énergie cinétique supérieure d'environ 10 eV par rapport au pic principal.

2.2.2 L'analyseur

Les deux appareils utilisés disposent d'un analyseur dispersif (déflexion du faisceau électronique avant analyse) électrostatique de type hémisphérique avec système préretardateur. Il est bien établi [7] que l'effet retardateur augmente la luminosité de l'analyseur $L=\left(\frac{\Delta E_0}{E_0}\right)^2$, expression dans laquelle E_0 est l'énergie de traversée de l'analyseur et ΔE_0 la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la distribution des énergies à la sortie de l'analyseur quand on envoie un faisceau monoénergetique (E_0) à l'entrée. L'effet retardateur diminue, en outre, la brillance $B \propto E_0$, ce qui a pour conséquence l'augmentation de l'intensité transmise proportionnelle à $\frac{1}{E_0}$.

Le pouvoir de résolution d'un appareil est défini [8] par:

$$R=\frac{E_0}{\Delta E_0}$$

C'est une quantité fixée par les caractéristiques géométriques de l'analyseur. Elle est reliée à la luminosité maximale.

Dans le spectromètre Leybold-Heraeus, l'analyseur peut fonctionner de deux façons:

1er- à énergie de traversée de l'analyseur constante (CAE).

2ème- à rapport de retard constant (CRR).

Dans le premier mode (souvent indiqué mode $\Delta E = cte$), l'énergie des électrons dans l'analyseur, E_0, reste la même durant l'enregistrement d'un spectre; la résolution ΔE_0 est donc constante pour toutes les énergies analysées.

Dans le deuxième mode (souvent indiqué $\frac{\Delta E}{E} = cte$), l'énergie de traversée des électrons dans l'analyseur, E_0, varie mais le rapport entre l'énergie des électrons à la sortie de l'échantillon E et l'énergie dans l'analyseur E_0 reste constante $\frac{E_0}{E} = cte$. Compte-tenu du fait que $E_0 = R\Delta E_0$, on peut donc exprimer ce mode comme $\frac{\Delta E}{E}$ = cte. On voit donc que, comme E varie, les différentes énergies sont analysées avec différentes résolutions ΔE_0.

Le spectromètre A.E.I. ES 200 fonctionne seulement sous le mode $\frac{\Delta E_0}{E} = cte$.

2.2.3 Détection et acquisition de données

La détection du signal se fait grâce à un multiplicateur d'électrons Channeltron, ou dynodes en cascade, qui est situé à la sortie de l'analyseur, les signaux sont ensuite amplifiés, puis enregistrés.

L'enregistrement des spectres peut être fait en utilisent une table traçante X-Y, on utilise cette méthode, surtout pour enregistrer les spectres globaux (gamme d'énergie de 250eV à 1500eV) et pour mettre en évidence la présence d'impuretés superficielles, présence des signaux C_{1s} etc.

On peut aussi enregistrer les spectres en utilisant un système automatique, piloté par micro-ordinateur, du balayage en énergie. Ce système d'acquisition et traitement des spectres à été conçu et réalisé au Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène de l'Université de Sciences et Technique de Lille par M. MARCHAL.

Le couplage de l'appareil à un système d'accumulation du comptage permet d'étudier des pics de faible intensité en améliorant le rapport signal/bruit statistique. Pour utiliser ce système, il faut être certain que l'échantillon n'évolue pas sous le rayonnement, surtout du point de vue de sa position sur l'axe des énergies, par la présence d'un effet de charge par exemple.

2.2.4 Le vide

Les conditions de vide souhaitables varient selon les objectifs de l'expérience mais les spectromètres doivent opérer sous vide d'au moins 10^{-6}torr, pour éviter aux électrons d'être diffusés par les molécules de l'atmosphère résiduelle avant d'atteindre le détecteur. Dans le cas des solides, elles sont imposées par la nécessité de garder la surface de l'échantillon la plus propre possible en limitant au maximum l'adsorption d'éléments étrangers pendant le temps de mesure.

A titre indicatif, on peut signaler que, à température ambiante et pour un solide de densité moyenne, un atome du solide sera frappé par un atome de gaz une fois par jour si le vide est de l'ordre de $2{,}15.10^{-10}$ torr, une fois par heure pour un vide de 5.10^{-8} torr, une fois par minute pour un vide de $3{,}1.10^{-7}$ torr et une fois par seconde si le vide est de l'ordre de $1{,}8.10^{-5}$ torr.

Dans l'appareil A.E.I. ES 200B (tableau 2.2) que nous avons utilisé, le vide a toujours été meilleur que 10^{-7} torr. Mais les temps de mesure ont été parfois assez longs. Le système d'introduction de l'échantillon nécessite environ 30 secondes pour passer du vide primaire au vide secondaire. Ceci fait que, dès le départ, il y a une couche de contamination qui augmente, ensuite, progressivement, pendant le temps de mesure; elle est due principalement aux hydrocarbures provenant de l'huile des pompes.

Dans l'appareil Leybold-Heraeus (tableau 2.3) le vide a été toujours meilleur que 10^{-10}torr. L'introduction de l'échantillon et le passage du vide primaire au vide secondaire dure environ 15 secondes. Le vide secondaire est assuré par des pompes turbomoléculaires qui n'entraînent pas de contamination.

Tableau 2.2 Caractéristiques du Spectromètre **AEI ES200 B**

Sources	Aluminium K_α (1486,6eV)
Analyseur	hémisphérique, lentilles retardatrices Mode de fonctionnement, $\frac{\Delta E}{E} = cte.$
Saisie des données	Analogique, numérique avec calculateur
Echantillons	Solide (massique, poudre, policristalline , monocristal...) gaz adsorbé ou condensé sur un solide
Système de pompages à huile	Vide limite < 10^{-8} torr

Tableau 2.3 Caractéristiques du Spectromètre **Leybold-Heraeus LHS-10S.**

Sources	Aluminium K_a (1486,6 eV) Magnésium K_a (1252,6 eV) tache du faisceau 1 cm2.
Analyseur	hémisphérique. L'analyseur peut fonctionner de deux façons: a) $\Delta E = cte.$ b) $\frac{\Delta E}{E} = cte.$
Saisie des données	Analogique, numérique avec calculateur.
Echantillons	Solide (massique, poudre, polycristal, monocristal...) gaz adsorbé ou condensé sur un solide.
Equipements	Traitement thermique : -180 °C + 600 °C (chauffagepar effet Joule) Canon à ions Système d'introduction de gaz chambre de préparation
Système de pompage	Pompes turbomoléculaires Vide limite 10^{-10} mbar.

A2.3 ASPECTS QUALITATIFS

Les énergies de liaison électronique sont caractéristiques de la nature des atomes constituants. Leur détermination permet l'identification de ces atomes, donc l'analyse de n'importe quel atome possédant des électrons de coeur. La spectroscopie SPX permet l'analyse de tous les éléments sauf H et He. De plus, ces énergies de liaison des électrons de coeur peuvent subir de légères modifications suivant l'environnement chimique de l'atome. La mesure de ces déplacements est très importante pour obtenir une information chimique précieuse, en particulier sur le degré d'oxydation.

Sur le plan pratique, l'échantillon est bombardé sur une surface de l'ordre du 1 cm^2. Une caractéristique importante est la profondeur analysée. Les électrons qui portent l'information intéressante sont ceux qui n'ont subi aucune altération après leur émission. Ils sont donc issus de couches très superficielles. La profondeur d'analyse dépend donc du libre parcours moyen des électrons (l'atténuation des rayons X est négligeable devant ces profondeurs). Ces libres parcours moyens, fonctions de l'énergie cinétique des électrons, varient de 5 à 50 Å entre 50 à 2000 eV. Ils dépendent aussi du matériau, mais moins nettement. Cela nous conduit à dire que l'analyse s'effectue sur une épaisseur de l'ordre d'une cinquantaine d'Angstroëms au moins. De plus, la mesure des énergies cinétiques d'électrons issus de différents niveaux électroniques d'un même élément chimique permettra de comparer la composition des premières couches d'un solide (surface) avec celle des couches plus profondes (volume).

La relation reliant l'énergie cinétique et l'énergie de liaison doit être corrigée en introduisant la fonction d'extraction du spectromètre Φ_{sp}.

$$E_{c_i} = h\nu - E_{Li} - \Phi_{sp} \qquad 2.8$$

Cette fonction Φ_{sp} peut être déterminée, à priori, avec un étalon convenable. Cependant, le phénomène d'effet de charge peu reproductible rend difficile cette détermination pour les matériaux isolants ou semi-conducteurs. Il fera donc l'objet d'une discussion dans la section consacrée à l'effet de charge.

A2.4 ASPECTS QUANTITATIFS

2.4.1 Expression de l'intensité, approximations :

On sous-entend généralement par analyse quantitative, l'exploitation des mesures des intensités enregistrées dans un spectre.

Le nombre d'électrons provenant de l'élément de volume dV de l'échantillon et détecté est donné par:

$$dI_{nl} = \left[\phi(x,y)\exp\left(-\frac{z}{\Lambda(h\nu)}\right)\right]\left[\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{nl}\right]d\Omega dz\frac{dA}{\cos\theta}N(x,y,z)\exp\left(-\frac{d_1}{\lambda(E_k)}\right)T(x,y,\theta,E_p)D(E_p) \quad 2.9$$

expression dans laquelle :

- $\phi(x,y)\exp\left(-\frac{z}{\Lambda}(h\nu)\right)$ est le nombre de photons qui arrivent sur un élément de l'échantillon de surface dA, d'épaisseur dz, placé à une distance z de la surface; $\phi(x,y)$ cette quantité dépend en général de x et y, coordonnées dans le plan de surface de l'échantillon.
- $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{nl}$ est la section efficace différentielle de photo-ionisation ou la probabilité par unité d'angle solide qu'a un atome d'émettre un électron dans un angle solide Ω.
- N(x,y,z) est le nombre d'atomes par unité de volume.
- d_1 est la distance parcourue par les électrons avant de sortir.
- $\lambda(E_k)$ est le libre parcours moyen inélastique des électrons dans l'échantillon.
- T(x,y,z,q,E_p) est la fonction de transmission de l'analyseur.
- D(Ep) est la probabilité de détection du détecteur.
- Ep est l'énergie de traversée de l'analyseur.
- q est l'angle formé par la direction des électrons sortants et la normale à la surface (voir figure2.6).

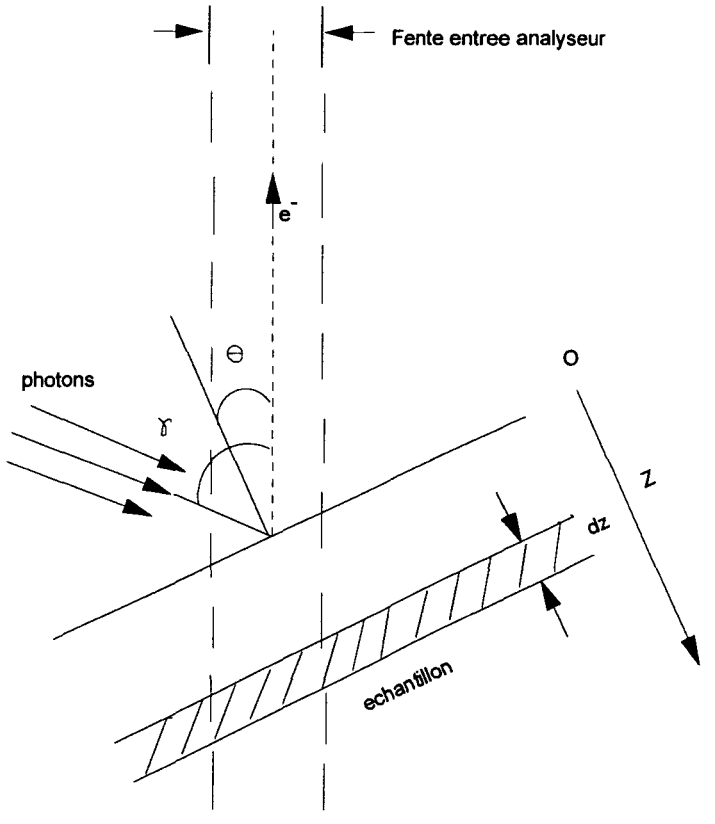


Fig.2.6.- Schéma de la géométrie de détection dans un spectromètre à électrons.

