Étude physicochimique de phases phosphates de vanadium dopées par le cobalt et le fer

F Ben Abdelouahab^{1,2,3}, M Ziyad³, C Leclercq¹, JM Millet¹,
R Olier², JC Volta^{1*}

¹ Institut de recherches sur la catalyse, CNRS, 2, av A-Einstein, 69626 Villeurbanne, Cedex ; ² École centrale de Lyon, Laboratoire de physicochimie des interfaces, 36, av Guy-de-Collongue, BP 163, Écully, France ;

³ Université de Rabat, Laboratoire de catalyse et matériaux, av Ibn-Batouta, Rabat, Maroc

Résumé

La présente étude porte sur la localisation des dopants fer et cobalt ajoutés à faible teneur (rapport atomique fer ou cobalt / vanadium = 1, 2, 5%) dans les phases-références du système VPO connues pour effectuer l'oxydation ménagée du n-butane en anhydride maléique. L'utilisation de techniques telles que la diffraction des RX, la spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe , la spectroscopie Raman et l'analyse X associée à la microscopie électronique à transmission montrent que les deux éléments dopants se comportent différemment vis à vis du système VPO. Le fer pénètre en grande partie la structure de l'hémihydrate $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ et de $\delta\text{-VOPO}_4$. Il y a ségrégation partielle dans le cas de la phase $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ et presque totale pour $\gamma\text{-VOPO}_4$. Les deux environnements différents de Fe^{3+} observés pour l'hémihydrate en Mössbauer pourraient correspondre, l'un à une substitution de V^{4+} , l'autre à une ségrégation du fer sous forme de pyrophosphate. Le cobalt pénètre partiellement la structure de l'hémihydrate et de $\delta\text{-VOPO}_4$. Il y a ségrégation partielle dans le cas du $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ et presque totale pour $\gamma\text{-VOPO}_4$.

Summary

The present study concerns the localization of iron and cobalt used as dopants at low percentage (atomic ratio Fe or Co/V = 1, 2, 5%) in VPO-reference phases known to oxidize n-butane to maleic anhydride. The use of techniques, like X-rays diffraction, Mössbauer spectroscopy of ^{57}Fe , Raman spectroscopy, and X-Ray analysis associated with TEM, show that the two doping elements behave differently towards the VPO system. While Fe dopes most of the $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ hemihydrate and $\delta\text{-VOPO}_4$, it segregates partially in the case of the $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ phase and almost completely for $\gamma\text{-VOPO}_4$. The two different environments of Fe^{3+} , observed by Mössbauer

spectroscopy should respectively correspond to a substitution of V^{4+} and to a segregation as iron pyrophosphate. Co dopes partially the structure of the hemihydrate and δ -VOPO₄. It segregates partially in the case of (VO)₂P₂O₇ and almost completely for γ -VOPO₄.

keywords: vanadium phosphorus oxides, Raman, Mössbauer, XRD, TEM.

Introduction

Le système Phosphate de Vanadium est connu pour catalyser l'oxydation ménagée du n-butane en anhydride maléique (1). De nombreux travaux ont été consacrés à ce système catalytique tant pour ce qui concerne les études cinétiques que pour les études physicochimiques (2-4). Il en ressort que la phase pyrophosphate de vanadyle (VO)₂P₂O₇ est la phase catalytiquement active telle qu'elle a pu être identifiée par diffraction des Rayons X. Toutefois la nature exacte du ou des sites catalytiques reste un sujet de discussion pour de nombreuses équipes. Des progrès récents ont été réalisés par l'étude de la structure locale des matériaux avec l'apport croisé de techniques aussi diverses que la spectroscopie Raman (5) ou la Résonance Magnétique Nucléaire du phosphore 31 (6).

Le catalyseur VPO est traditionnellement obtenu après activation d'un précurseur, l'hémihydrate de vanadyle VO $\cdot$ 1/2PO₄·0,5 H₂O, le plus souvent directement sous atmosphère réactionnelle (1-3% nC₄/air) pendant des périodes relativement longues (1000 heures) au cours desquelles la composition, la température et le débit gazeux sont modifiés. Une étude menée en cellule Raman, avec analyse simultanée des performances catalytiques (in situ)(5) a permis de montrer que l'hémihydrate subit, dans les premiers temps de l'activation, une double transformation impliquant tout d'abord une déshydratation en phase pyrophosphate de vanadyle (VO)₂P₂O₇, et une réoxydation, vraisemblablement superficielle, des grains de solide en diverses phases VOPO₄ (α II, γ et δ), puis une réduction des phases VOPO₄ sur la matrice (VO)₂P₂O₇ avec prolongation du temps d'activation. Cette transformation progressive apparaît déterminante pour le contrôle final des performances catalytiques du matériau (VO)₂P₂O₇, dont l'activité serait dépendante de la dispersion et de la taille des centres V^{5+} présent à la surface du pyrophosphate de vanadyle.