Il est bien connu [9] que $\Lambda(h\nu) >> \lambda(E_k)$. L'atténuation du flux des photons est très faible dans la région du solide capable d'émettre des électrons ayant une chance de sortir; ceci peut se traduire par l'approximation: $\exp\left(-\frac{z}{\Lambda(h\nu)}\right) = 1$.

La surface de l'échantillon réellement examinée est fixée par le facteur géométrique contenu dans le terme T(x,y,q,Ep) qui, pour un appareil donné, pourra être considéré comme constant et égal à cT1(Ep) si l'ouverture des fentes n'est pas modifiée. Cette surface examinée restant généralement petite, on peut considérer que le flux de photons $\phi(x,y)$ est indépendant de x et y. Si on admet que le nombre d'atomes par unité de volume est indépendant des coordonnées x,y,z (hypothèse de corps homogène) et que la surface est plane, on a:

$$dI_{nl} = g\left[\phi D(E_p)\right] NT_l(E_p)\sigma_{nl}\left[L(\gamma)d\Omega\exp\left(-\frac{d_l}{\lambda(E_k)}\right)\right]\frac{dz}{\cos\theta} \qquad 2.10$$

expression dans laquelle g est une constante qui contient le facteur géométrique provenant de l'aire et du terme $T(x,y,q,E_p)$; T1(Ep) représente la partie de ce terme qui dépend seulement de l'énergie.

$$dI_{nl} = g\left[\phi D(E_p)\right] NT_l(E_p)\sigma_{nl}\left[L(\gamma)d\Omega\exp\left(-\frac{d_l}{\lambda(E_k)}\right)\right]\frac{dz}{\cos\theta} \qquad 2.11$$

Il a été établi [10] que la section efficace différentielle de photo ionisation est donnée par:

$$dI_{nl} = g\left[\phi D(E_p)\right] NT_l(E_p)\sigma_{nl}\left[L(\gamma)d\Omega\exp\left(-\frac{d_l}{\lambda(E_k)}\right)\right]\frac{dz}{\cos\theta} \qquad 2.12$$

où:

σ_{nl} est la section efficace totale de la sous-couche l de nombre quantique principal n.

β est le paramètre d'asymétrie qui dépend de n et l.

γ est l'angle formé par le photon incident et l'électron sortant, γ dépend de $d\Omega$.

En introduisant 2.12 en 2.11, nous pouvons exprimer le nombre d'électrons de la couche atomique n,l provenant des atomes contenus dans l'élément de volume dV placé à une profondeur z et qui sont transmis et détectés par unité de temps par:

$$dI_{nl} = g\left[\phi D(E_p)\right] N T_l(E_p)\sigma_{nl}\left[L(\gamma)d\Omega \exp\left(-\frac{d_l}{\lambda(E_k)}\right)\right]\frac{dz}{\cos\theta} \quad 2.13$$

ou

$$dI_{nl} = g\left[\phi D(E_p)\right] N T_l(E_p)\sigma_{nl}\left[L(\gamma)d\Omega \exp\left(-\frac{d_l}{\lambda(E_k)}\right)\right]\frac{dz}{\cos\theta} \quad 2.14$$

avec

$$L(\gamma) = \frac{1-\frac{1}{2}\beta+\frac{3}{4}\beta\sin^2\gamma}{4\pi}$$

La plupart des appareils commerciaux travaillent avec un angle g fixe, $L(\gamma)$ peut être considéré constant et l'intégrale :

$$\int L(\gamma)d\Omega = L(\gamma)\Omega_0$$

et on obtient

$$dI_{nl} = g\left[\phi D(E_p)\right] N T_l(E_p)\Omega_o\sigma_{nl}\left[1+\frac{\beta_{nl}}{2}\left(\frac{3}{2}\sin^2\gamma-1\right)\right]\left[\exp\left(-\frac{d_l}{\lambda(E_k)\cos\theta}\right)\right]\frac{dz}{\cos\theta} \quad 2.15$$

L'intégration de cette expression jusqu'à la profondeur z

$$dI_{nl} = F\Phi N T_l(E_p)\sigma_{nl}\left[1+\frac{\beta_{nl}}{2}\left(\frac{3}{2}\sin^2\gamma-1\right)\right]\left[\int\exp\left(-\frac{d_l}{\lambda(E_k)\cos\theta}\right)\frac{dz}{\cos\theta}\right] \quad 2.16$$

donne

$$dI_{nl} = F\Phi N T_l(E_p)\lambda(E_k)\sigma_{nl}\left[1+\frac{\beta_{nl}}{2}\left(\frac{3}{2}\sin^2\gamma-1\right)\right]\left[1-\exp\left(-\frac{1}{\lambda(E_k)\cos\theta}\right)\right] \quad 2.17$$

La presque totalité du signal (95%) est donnée par les électrons provenant d'une épaisseur $z = 3\lambda$ en dessous de la surface. Dans la figure 2.7 on montre la répartition de l'intensité pour un angle d'éjection q=45° par rapport a la normale à la surface.

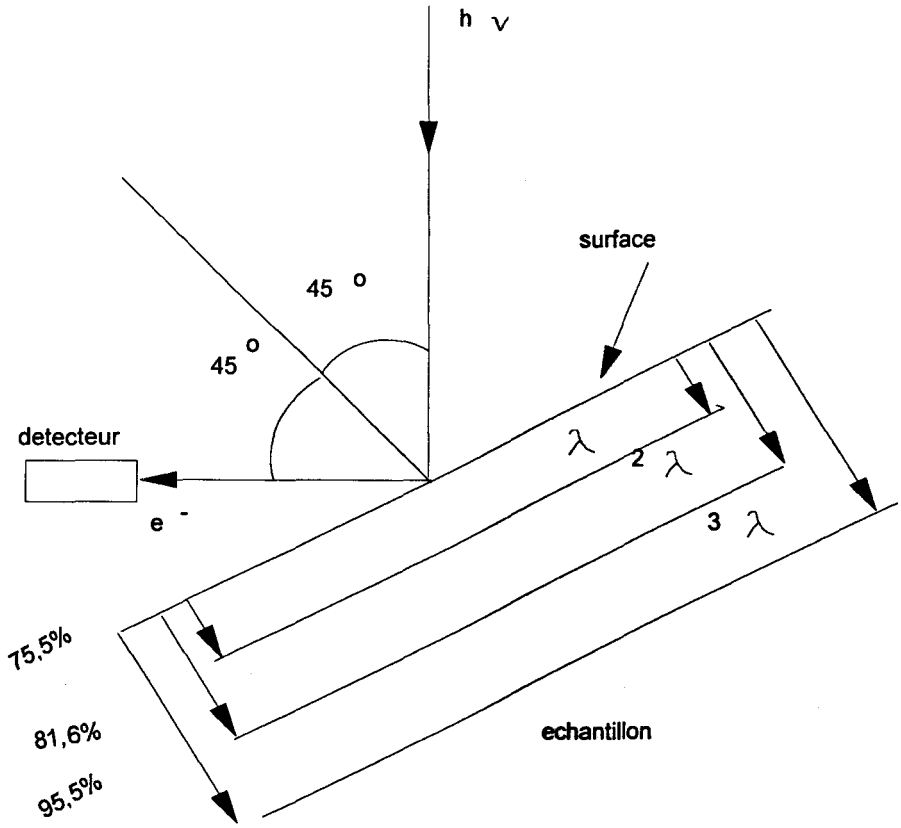


Fig. 2.7.-Répartition de l'intensité du signal photoélectronique dans l'épaisseur analysée pour un angle q d'éjection par rapport à la normale égal à 45°.

Pour un échantillon d'épaisseur infinie, l'expression est alors :

$$I_{nl}^{\infty} = F\Phi N\sigma_{nl}\lambda(E)T_l(E)\left[1+\frac{\beta_{nl}}{2}\left(\frac{3}{2}\sin^2\gamma-1\right)\right] \qquad 2.18$$

Dans les conditions de fonctionnement du spectromètre on peut utiliser pour l et Tl les expressions présentées plus haut et on a:

$$I_{nl} = F\Phi N\sigma_{nl}L(\gamma)E_{cin,nl}^{1,77}$$

En pratique, la composition chimique est évaluée de façon semi-quantitative. Seul le rapport des intensités entre le niveau *n,l* d'un élément "X" et le niveau *n',l'* d'un élément S peut être déterminé avec précision.

$$\frac{n_X}{n_S} = \frac{I_{x,nl}}{I_{s,n'l'}}\frac{L(\gamma)_{s,n'l'}\sigma_{s,n'l'}\lambda_{s,n'l'}}{L(\gamma)_{x,nl}\sigma_{x,nl}\lambda_{x,nl}}\left(\frac{E_{s,n'l'}}{E_{x,nl}}\right)^{1,77} \qquad 2.20$$

en mode $\frac{\Delta E}{E} = cte$.

L'exploitation d'une formule du type de celle donnée par l'expression 2.17 nécessite de connaître les différents paramètres de cette expression.

2.4.1 Libre parcours moyen $\lambda(E_k)$.

Le libre parcours moyen $\lambda(E_k)$ inélastique dépend de l'énergie et des propriétés du solide; les approches généralement utilisées sont, soit le calcul théorique [11 , 12], soit l'emploi d'une expression empirique [13].

Les calculs théoriques supposent l'expression:

$$\lambda(E) = \frac{E}{\alpha(\ln E + b)} \qquad 2.21$$

où a et b sont des paramètres dépendant de la concentration des électrons. L'expression 2.21 est obtenue par D. Penn [11] pour des matériaux dans lesquels on peut faire l'approximation de l'électron libre.

Comme expression empirique on peut souligner celle donnée par Ebel [14] établie à partir des résultats de D. Penn.

$$\lambda(E) = \alpha E^{0,77} \qquad 2.22$$

2.4.2. Section efficace totale

Pour les valeurs de la section efficace totale σ_{nl}, on utilise généralement les calculs théoriques de Scofield [15], mais on dispose aussi de valeurs expérimentales [16 , 17]. Dans la fig. 2.8 sont présentés les courbes pour les sections efficaces relatives calculées par Scofield, pour la radiation $Al_{k\alpha}$, en fonction du numéro atomique Z.

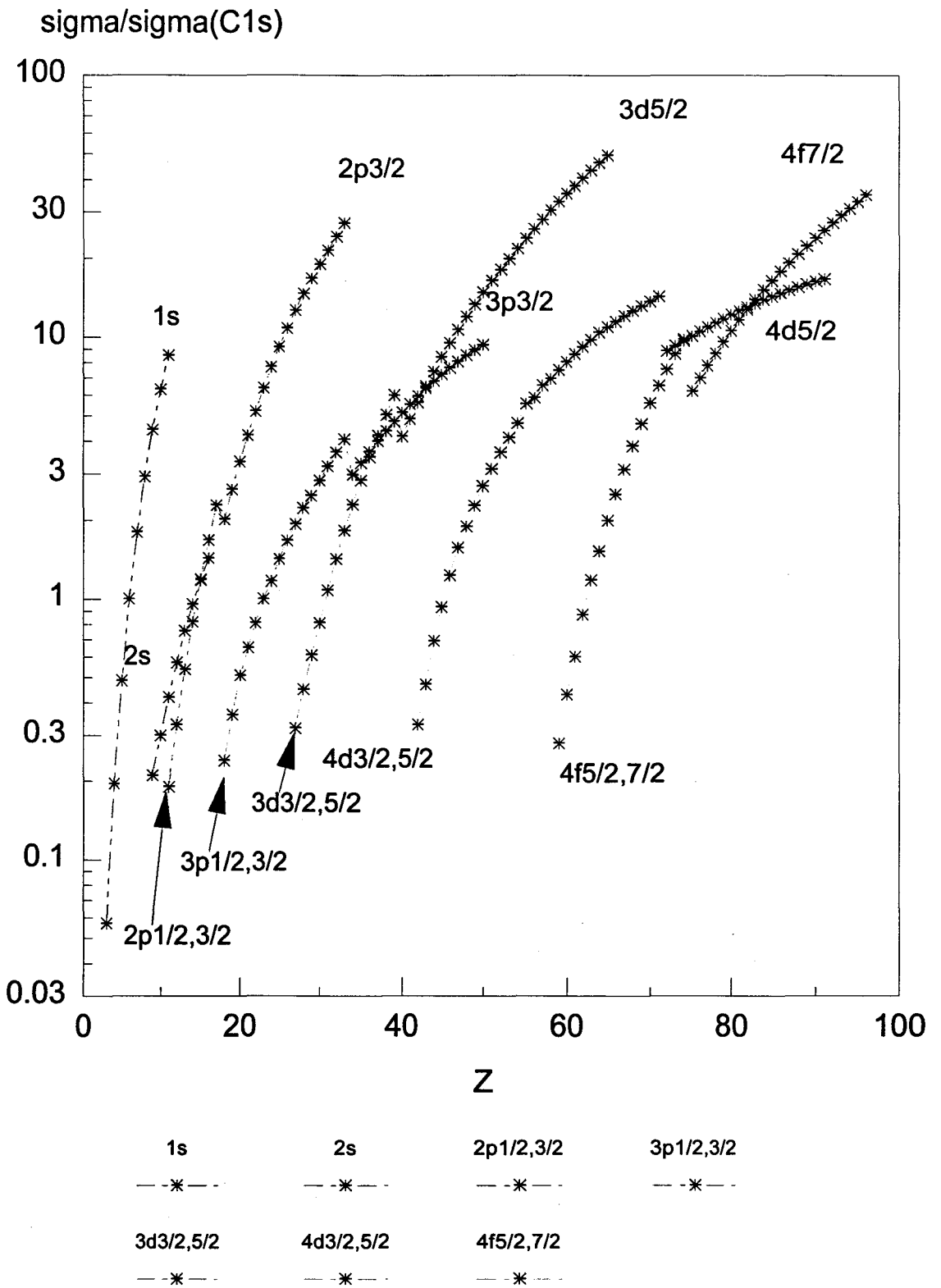


Fig. 2.8 Sections efficaces totales pour $Al_{k\alpha}$ (1486,6 eV) en fonction du numéro atomique Z. D'après les tables de Scofield [15].

2.4.4 Paramètre d'asymétrie

Le paramètre d'asymétrie b est une constante pour une sous couche atomique donnée, pour un atome donné et pour une énergie du photon *hn* donnée. Les différentes valeurs de b ont été calculées par Rielman et coll [18]. Pour les sources de rayons X les plus courantes, elles sont données pour les couches 2p, 3p, 3d, 4p, 4d, 4f, 5p et 5d dans la figure 2.9 prise dans la référence [18].

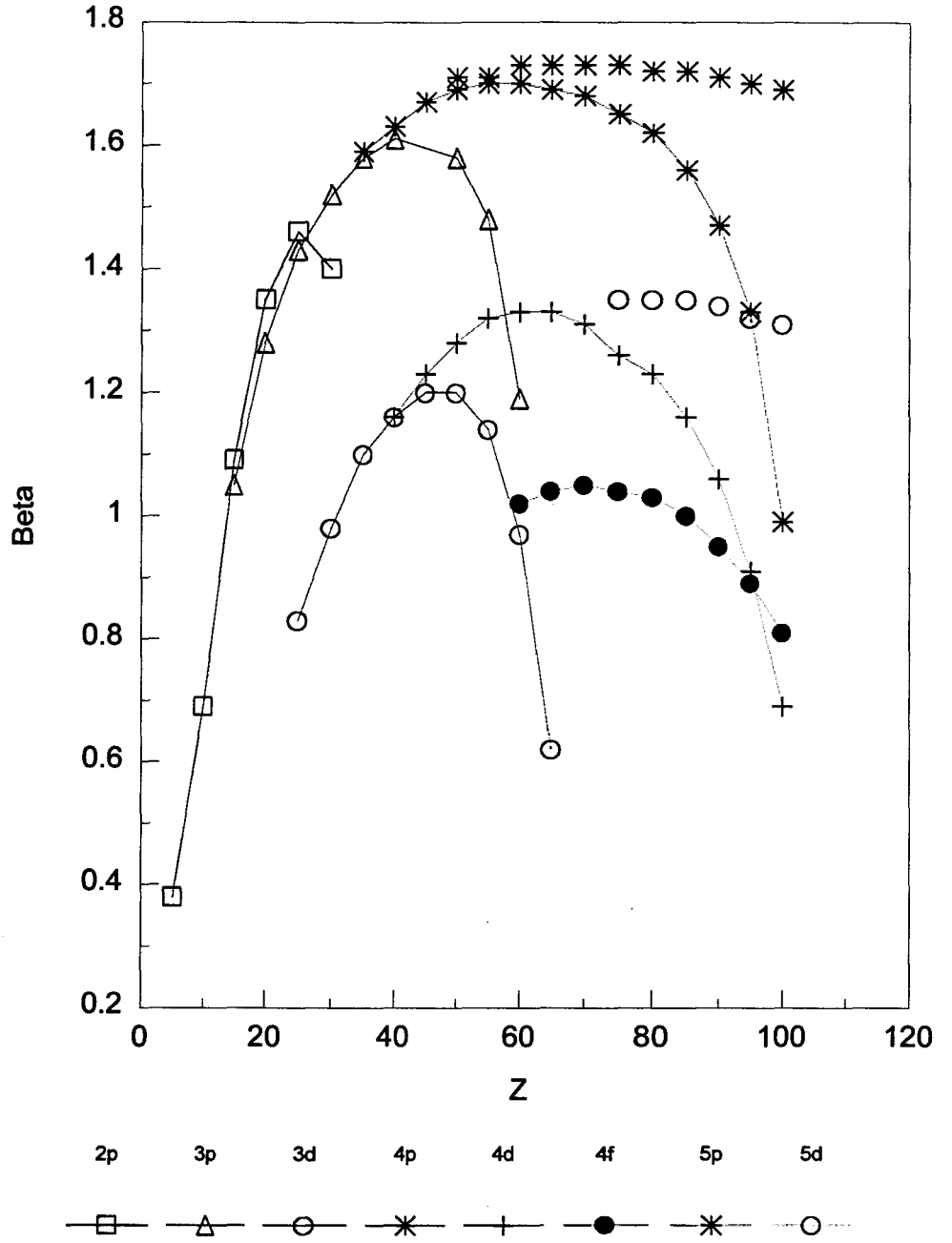


Figure 2.9.- Les paramètres d'asymétrie, b, pour la source de rayons X $Al_{k\alpha}$ (1486,6 eV).

2.4.5 Fonction de transmission de l'analyseur

Dans les conditions de fonctionnement du spectromètre, on peut exprimer T en fonction de l'énergie cinétique E_{cin}.

Dans le cas où le spectromètre fonctionne en mode de détection $\frac{\Delta E}{E} = cte$, on a [19], par conséquent:

$$T(E_p) \propto E_{cin} \qquad 2.23$$

et en mode $\Delta E =$ cte, on a:

$$T(E_p) \propto \frac{1}{E_{cin}} \qquad 2.24$$

2.4.6 Mesure de l'intensité I_{nl}

Du point de vue pratique, cette mesure passe par la détermination de l'aire délimitée par le pic dans le spectre enregistré et la ligne de base. Cette détermination n'est pas un problème simple et, en général, il y a toujours une certaine partie de subjectivité lorsque l'on fixe les limites entre lesquelles on calcule l'aire.

A2.5.EFFET DE CHARGE

Lors de la détermination des énergies de liaison, l'effet de charge est un problème de la première importance dans l'interprétation d'un spectre SPX, pour les matériaux qui présentent une charge statique. Celle-ci est due à l'accumulation d'une charge positive à la surface d'un échantillon non conducteur, lorsque ses atomes perdent des électrons dans le processus de photoémission [20]. Le champ électrique retardateur créé à la surface de l'échantillon par cette accumulation de charge, diminue la vitesse des électrons sortant, ce qui implique un déplacement vers les plus faibles énergies cinétiques des pics photoélectroniques, déplacement qui à son tour crée des difficultés dans la détermination des énergies de liaison des électrons. La charge statique peut être homogène ou inhomogène (effet de charge différentiel).

Plusieurs méthodes ont été proposées [21 , 22] pour corriger l'effet de charge statique, lequel peut devenir critique pour certains échantillons non conducteurs, notamment s'ils sont hétérogènes. La méthode la plus employée est de prendre en tant qu'énergie de référence, l'énergie du niveau atomique C_{1s} associée au carbone de contamination, prise à 285,0 eV. Cependant, il y a des situations dans lesquelles cette méthode n'est pas utilisable [23], soit parce que ce carbone a évolué pendant l'expérience [24], soit parce que les quantités présentes sont très faibles, soit parce que le carbone de contamination est masqué par la présence d'une autre espèce dont l'énergie de liaison est très proche, ou finalement, parce que la nature chimique du carbone présent est inconnue. Telle qu'elle a été établie [25], cette méthode ne devrait être utilisée qu'avec précaution. La méthode de décoration avec l'or [26], est aussi très employée et utilisée avec succès, en prenant la énergie du niveau $Au_{4f7/2}$ à 84,0 eV comme référence. La neutralisation de la charge statique au moyen d'un canon d'électrons de faibles énergies (flood gun) [27] est aussi une méthode utilisée avec succès. La méthode d'implantation d'atomes d'argon dans le solide, a également été employée; elle fut proposée par Kohiki et col. [28].

Cependant, ces méthodes présentent des inconvénients pour certains échantillons [29 , 30]. D'après Windawi [29] l'hétérogénéité des échantillons et la taille des particules jouent un rôle important dans l'effet de charge inhomogène. Dans ce cas les photoélectrons semblent s'échapper de régions de l'échantillon ayant des potentiels différents. Récemment, Barr [31] a exploité la présence d'un effet de charge différentiel comme outil d'étude morphologique et dynamique. Récemment ont été publiés des travaux sur l'effet de charge inhomogène pour des spectres SPX de la surface contaminée de superconducteurs à haute température [32] et des interfaces polymère/métal [33].