Un des moyens permettant d'améliorer les rendements en anhydride maléique ou d'accélérer les processus de transformation du précurseur consiste à rajouter un élément dopant. De nombreux promoteurs ont été envisagés avec des motivations qui ne sont pas toujours bien claires (voir la Revue de G.J. Hutchings(7)). Toutefois les teneurs atomiques ajoutées sont relativement basses n'excédant que rarement 5%. Il est possible que l'agent dopant puisse, par son pouvoir oxydoréducteur, influencer sur les concentrations relatives des éléments du couple rédox V^{4+}/V^{5+} , et jouer

ainsi un rôle sur la répartition V^{4+}/V^{5+} superficielle, et du même coup sur les performances catalytiques. Aux faibles teneurs annoncées, on peut espérer par ailleurs pouvoir s'affranchir de la présence de phases phosphates de l'élément dopant qui pourraient jouer un rôle catalytique. Sur la base des travaux de la communauté scientifique et en s'appuyant sur les caractérisations physicochimiques effectuées sur les phases références VPO à l'Institut de Recherches sur la Catalyse et à l'Ecole Centrale de Lyon, nous avons cherché, dans un premier temps, à localiser l'élément dopant dans les différentes structures possibles du système VPO, de façon à comprendre ultérieurement son rôle sur l'évolution des matériaux au cours des processus d'activation des catalyseurs et sur leurs performances. Notre choix s'est porté sur les éléments Fe et Co, les potentiels standards d'oxydoréduction des couples Fe^{2+}/Fe^{3+} et Co^{2+}/Co^{3+} encadrant celui du couple V^{4+}/V^{5+} . Ces solides ont été examinés par des techniques permettant une approche des propriétés du volume telles que la diffraction des Rayons X (DRX), la spectroscopie Raman, la spectroscopie Mössbauer (^{57}Fe) et la microscopie électronique. Cette étude physicochimique fait l'objet de la présente publication.

Préparation des solides

La préparation du précurseur $VOHPO_4 \cdot 0,5 H_2O$ dopé (Fe ou Co) a été réalisée selon une méthode qui consiste à réduire V_2O_5 par l'isobutanol puis à incorporer ultérieurement l'acide orthophosphorique dans un rapport P/V égal à 1.1 (méthode EXXON (8)). Le dopage a été effectué en introduisant le promoteur solubilisé dans l'isobutanol sous forme de sel acétylacétionate, lors de la réduction du V_2O_5 . C'est dans ces conditions que l'on peut, a priori, avoir la meilleure dispersion possible de l'élément dopant dissout dans l'agent de réduction. L'ensemble est porté à reflux ($110^\circ C$) pendant 16 heures. Le solide obtenu est alors séparé par filtration, lavé à l'isobutanol, puis soumis à un lavage à l'eau bouillante (15 minutes) avant une dernière filtration.

Les phases-références susceptibles de contenir l'élément dopant Fe ou Co ont été obtenues à partir de l'hémihydrate par calcination à $870^\circ C$ sous azote pour la phase $(VO)_2P_2O_7$, par calcination à $700^\circ C$ sous air pour la phase γ - $VOPO_4$, par calcination sous air à $450^\circ C$ pour la phase δ - $VOPO_4$.

L'analyse chimique effectuée sur le vanadium et sur les éléments dopants met en évidence des rapports atomiques élément dopant/vanadium voisins des valeurs escomptées (1,06 et 1,02, 1,87 et 2,15, 5,13 et 5,20% pour Fe/V et Co/V, respectivement).

Résultats de l'étude physicochimique

Bien que l'étude complète ait porté sur les rapports de dopage par le fer et le cobalt de 1, 2 et 5%, seuls les résultats portant sur le dopage à 5% sont présentés dans ce mémoire.

Spectres DRX

Les spectres DRX des différents matériaux sont présentés dans la Figure 1. Cet examen a été fait en comparaison avec des travaux antérieurs sur des matériaux-références non-dopés (9).

Le dopage de l'hémihydrate (Figure 1a) ne se traduit par aucun déplacement des raies caractéristiques vers $2\theta = 15^\circ$ et 30° ((001) et (220), respectivement), mais s'accompagne d'un faible changement de leurs intensités relatives dans le cas du dopage par le cobalt et d'une plus forte perturbation dans le cas du dopage par le fer avec une raie (001) plus large par rapport à la raie (220) plus fine. Ceci est l'indice d'une modification importante de la morphologie de l'hémihydrate dopé au fer, les cristallites de $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ présentant une faible dimension dans la direction 10011 correspondant au plan basal du cristal. Le dopage du pyrophosphate $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ n'entraîne aucune modification des spectres, excepté dans le cas du fer (Figure 1b). Les raies nouvelles observées, dans ce dernier cas, sont l'indice de l'existence d'une nouvelle structure, qui n'a pas pu être identifiée, pour l'instant, et que l'on peut raisonnablement attribuer à un système mixte de phosphate de fer et vanadium. Aucune modification n'est observée dans le cas des phases dopées $\gamma\text{-VOPO}_4$ (Figure 1c) et $\delta\text{-VOPO}_4$ (Figure 1d), si ce n'est l'intensité relative de la raie observée vers $2\theta = 22,7^\circ$.