BIBLIOGRAPHIE

1. Fadley, Ch., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 5 (1974) 895.
2 Broughton, J. Q. and Perry, D. L., surf. Sci., 74 (1978) 307.
3 Reader, J., Phys. Rev., A7 (1972) 1431.
4 Kim, K. S., J. Electron Spectrosc. Relat Phenom., 3 (1974) 217.
5 Wallbank, B., Jhoson, C. E. and Main, I. G., J. Phys. C Solid State Phys., 6 (1973) L340.
6 Fuggle, J. C., "Electron Spectroscopy. Theory and Aplications" , Vol. 4, Ed. C. R.Brundle and A. D. Baker.
7 Hermer, J. C. and Weicher M.H., Appl. Phys. Lett., 13 (1968) 266.
8 Kemeni, P.C., McLachlan A.D. and Jenkin J. G., Rev. Sci. Instrum., 44 (1973) 1197.
9 Kemeni, P. C., Jenkin, J. G., Liesegang, J. and Leckey, R. C. G., Phys. Rev., B9 (1974) 5307.
10 Wuilleumier, F. and Krause, M. O., " Electron Spectroscopy" Ed. D. A.Shirley, North Holland, Amsterdand, 1972.
11 Penn, D., J. Electron Spectrosc. Relar. Phenom., 9 (1976) 29
Penn, D., Phys. Rev., B 13 (1976) 5248.
12 Powell, C. J. and Larson, P. E., Appl. Surf. Sci., 1 (1978) 186.
Powell, C. J., Surf. Sci., 44 (1974) 29.
13 Seah, M. P. and Dench, W. A., Surf. Interface Anal., 1 (1979) 2.
14 Ebel. M., Surf. Interface Anal., 2 (1980) 173.
15 Scofield, J. H., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 8 (1976) 129.
16 Szajman, J., Jenkin, J.G., Leckey R. C. G. and Liesegang, J., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 19 (1980) 393.
17 Evans, S., Pritchard R. G. and Thomas, J. N., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 14 (1978) 341.
18 Reilman, R. F., Msezane, A. and Manson, S. T., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 8 (1976) 389.
19 Seah, M. P., Surf. Interface Anal., 2 (1980) 222.
20 Siegbahn, K., Nordling, C., Fahlman, A., Nordberg, R., Hanrin, K., Hedman, J., Johansson, G., Bergmark, T., Karlsson, S., Lindgren, I. and Lindberg, B., Esca, Nova Acta Regiae, Soc. Sci. Ups., IV (1976) 20.
21 Swift, P., Shuttleworth, D. and Seah, M.P., in D. Briggs and M. P. Seah (Eds.), "Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy" , Wiley, London, 1983 Appendix 2.
22 Seah, M. P., in D. Brigg and M. P. Seah. (Eds.), "Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy", John Wiley and Sons, Chichester (1990).
23 Th Gross, K. Richer, H. Sontang and W. Unger, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 48 (1989) 7.
24 Mendialdua, J., These Docteur ès Sciences Physiques, Université de Lille I, France, 1983.
25 Swift, P., Surf. Interface Anal., 4 (1982) 47.
26 Kohiki, S. and Oki, K., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 36 (1985) 105.
27 Lewis, R. T. and Kelly, M. A., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 20 (1980) 105.
28 Koiki, S., Ohmura, T. and Kusao, K., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 28 (1983) 229.
29 Windawi, H., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 22 (1981) 373.
30 Barr, T. L., Chem. Phys. Lett., 43 (1976) 89.
31 Barr, T. L., J. Vac. Sci. Technol., A7 (1989) 1677.
32 Liang Zhong Zhao, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 52 (1990) 395.
33 Pertsin, A. J. and Phashunin, Yu. M., Appl. Surf. Sci., 44 (1990) 171.

ANNEXE 3

LE POTENTIEL DE SURFACE.

A3.1 DEFINITIONS.

A3.1.1 Le travail d'extraction électronique

a) Dans un semi-conducteur

Le travail d'extraction électronique F représente l'énergie nécessaire pour amener un électron du niveau de Fermi d'un solide jusqu'à un point extérieur situé prés de la surface. La figure A3.1 représente le schéma de ce transfert électronique dans le cas d'un semi-conducteur

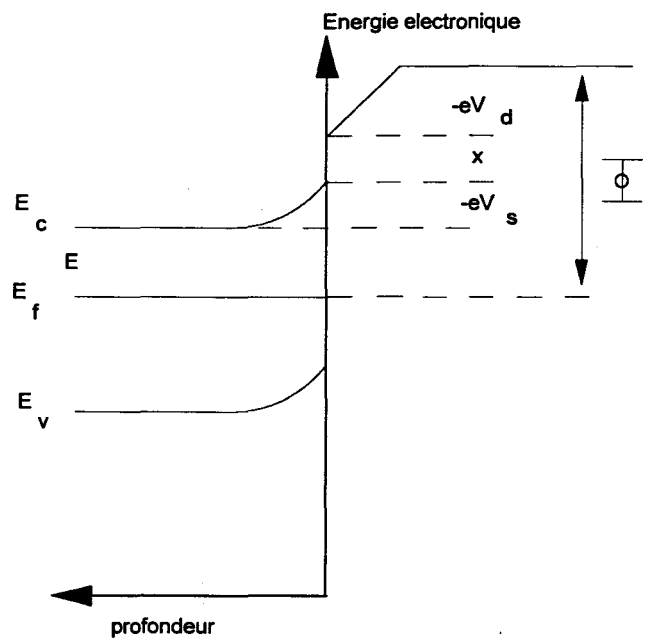


Figure A3.1 Digramme de bandes d'un semi-conducteur de type n.

où

Φ = travail d'extraction électronique

E_c = énergie de la bande de conduction

E_f = niveau de Fermi

E_V = énergie de la bande de valence

V_s = barrière de potentiel de surface

χ = affinité d'un électron pour le solide.

L'expression mathématique du travail d'extraction est donnée par:

$$\Phi = (E_c - E_F) - eV_s - eV_D + \chi \qquad \text{A3.1}$$

En général, pour qu'un électron passe de la bande de conduction a un niveau accepteur superficiel, il doit acquérir une énergie au moins égale a la hauteur de barrière (eVs+c); cette énergie représente l'énergie d'activation d'un électron dans la cas d'une cinétique faisant intervenir le passage d'un électron du solide vers la surface.

b) Travail d'extraction électronique "vrai"

D'après la théorie de la thermodynamique statistique, on peut définir le travail d'extraction électronique vrai comme suit:

$$\Phi = -eV_e - \bar{\mu} \qquad \text{A3.2}$$

V_e = potentiel électrostatique au voisinage de la surface

$\bar{\mu}$ = potentiel électrochimique des électrons dans le solide

Cette grandeur n'est observable que par la méthode de Kelvin dont le principe est explique au paragraphe A3.3

A3.1.2 Le potentiel de surface.

Le potentiel Electrochimique l'intérieur d'une phase est défini par:

$$\bar{\mu} = \mu - eV_i \qquad \text{A3.3}$$

m représentant le potentiel chimique interne des électrons et V_i le potentiel électrique interne.

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

$$\Phi = -e(V_e - V_i) - \mu \qquad \text{A3.4}$$

La différence (V_e - V_i) est appelée potentiel de surface. Le travail d'extraction dépend donc du potentiel chimique interne, propriété massique qui ne dépend pas de la structure de surface, et du potentiel de surface représentant la barrière de potentiel des phases.

A3.1.3 Le potentiel de Volta.

Considérons un condensateur dont chaque armature est constituée d'un solide différent. Le travail d'extraction de chaque armature est:

$$\Phi_1 = eV_{e_1} - \bar{\mu}_1 \qquad \text{A3.5}$$

$$\Phi_2 = -eV_{e_2} - \bar{\mu}_2 \qquad \text{A3.6}$$

La condition d'équilibre thermodynamique s'écrit:

$$\bar{\mu}_1 = \bar{\mu}_2 \qquad \text{A3.7}$$

Dans ces conditions, la différence des travaux d'extraction entre les deux armatures devient:

$$\Phi_1 - \Phi_2 = -e(V_{e_1} - V_{e_2}) \qquad \text{A 3.8}$$

La différence de potentiel $(V_{e_1} - V_{e_2})$ est appelée différence de potentiel de Volta.

Lors de phénomènes d'adsorption ou de désorption sur l'un des solides constituant une des "électrodes", la variation du potentiel de surface est égale à la variation du potentiel de Volta si le travail d'extraction de l'autre "électrode" reste constant.

A3.2 MODELES D'ADSORPTION DES ESPECES ET FORMULATION MATHEMATIQUE

Différent modèles qui ont été proposés pour rendre compte de la corrélation existant entre le potentiel de surface et la quantité d'espèces adsorbées.

A3.2.1. Modèle d'adsorption dipolaire

Les variations du potentiel de surface sont liées à la quantité de charges adsorbées, à la force des interactions entre la moment dipolaire de l'espèce adsorbée et le champ crée par les dipôles voisins. Dans le cas où le moment dipolaire est indépendant du recouvrement, on a :

$$\Delta V = \frac{\Delta N \mu}{\varepsilon} \qquad \text{A3.9}$$

avec $\mu = ed$
où
ΔV : potentiel de surface
ΔN : nombre de dipôles adsorbés par unité de surface
m: moment dipolaire de l'espèce adsorbée
ε: constante diélectrique de la couche dipolaire
e : charge de l'électron
d : distance entre les charges de la couche dipolaire

A3.2.2. Modèle de la charge d'espace

L'apparition d'une charge négative à la surface d'un semi-conducteur se traduit par une courbure des ses bandes de conduction et de valence. La neutralisation de cette charge de surface s'effectue par création d'une charge positive au voisinage de la surface. Dans ce cas, pour définir la valeur du potentiel en fonction de la profondeur, on peut utiliser un modèle qui suit la loi de Poisson reliant V(z) la densité locale de charge $\rho(z)$

$$\frac{d^2V}{dz^2} = -\frac{1}{\varepsilon}\rho(z) \qquad A3.10$$

z : profondeur dans le solide
$\rho(z)$: densité de charge suivant z
ε: constante diélectrique dans le solide
$\rho(z) = e(N_d - N_a + p - n)$
N_d : nombre de centres donneurs
N_a: nombre de centres accepteurs
p :nombre de charges positives
n : nombre de charges négatives

Les solutions générales des équations ont été données dans des cas particuliers [1].

Deux approximations sont principalement utilisées pour $\rho(z)$ menant à deux intégrations de la loi de Poisson:

Dans un premier cas, on suppose que le nombre de centres donneurs N_d est prépondérant, soit $\rho(z) \sim eN_d$ l'intégration de la loi de Poisson donnera:

$$V_s = -\frac{Q_s^2}{2\varepsilon e N_d} = bQ_s^2 \qquad \text{A3.11}$$

où Q_s représente le nombre de charges de surface.

Il s'agit de la barrière de SCHOTTKY.

Un second modèle tient compte de la conduction des électrons dans la zone de charge d'espace, soit $\rho(z) \sim e(N_d - n(z))$, la intégration de la loi de Poisson donnera:

$$V_s = \sqrt{\frac{KT}{2e^2\varepsilon n}} Q_s = \alpha . Q_s \qquad \text{A3.12}$$

Il s'agit d'une barrière de MOTT.

Dans tous les cas, on retrouve une relation simple entre le nombre de charges de surface et le potentiel de surface.

A3.3 MESURE DU TRAVAIL D'EXTRACTION: LA METHODE DE KELVIN.

De nombreuses méthodes permettent de mesurer le travail d'extraction des solides. Le lecteur pourra se reporter à l'article de J.C. Rivière[2] qui fait une bonne synthèse des différentes techniques.

Dans ce travail, c'est la méthode dite du condensateur vibrant qui a été utilisée. Cette technique, dont le principe a été décrit par Lord Kelvin [3], a été modifiée dans sa version actuelle par Zismann [4].

A3.3.1 Principe

On intercale entre les deux solides (l'un étant le matériau a étudier, l'autre un matériau dont on veut mesurer la différence de potentiel de Volta) une force électromotrice V' suivant le schéma électrique présenté figure 3.2.

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

$$Q = C(V + V') \qquad \text{A3.13}$$

Lorsque l'électrode de référence vibre, la capacité et la charge varient périodiquement, produisant un courant alternatif détecté aux bornes de la résistance. V' est une f.e.m qui s'ajuste automatiquement grâce à système d'asservissement jusqu'à annulation du signal détecté aux bornes de R. La charge est alors nulle et V + V' = 0. Ce système permet la mesure en continu de la différence de potentiel de Volta. Le signe du potentiel expérimental sera pris comme la différence de potentiel entre "l'électrode" de référence et celui de "l'électrode" de mesure. Les variations de ce potentiel expérimental sont donc égales, au signe près, aux variations du potentiel de surface.

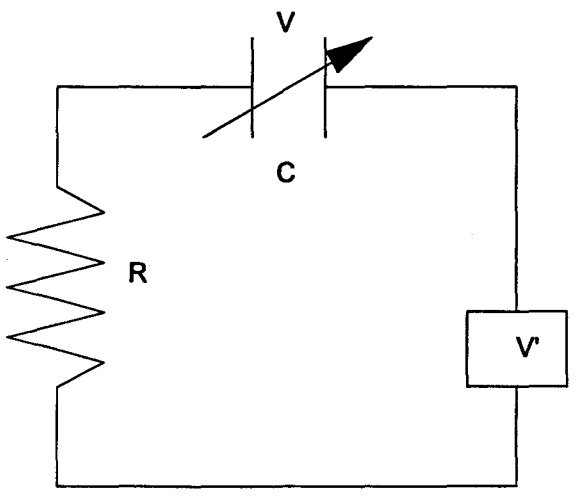


Figure A3.2 Principe de la méthode du condensateur vibrant.

A3.3.2 Description de l'appareil

Nous disposons d'un appareil permettant la mesure de la différence de potentiel de volta entre deux solides avec une précision de ± 5 mV. L'enregistrement en continu permet la détection de variations de potentiel de 1 mV. Le résultat de la mesure est une différence de potentiel entre deux solides, l'un étant le solide étudier, l'autre constituant la référence.

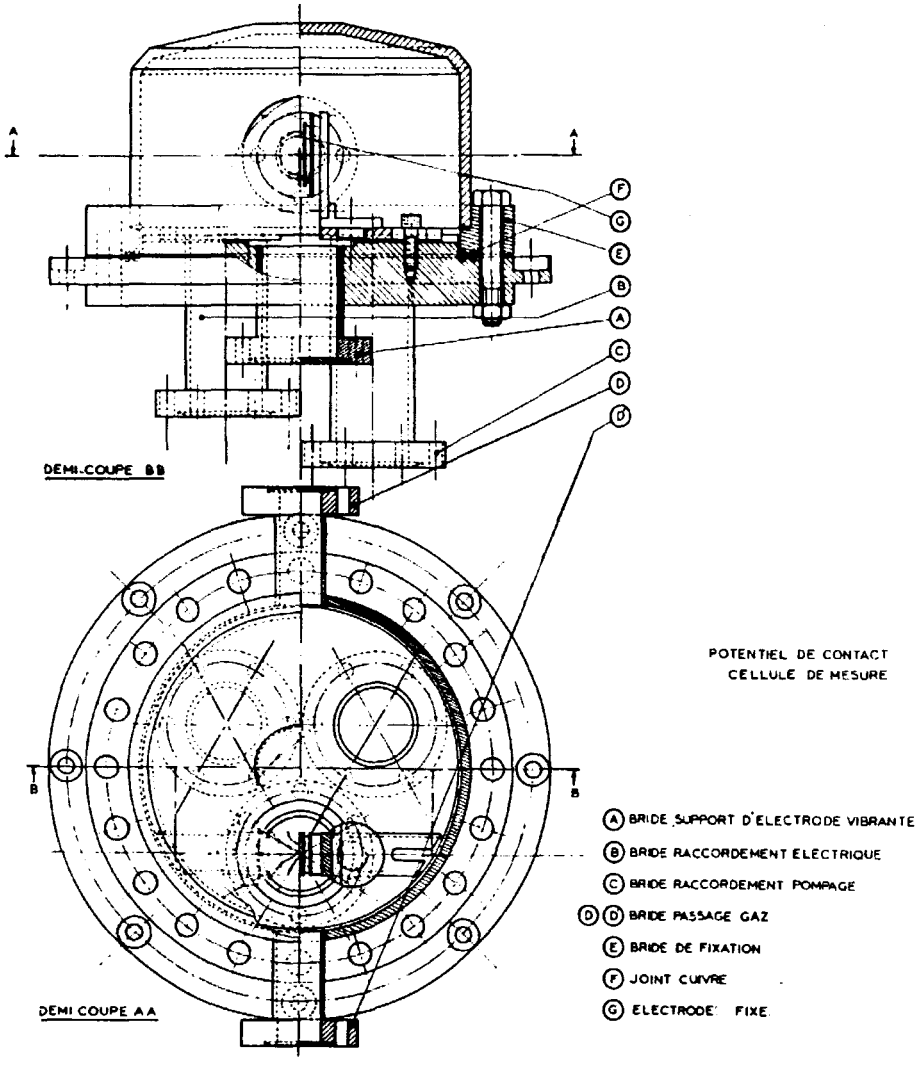


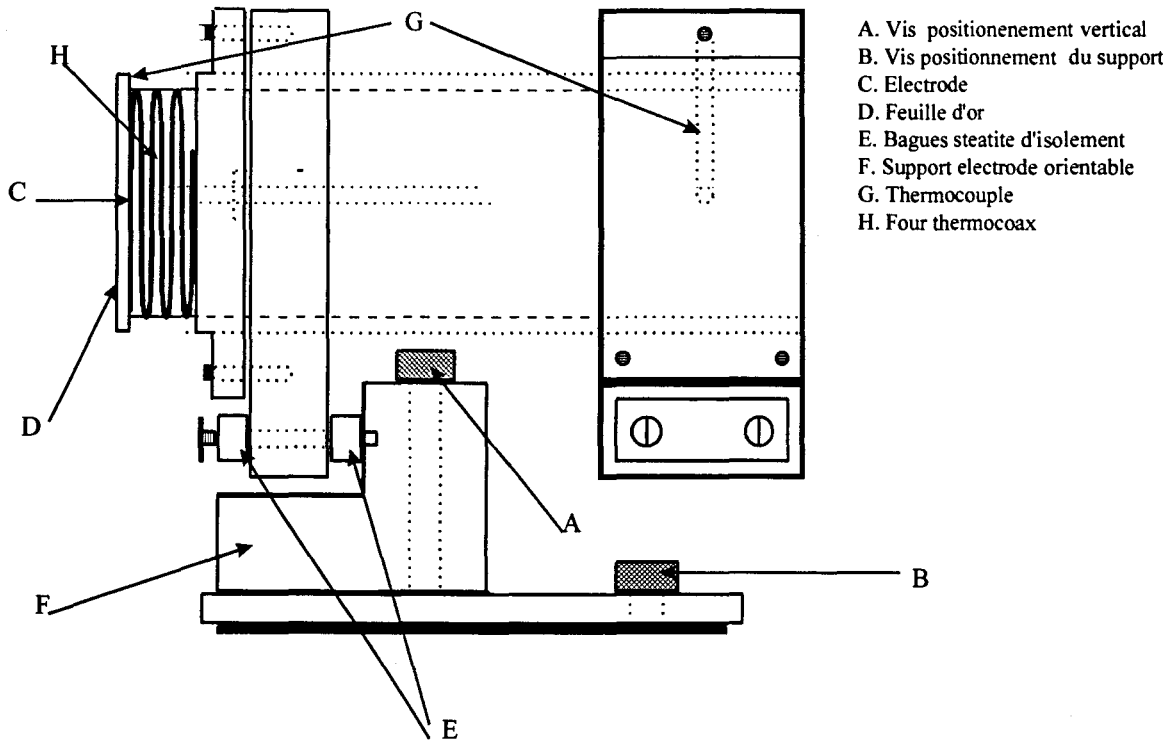
Figure A3.3.- cellule pour les mesures de potentiel de surface.

a) *La cellule*

La cellule est en acier inoxydable, elle est constituée de deux parties: (figure A3.3)

- Un plateau sous lequel sont soudées trois brides. La bride **A** reçoit le support de l'électrode vibrante. Sur la bride **B** sont soudés d'une part un passage céramique haut isolement pour le raccordement électrique de l'électrode vibrante, et d'autre part deux bagues en céramique à travers lesquelles passent les conducteurs chauffants des électrodes fixes, ainsi que les thermocouples. La troisième bride permet le raccordement au système de pompage pour des mesures sous vide.
- Un couvercle en forme de cloche muni de deux brides dont l'axe est parallèle au plan des faces des électrodes et situé à mi-hauteur. Ces brides permettent le passage des gaz lorsque les mesures sont effectuées à la pression atmosphérique ou le raccordement au système d'introduction des gaz pour les mesures en statique.

Sur la partie inférieure de la cloche est usinée une bride permettant la fixation sur le plateau. L'étanchéité est assurée par l'encrassement d'un joint en cuivre.



FigureA3.4.- détail de l'électrode fixe (électrode de mesure)

b) Electrode fixe (électrode de mesure).

La figure A3.4 représente le détail de l'électrode fixe. L'électrode est fixée sur un support en forme de L dont la partie horizontale coulisse dans une rainure usinée sur le plateau de la cellule; une vis de serrage permet de caler l'électrode à la position choisie.

La partie verticale du L est isolée du pied par deux bagues de stéatite, elle supporte l'ensemble four-électrode. Un système permet la rotation autour d'un axe vertical.

L'ensemble four-électrode est constitué d'une boîte parallélépipédique en acier inoxydable dans laquelle est enroulé le conducteur chauffant "thermocoax". la face externe d'épaisseur 1mm est lisse, elle reçoit la feuille d'or portte échantillon sur laquelle est réalisé le dépôt de l'échantillon que l'on étudie. Sur la face interne de cette plaque est usinée une petite rainure destinée à recevoir le thermocouple "thermocoax" pour la mesure et la régulation de la température.

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

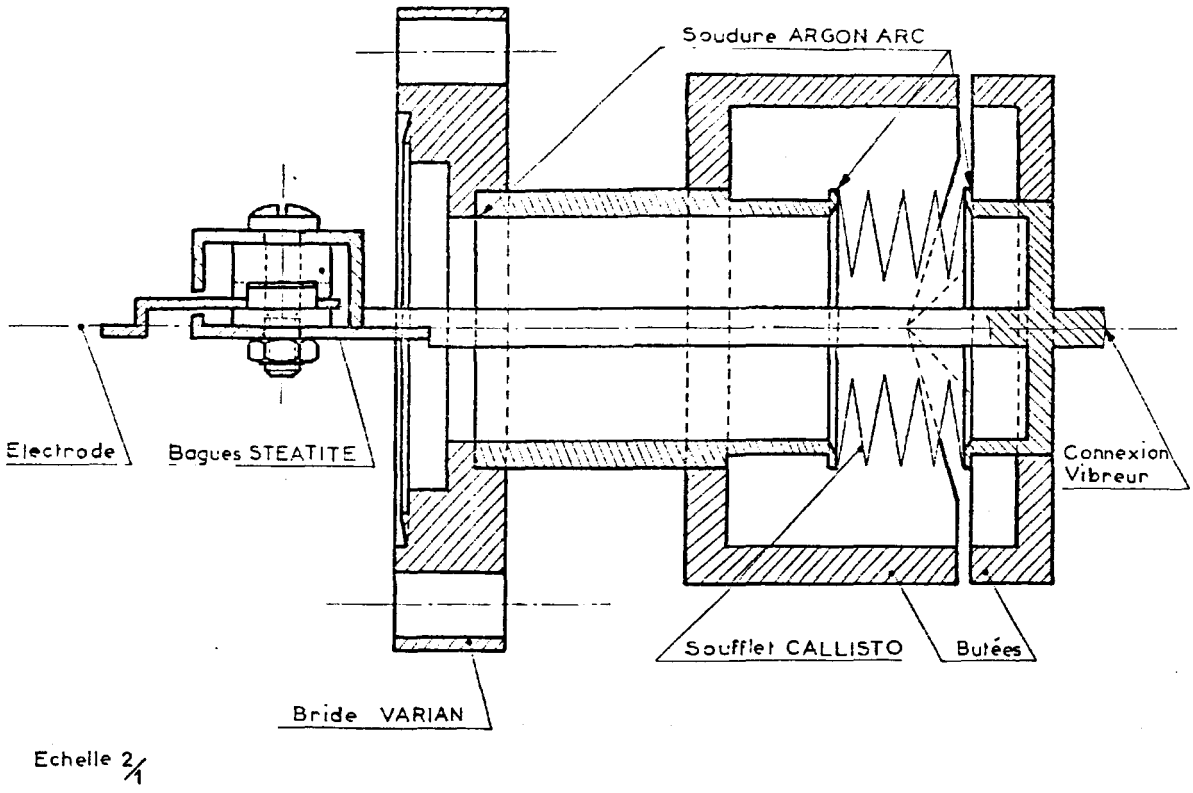
c) Electrode vibrante (électrode de référence).

Le dessin du support et électrode sont présentés sur la figure A3.5.

Le vibreur est un vibreur de haut-parleur transmettant les vibrations à une tige de laiton horizontale. Cette tige s'articule perpendiculairement à une autre tige fixée sur l'axe du support de l'électrode.

Un soufflet assure la mobilité de l'ensemble. Deux couteaux extérieurs empêchent l'écrasement du soufflet lorsque l'on travaille sous vide.

Le mouvement de vibration se transmet à l'électrode autour d'un point fixe situé à mi-distance entre l'axe du vibreur et l'électrode.



FigureA3.5a.- Support de l'électrode vibrante

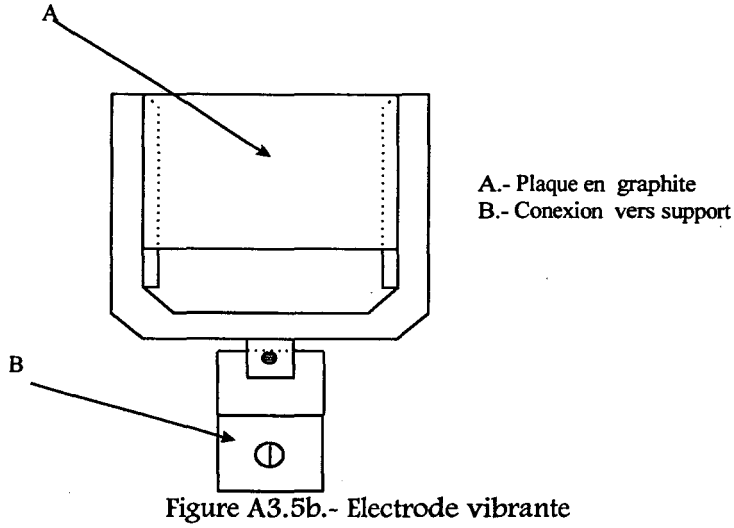


Figure A3.5b.- Electrode vibrante

L'électrode proprement dite (figure A3.5b) est fixée sur ce support, elle est constituée d'une plaque de graphite de 3mm d'épaisseur. Un étude approfondie pour l'utilisation du graphite comme référence a été fait par BARBAUX [5].

Le raccordement de l'électrode à la sortie haut isolement est assuré par le ruban d'or fixé par une vis au cadre qui soutien l'électrode de graphite.

d) Asservissement.

On dispose d'un asservissement qui réalise automatiquement i=0 en ajustant V_1'.

A3.3.3 Avantages du montage.

L'accessibilité des électrodes est bonne, il suffit d'enlever le couvercle de la cellule pour effectuer les réglages nécessaires. En contre partie, il n'est plus possible de retoucher aux réglages lorsque la cellule est fermée. Ceci n'est pas gênant pour deux raisons car lorsqu'on a déposé la poudre à étudier sur l'électrode fixe, il faut prendre garde de ne pas la heurter avec l'électrode vibrante, ce qui aurait pour conséquence de décoller le dépôt. Il est donc nécessaire de voir les électrodes quand on change le réglage.

A3.3.4 Circuits gazeux.

Les circuits sont représentés sur la figure A3.6

le montage permet d'introduire, à l'aide d'injecteurs, et mélanger jusqu'à quatre gaz (oxygène, air, hydrocarbures, hydrogène) au gaz vecteur qui est l'argon.

Les gaz purifiés sont introduits dans les enceintes par l'intermédiaire de microfuites "Edwards" ou "hooke".

Le tableau I indique les puretés et les principales impuretés contenues dans les gaz utilisés.

Les pressions partielles des gaz sont déterminées à partir des valeurs des débits. Ces débits sont mesurés à l'aide de rotamètres ou de débitmètres massiques.

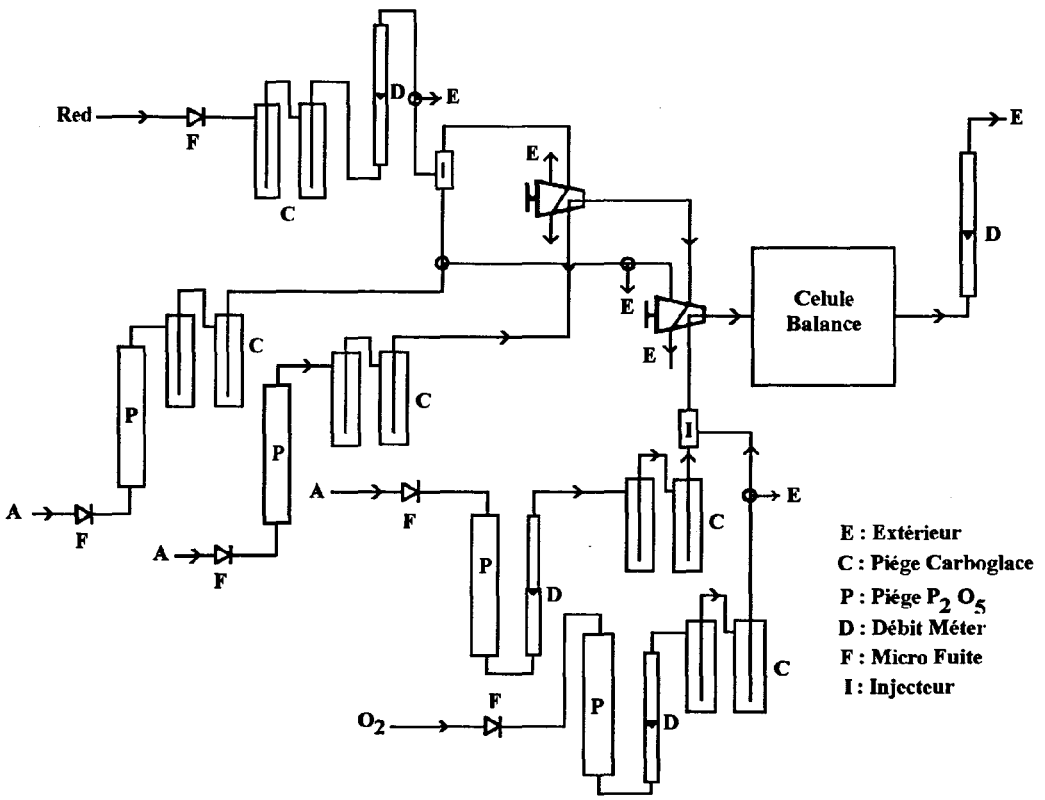


Figure A3.6.- circuit gazeux utilisée

TABLEAU I

Gaz	Pureté	Impuretés principales en ppm
Oxygène	99,995	Ar <30 H_2O < 5
Argon	99,995	N_2 <40 O_2 <5 H_2O < 5
Hydrogène	99,995	N_2 <40 O_2 <5 H_2O < 5

A3.3.5 Avantages et limites de la méthode.

Un des principaux avantages de la méthode est l'accès au travail d'extraction des solides sous diverses atmosphères dans un large domaine de températures et de pressions.

Le choix de l'électrode de référence est prépondérant pour la qualité des mesures. Son potentiel d'extraction doit être constant dans les conditions opératoires utilisées.

Les mesures peuvent être perturbées par des vibrations externes.

A3.4 ETUDE DES INTERACTIONS SURFACE - ATMOSPHERE OXYGENE.

L'étude de l'interaction surface oxygène a fait l'objet de nombreux travaux au laboratoire [5-9]. Ils montrent que l'adsorption de l'oxygène fait intervenir des espèces adsorbées négativement $\left(O_2^-, O^-, O^{2-}\right)$ et se traduit par une grande variation du potentiel de surface qui devient plus négatif. Ces espèces existent à la surface des oxydes dans des domaines de températures de plus en plus élevées au fur et à mesure que la charge par atome d'oxygène croît [10-12].

A3.4.1 Etude du potentiel en fonction de la température.

L'étude de la variation du potentiel de surface en fonction de la température permet de déterminer les domaines d'existence des espèces oxygène. Le domaine d'existence de chaque espèce se traduit par un palier dans la courbe des variations du potentiel en fonction de la température. Entre chaque palier, un saut de potentiel apparaît sur la courbe, ce qui indique un chargement dans la nature de l'espèce adsorbée.

Pendant la mesure, le solide à étudier est placé sous flux d'argon en mélange avec l'oxygène, la température est augmentée par paliers, la réversibilité est vérifiée en faisant décroître la température ce qui indique un équilibre entre le mélange gazeux et la surface. La charge des espèces oxygène croît dans l'ordre O_2^-, O^- et O^{2-}.

A3.4.2 Détermination de la nature des espèces oxygène adsorbées.

Le but du travail exposé dans cette partie est d'observer et d'identifier les espèces oxygène superficielles chargées. La détermination de la nature de cette espèce se fait par l'étude des variations du potentiel de surface en fonction de la pression d'oxygène à température constante. Chaque palier obtenu sur la courbe du potentiel en fonction de la température, indique la prédominance d'une espèce oxygène. L'échantillon est donc placé sous flux oxygène-argon à la température correspondant au palier. Les variations du potentiel de surface sont mesurées en fonction des pressions partielles d'oxygène croissantes puis décroissantes, ceci afin de suivre la réversibilité des mesures et de vérifier que la surface est bien en équilibre avec la phase gaz.

La chimisorption ionique de l'oxygène est caractérisée par les équations d'équilibres suivantes:

$$\left(O_2\right)_g + e^- \Leftrightarrow \left(O_2\right)_{ads}^- \qquad \text{A3.14a}$$

$$\left(O_2\right)_g + 2e^- \Leftrightarrow 2O_{ads}^- \qquad \text{A3.14b}$$

$$\left(O_2\right)_g + 4e^- \Leftrightarrow 2O_{ads}^{2-}. \qquad \text{A3.14c}$$

L'application de la loi d'action de masse à l'équilibre (A3.14a) donne:

$$\frac{\left(O_2^-\right)_{ads}}{P_{O_2}} = K_1 \, exp\left(-\frac{eV_s}{k_B T}\right) \qquad \text{A3.15}$$

où :

V_S : représente le potentiel de surface

k_B : la constante de Boltzman

A partir de cette dernière équation on déduit V_S :

$$V_s = \frac{k_B T}{e} LnP_{O_2} - \frac{k_B T}{e} Ln\left[O_2^-\right] + constante \qquad \text{A3.16}$$

Selon le modèle d'adsorption proposé (Cf. A3.2), on aura les deux relations suivantes:

$$V_s = \alpha.\left[O_2^-\right] + V_s^0 \qquad V_s = \frac{k_B T}{e} LnP_{O_2} - \frac{k_B T}{e} Ln\left[V_s - V_s^0\right] + constante \qquad \text{A3.17}$$

$$V_s = b.\left[O_2^-\right]^2 + V_s^0 \qquad V_s = \frac{k_B T}{e} LnP_{O_2} - \frac{k_B T}{2e} Ln\left[V_s - V_s^0\right] + constante \qquad \text{A3.18}$$

Pour des valeurs de $\left(V_s - V_s^0\right)$ qui ne sont pas proches de zéro (recouvrement nul), les variations de $Ln\left(V_s - V_s^0\right)$ seront négligeables devant celles de V_s. Le même raisonnement appliqué aux équilibres A3.14b et c nous conduit à l'équation générale suivante:

$$V_s = \frac{k_B T}{ne} LnP_{O_2} + constante \qquad \text{A3.19}$$

n = nombre d'électrons échangés par molécule d'oxygène.

On peut donc à partir des variations du potentiel de surface en fonction de la pression d'oxygène pour une température donnée, déterminer la valeur de n et par conséquent la nature de l'espèce oxygène adsorbée:

$$\begin{aligned} n &= 1 \text{ correspond à } O_2^- \\ n &= 2 \text{ correspond à } O^- \\ n &= 4 \text{ correspond à } O^{2-} \end{aligned} \qquad \text{A3.20}$$

A3.4.3 Etude de la cinétique d'adsorption des espèces oxygène.

Les espèces produites par adsorption sont chargées. Un électron venant de l'intérieur du solide vers l'oxygène de surface doit franchir une barrière d'énergie potentielle à laquelle le potentiel de surface V_s contribue par eV_s, e étant la charge de l'électron. Avant chaque étude cinétique, le solide doit subir un traitement afin de désorber les espèces oxygène de la surface, le traitement sous argon à 773K permet une réduction superficielle de l'oxyde sans toucher aux couches profondes du réseau. Les variations du potentiel de surface, au cours de l'adsorption de l'oxygène à température constante, sont étudiées en fonction du temps.

Comme dans le cas de toute étude cinétique, le but est de déterminer l'ordre de la réaction par rapport au réactif et d'établir un mécanisme d'adsorption en fonction des cinétiques observées.

Dans le cas de la réaction:

$$\left(O_2\right)_g + e^- \Leftrightarrow \left(O_2\right)_{ads}^- \qquad \text{A3.21}$$

La vitesse de la formation de l'espèce O_2^- s'écrit:

$$\frac{d\left[O_2^-\right]}{dt} = K'.P_{O_2} exp\left(-\frac{eV_s}{k_B T}\right) \qquad \text{A3.22}$$

Suivant la relation liant V_s à $\left[O_2^-\right]$, deux équations sont possibles:

$$V_s = a\left[O_2^-\right] + V_s^0 \qquad \frac{dV_s}{dt} = a.K'.P_{O_2}.exp\left(-\frac{eV_s}{k_B T}\right) \qquad \text{A3.23}$$

$$V_s = b.\left[O_2^-\right]^2 + V_s^0 \qquad \frac{dV_s}{dt} = 2.b^{\frac{1}{2}}.K.P_{O_2}\left(V_s - V_s^0\right)^{\frac{1}{2}}.exp\left(-\frac{eV_s}{k_B T}\right) \qquad \text{A3.24}$$

En négligeant les variations de $\left(V_s - V_s^0\right)^{\frac{1}{2}}$ devant celles de l'exponentielle, on aura la même équation de type Elovich:

$$\frac{dV}{dt} = A.K'.P_{O_2}.exp\left(-\frac{eV}{k_B T}\right) \qquad \text{A3.25}$$

équation qui donne par intégration:

$$V_s = \frac{k_B T}{e} Ln\left(t + t_0\right) - \frac{k_B T}{e} Lnt_0 \qquad \text{A3.26}$$

avec:

$$t_0 = \frac{k_B.T.A}{e.K'.P_{O_2}}$$

D'une façon générale, l'équation cinétique d'adsorption d'une espèce oxygène chargée s'écrit:

$$\frac{dV_s}{dt} = A.K'.P_{O_2}^{\alpha}.exp\left(-\beta\frac{eV_s}{k_B T}\right) \qquad \text{A3.27}$$

V_s : potentiel de surface
A : constante de vitesse apparente
k_B : constante de Boltzmann
T : température en K
P_{O_2} : pression partielle de l'oxygène
α est l'ordre de la réaction d'adsorption par rapport à l'oxygène
β est le nombre d'électrons mis en jeu dans le mécanisme d'adsorption.

Les paramètres cinétiques α et β sont déterminés à partir des transformées semi-logarithmiques de l'évolution du potentiel de surface en fonction du temps d'adsorption de l'oxygène, à différentes pressions d'oxygène.

Si p est la pente de la droite $V_s = f\left(\ln\left(t + t_0\right)\right)$, le rapport $\left(\frac{k_B T}{ep}\right)$ vaut β.

L'ordre α est déterminé par l'une des deux façons suivantes:
a) soit la pression de l'oxygène est augmentée successivement quatre fois ou plus pendant l'adsorption, ce qui permet de tracer la droite:

$$Ln\left(\frac{dV}{dt}\right) + \beta\frac{eV}{k_B T} = f\left(LnP_{O_2}\right) \qquad \text{A3.28}$$

dont la pente vaut α.

b) soit on réalise une adsorption de l'oxygène pour chaque pression partielle choisie pour l'étude. On trace alors les valeurs de $Ln\left(t + t_0\right)$ mesurées pour une même valeur particulière du potentiel, en fonction de LnP_{O_2}.

Le tableau ci-dessous résume les mécanismes de réaction pour la cinétique de l'adsorption d'oxygène, les valeurs de β doivent être 1 ou 2.

Mécanisme	Equation cinétique	β
$O_2 + e^- \xleftrightarrow{k_1} O_2^-$	$\frac{dV_s}{dt} = K.P_{O_2}.exp\left(-\frac{eV_s}{k_B T}\right)$	1
$O_2 + e^- \xleftrightarrow{k_1} O_2^-$ $O_2^- + e^- \xleftrightarrow{k_2} 2O^-$	$\frac{dV_s}{dt} = AK.P_{O_2}.exp\left(-2\frac{eV_s}{k_B T}\right)$	2
$O_2 \xleftrightarrow{k_1} 2O$ $O + e^- \xleftrightarrow{k_2} O^-$	$\frac{dV_s}{dt} = K.P_{O_2}^{1/2}.exp\left(-\frac{eV_s}{k_B T}\right)$	1
$O_2 + e^- \xleftrightarrow{k_1} O_2^-$ $O_2^- + e^- \xleftrightarrow{k_2} 2O^-$ $O^- + e^- \xleftrightarrow{k_3} O^{2-}$	$\frac{dV_s}{dt} = K.P_{O_2}^{1/2}.exp\left(-2\frac{eV_s}{k_B T}\right)$	2

BIBLIOGRAPHIE

1. Rivière, Solid State Surface Science, M.Green Ed., Z.R.R.C., London 1969, pag.179.
2. Kelvin, Lord, Phil. Mag., 46 (1898) 82.
3. Zisman, W. A., Rev. Sci. Instrum., 3 (1932) 367.
4. Barbaux, Yolande, Thèse Docteur es Sciences Physiques, Lille (1978).
5. Libre, J. M., Thèse de doctorat 3eme cycle, Université des Sciences et Technique de Lille (USTL), (1987).
6. Elamrani, E. Abderrafith, Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Techniques de Lille, USTL Lille (1987).
7. Rives, A., Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Techniques de Lille, (1993)
8. Cherrak, A., Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Techniques de Lille, (1993).
9. Libre J. M., Barbaux Y., Gryzbowska, B., Conflant, P. and Bonnelle, J. P., Appl. Catal., 6 (1983) 315.
10. Barbaux, Y., Bonnelle, J. P. and Beaufils, J. P., J. Chem. Res, 47 (1979).
11. Libre, J. M., Barbaux, Y., Grzybowska, B. and Bonnelle, J. P., React. Catal. Lett., 30 (1982) 249.

ANNEXE 4

A4.1 DETERMINATION DES ACTIVITES CATALYTIQUES EN HYDROGENATION ET ISOMERISATION DE DIENES

A4.1.1 Traitement des solides

Le solide est préalablement réduit in situ sous hydrogène à température adéquate. Quand il ne s'agit pas d'une étude en fonction de la température de réduction, la température de traitement appliquée est celle pour laquelle le catalyseur se situe à son optimum d'activité et/ou celle qui est généralement utilisée pour l'activer.

Ensuite, la réaction catalytique est effectuée sous flux d'hydrogène dans les conditions suivantes: pression 1 atm., et débit de hydrogène 2,4 $l.h^{-1}$. L'activité est mesurée à l'état stationnaire. La détermination de l'activité est effectuée de la manière suivante:

A4.1.2 Conversion

La conversion d'une espèce i est déterminée par le dépouillement des chromatogrammes. Sachant que la surface d'un pic (S), représentatif d'une espèce i, est proportionnelle à sa concentration, la conversion de i est:

$$\alpha_i = \frac{S_i}{\Sigma_i S_i} \qquad \text{A4.1}$$

i représentant les espèces en présence.

La conversion des produits hydrogénés est:

$$\alpha_H = \frac{\Sigma_j S_j}{\Sigma_i S_i} \qquad \text{A4.2}$$

j représentant les produits hydrogénés.

La sélectivité en produit j est:

$$S = \frac{S_{j_1}}{\Sigma_j S_j} \qquad \text{A4.3}$$

De même, on définit a_I la conversion de l'isomérisation

$$\alpha_I = \frac{\Sigma_k S_k}{\Sigma_i S_i} \qquad \text{A4.4}$$

k représentant les produits isomérisés.

A4.1.3 Activité

L'activité (A_H) d'un catalyseur, définie comme le nombre de moles converties par unité de temps ramené à la masse de catalyseur, est présentée sous la forme:

$$A_H = \frac{V_H(\text{vitesse d'hydrogenation})}{m(\text{masse de catalyseur})} \qquad \text{A4.5a}$$

$$A_I = \frac{V_I(\text{vitesse d'isomerisation})}{m(\text{masse de catalyseur})} \qquad \text{A4.5b}$$

La vitesse de réaction d'hydrogénation pour l'activité d'hydrogénation ou la vitesse d'isomérisation pour l'activité d'isomérisation est:

$$V_H = \frac{\alpha_H d_{H_2}(\text{ou He})}{P_{H_2}(\text{ou He})} \bullet \frac{P_{HC}}{V_M}\left(\text{mol.h}^{-1}\right) \qquad \text{A4.6a}$$

$$V_I = \frac{\alpha_I d_{H_2}(\text{ou He})}{P_{H_2}(\text{ou He})} \bullet \frac{P_{HC}}{V_M}\left(\text{mol.h}^{-1}\right) \qquad \text{A4.6b}$$

où
dH_2 = débit d'hydrogène (ou d'hélium)
P_{H2} = pression d'hydrogène (ou d'hélium) = 1 atm
P_{HC} = pression d'hydrocarbure
V_M = Volume molaire à pression atmosphérique et température ambiante.

L'activité d'hydrogénation est proportionnelle à $a_H P_{HC}$, à condition que la masse de catalyseur soit la même et que le débit en hydrogène soit fixé. Le même raisonnement est valable pour l'activité d'isomérisation. Il est possible de s'abstenir de cette constante pour peu que les résultats utilisés soient des rapports d'activités.

A4.2 DOSAGE DU RESERVOIR D'HYDROGENE

Le montage expérimental est celui utilisé pour les tests catalytiques d'hydrogénation de diènes. La méthode consiste à hydrogéner l'isoprène sous hélium à 423K en absence d'hydrogène dans la phase gaz, en utilisant par conséquent les espèces hydrogène réactives du solide (H*).

La séquence expérimentale est résumée par le schéma A4.1. Le solide est réduit au préalable sous hydrogène à température adéquate. L'activité du catalyseur peut être contrôlée sous hydrogène à 323K (373 pour certains solides).

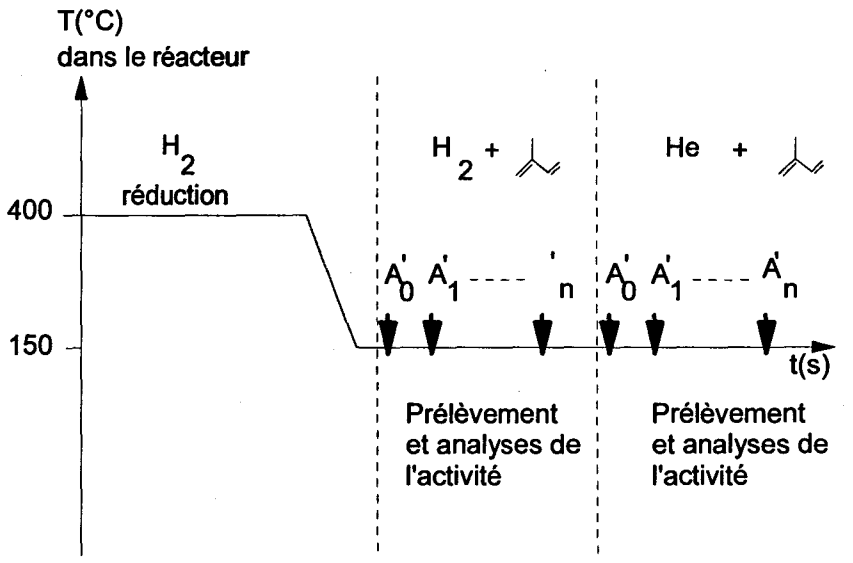


Schéma A4.1.- protocole expérimental de dosage du réservoir d'hydrogène.

Sur un catalyseur préalablement réduit, l'hydrogénation de l'isoprène, en absence d'hydrogène gazeux, permet de consommer les espèces hydrogènes réactives du solide (H*).En considérant que la vitesse d'hydrogénation est une fonction de la concentration en espèces H* de surface du catalyseur, le rapport HY'_n/HY'_0 (où HY'_0 et HY'_n sont respectivement l'activité d'hydrogénation initiale

extrapolée au temps t=0 et celle à un temps t) donne une valeur relative de la vitesse de disparition de l'hydrogène H^* de surface V_H^{rel} (fig.A4.1). L'intégrale entre t_m et $t_m + t_c$ de la courbe de consommation permet d'accéder à la quantité d'espèces hydrogène H^* extractibles du solide (Q_H^*) qui est proportionnelle au nombre total de molécules hydrogénées.

Par ailleurs, la courbe de consommation des espèces hydrogène montre que la variation de la vitesse d'hydrogénation laisse apparaître deux domaines. On assiste en effet dans un premier temps à une diminution très rapide de celle-ci, suivie dans un second temps d'une évolution plus lente et quasi-lineaire. La vitesse s'annule ensuite au bout d'un temps dépendant du catalyseur étudié.

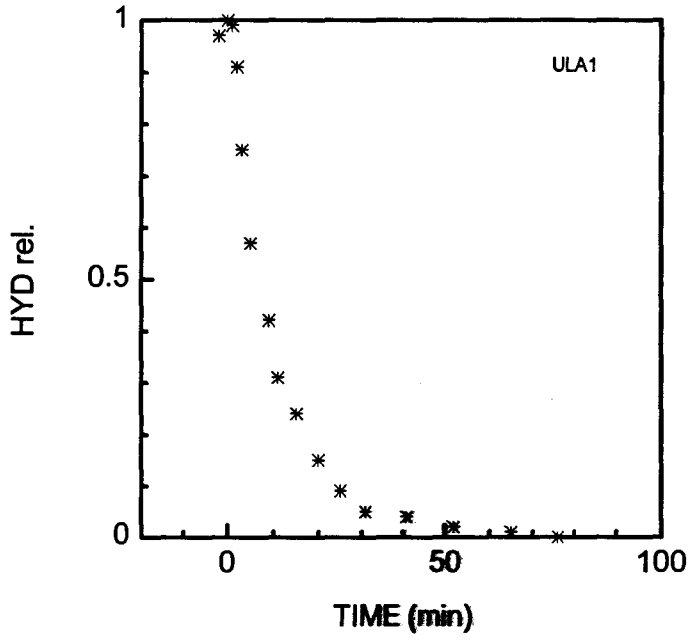


Figure A4.1.- Evolution de l'activité d'hydrogénation relative sous flux d'hélium-diène à 423K en fonction du temps obtenue sur le catalyseur ULA1.

En utilisant le système dynamique, nous pouvons connaître à chaque instant la quantité d'hydrogène H^* extractible en intégrant la courbe de consommation par l'isoprène, représentant la vitesse de disparition de l'espèce H^* de surface en fonction du temps:

$$Q_{H^*} = n_{HC} \bullet \alpha_m \bullet 2 \bullet \frac{1}{m}\left(\text{moles}H^*.g^{-1}\right) \qquad 4.7$$

où

n_{HC} = nombre de moles d'hydrocarbure qui ont été hydrogénées

m = masse du catalyseur en g

a_m= conversion moyenne en produits hydrogénés.

$$Q_{H^*} = d_T \frac{P_{HC}}{P_T} \bullet \frac{1}{V_M} \bullet \frac{t_c}{60} \bullet \alpha_m \bullet 2 \bullet \frac{1}{m}\left(\text{moles}H^*.g^{-1}\right) \qquad 4.8$$

où

V_M= volume molaire à pression atmosphérique et température ambiante

d_T = débit total en $l.h^{-1}$

P_T = Pression totale = 760 torrs

P_{HC} = pression partielle d'hydrocarbure en torrs

t_C= temps de la consommation totale en minutes.

A4.3 APPAREILLAGE

Les réactions d'hydrogénation des diènes sont effectuées dans un micro réacteur sous flux, réalisé en verre et comportant une plaque frittée sur laquelle sont déposés les grains de catalyseur, non tassés; ce micro réacteur est placé dans un four, pour obtenir la température de réaction (fig. A4.2). La masse de solide utilisé varie suivant les catalyseurs de 40 à 800 mg.

Les gaz hydrogène N55 et Hélium U proviennent de l'air liquide, les impuretés sont de l'ordre du ppm. Les hydrocarbures utilisés: isoprène (méthyl1-21,3-butadiène), cis-1,3-pentadiène sont des produits Fluka dont la pureté est supérieure à 99%.

Le piège à injection d'hydrocarbure (P_1), constitué d'un tube en U, peut être isolé par un jeu de vannes sans rupture du flux gazeux dans le reste du circuit. La pompe à vide permet d'y faire le vide et d'éliminer ainsi toute trace d'air emprisonné en même temps que l'hydrocarbure. Le piège est plongé dans l'azote liquide pour y maintenir l'hydrocarbure et remplacé par de l'eau à température ambiante au moment de l'injection, après que le flux gazeux soit rétabli dans cette partie de circuit.

La pression partielle de l'hydrocarbure est imposée par un mélange réfrigérant (eau-ethanol, azote liquide). Il s'agit d'une distillation à basse température (P_2). Un catharomètre (4) détecte la variation de concentration au passage de l'hydrocarbure par variation de conductivité thermique.

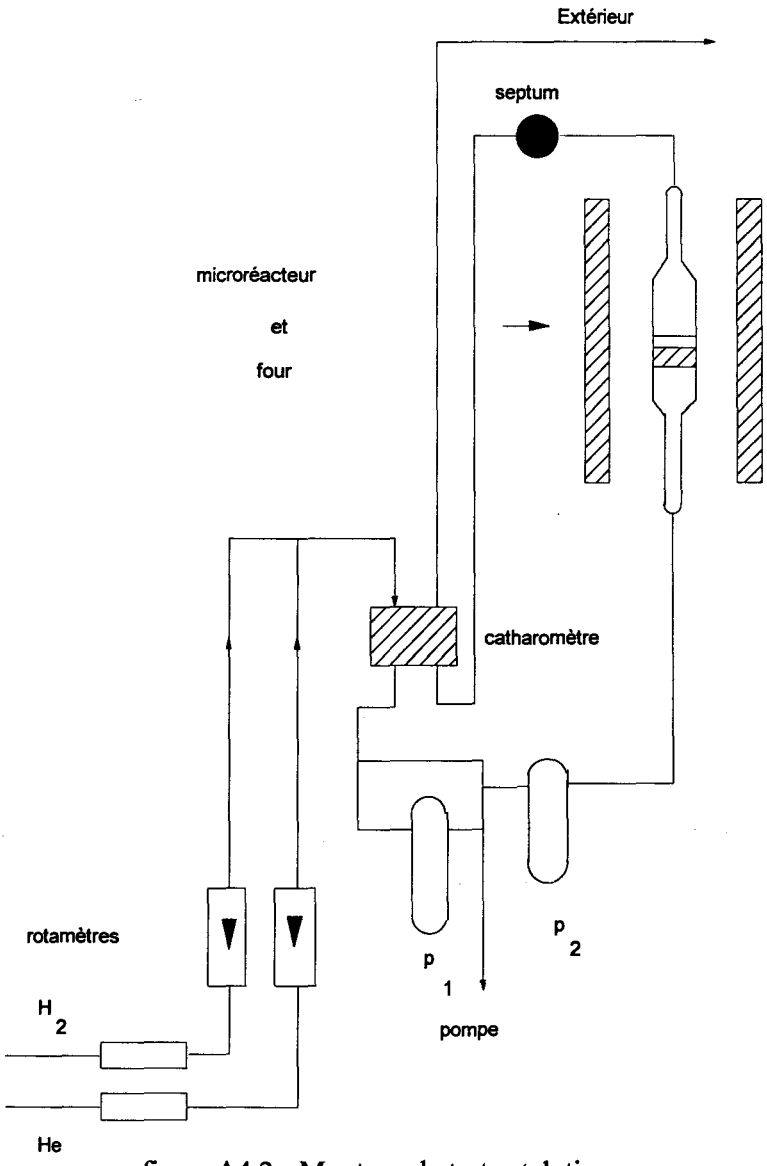
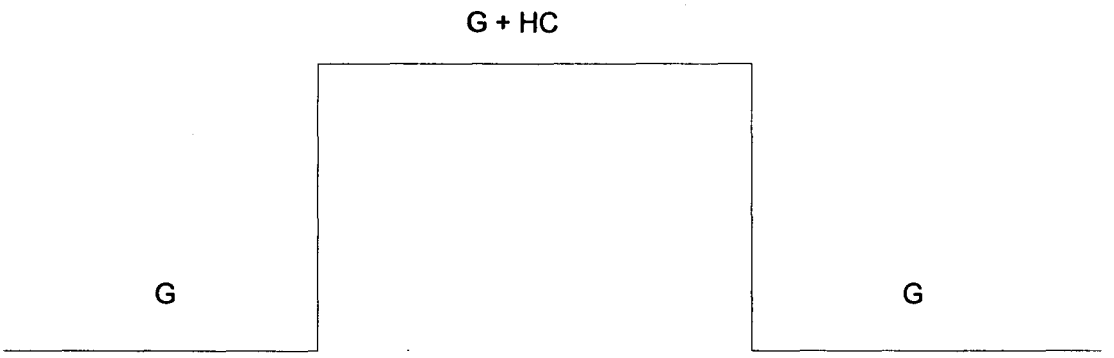


figure A4.2.- Montage du test catalytique.

UNIVERSITÉ DES SC. ET TECHN. BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE LILLE

Cette variation conduit à l'obtention au niveau de l'enregistreur d'un palier.



G = gaz vecteur (Hélium ou hydrogène)
HC = hydrocarbure.

La hauteur du palier est proportionnelle à la concentration, donc à la pression d'hydrocarbure. La surface est proportionnelle à la quantité d'hydrocarbure et la longueur inversement proportionnelle au débit de gaz vecteur.

Ce palier permet, non seulement le contrôle et la correction de la pression d'hydrocarbure, mais aussi la récupération correcte des produits.

Les pressions partielles d'hydrocarbure sont fixées à:

- 6-8 torrs: dans le dosage des réservoirs d'hydrogène sous hélium.
- 19-21 torrs: dans les tests catalytiques sous flux d'hydrogène.

Les produits formés au cours de la réaction catalytique sont récupérés à l'aide d'une seringue à gaz à partir d'un septum placé à la sortie du réacteur, ceci en vue d'une analyse chromatographique. Les produits sont analysés par chromatographie en phase gaz, la détection est l'ionisation de flamme (FID). La colonne capillaire est de type squalane 50m PLOT, de diamètre 32 mm. La température de la colonne est de 45°C, celle de l'injecteur est de 200°C, le gaz vecteur est l'hélium à une pression de 3 bars.