Spectroscopie Mössbauer

La spectroscopie Mössbauer de l'élément ^{57}Fe est une technique très utile pour obtenir des renseignements sur l'état d'oxydation du fer et sur son environnement. La Figure 2 présente les spectres Mössbauer obtenus à 25°C pour le dopage par le fer ($\text{Fe}/\text{V} = 5\%$) de l'hémihydrate (Figure 2a), du pyrophosphate (Figure 2b) et de la phase $\gamma\text{-VOPO}_4$ (Figure 2c). Les paramètres Mössbauer calculés à partir de l'enregistrement de ces spectres sont présentés dans le Tableau 1. Dans tous les cas, seule la présence de Fe^{3+} a été détectée avec, approximativement, le même déplacement isomérique δ de $0,38\text{-}0,45 \text{ mm.s}^{-1}$. Ceci montre que le degré d'oxydation +3 du fer a été conservé depuis le stade de la préparation (acétyl acétonate de fer). Deux environnements de Fe^{3+} sont observés pour l'hémihydrate dopé, caractérisés par des épaulements quadrupolaires très différents de $0,53$ et $0,93 \text{ mm.s}^{-1}$. Ces deux valeurs sont en faveur d'une coordination octaédrique de Fe^{3+} .

Dans le cas de $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ dopé, on trouve le même déplacement isomérique δ du fer comparativement à l'hémihydrate, avec une largeur de raie W plus élevée ($0,66$ au lieu de $0,44\text{-}0,42 \text{ mm.s}^{-1}$), indice d'une plus grande désorganisation de l'environnement du fer dans le solide. La valeur très élevée de l'écartement quadrupolaire Δ ($1,25 \text{ mm.s}^{-1}$) montre que les ions Fe^{3+} sont dans un environnement fortement distordu qui pourrait correspondre à une espèce superficielle.

Le cas de la phase $\gamma\text{-VOPO}_4$ dopée est original. En effet, le déplacement isomérique δ ($0,38 \text{ mm.s}^{-1}$) est différent des deux autres phases

Figure 1 : Etude de Diffraction des RX des phases dopées
a: $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$; b: $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$; c: $\gamma\text{-VOPO}_4$; d: $\delta\text{-VOPO}_4$

Figure 2 : Etude de spectroscopie Mössbauer des phases dopées par le fer (Fe/V = 5%)
a: VOHPO₄, 0.5 H₂O; b : (VO)₂P₂O₇; c : γ-VOPO₄

précédemment observées. On peut penser que, dans ce cas, le fer Fe^{3+} se retrouve totalement sous forme d'une phase phosphate de fer et qu'il ne pénètre pas la structure de $\gamma\text{-VOPO}_4$. La valeur du déplacement isomérique observé, dans ce cas, est d'ailleurs très proche de la valeur type établie par Menil pour les phosphates qui est de 0.37 mm.s^{-1} (10).

Tableau 1: Résultats de l'étude Mössbauer du ^{57}Fe .
 δ : déplacement isomérique; W: largeur de raie; Δ : écartement quadrupolaire

Composé	site	δ	W (mm.s^{-1})	Δ	Intensité relative (%)
hémihydrate	Fe^{3+}	0,45	0,44	0,53	71
	Fe^{3+}	0,45	0,42	0,93	29
$(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$	Fe^{3+}	0,44	0,66	1,25	100
γVOPO_4	Fe^{3+}	0,38	0,54	0,75	100

Spectroscopie Raman

L'étude de spectroscopie Raman des solides n'a pu être effectuée sur les phases VOHPO_4 , $0.5 \text{ H}_2\text{O}$ par suite de problèmes liés à la fluorescence des matériaux. La Figure 3 montre les spectres Raman des phases $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\gamma\text{-VOPO}_4$ et $\delta\text{-VOPO}_4$ dopées. Aucune modification d'importance n'est observée sur les spectres des phases γ - et $\delta\text{-VOPO}_4$ avec le dopage. On observe une évolution de la forme des bandes observées vers 930 cm^{-1} pour les phases $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ et attribuées aux liaisons P-O-P du groupement P_2O_7 , effet plus marqué dans le cas du dopage par le fer. Par ailleurs, dans ce cas, de nouvelles bandes apparaissent entre 1000 et 1100 cm^{-1} , ce qui conduit à penser à la présence d'une nouvelle phase. Cette observation est à rapprocher des conclusions de l'étude RX sur ce même matériau lesquelles conduisent à penser à la présence d'un système mixte de pyrophosphate de fer et vanadium.

Microscopie électronique

L'étude de microscopie électronique avait un double but :

- i) étudier la dispersion de l'élément dopant au sein des phases VPO références.
- ii) étudier les modifications apportées à la morphologie des grains des matériaux par la présence du dopant.

L'observation des échantillons dans un microscope électronique à transmission (JEM 2010) équipé d'un système d'analyse X a permis de répondre à ces deux questions.

Figure 3 : Etude de spectroscopie Raman des phases dopées

Intensité de diffusion Raman en fonction du nombre d'ondes

a : $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$; b : $\gamma\text{-VOPO}_4$; c : $\delta\text{-VOPO}_4$

Figure 4 : Etude X-Ray analysis/TEM des phases dopées
 Pourcentage atomique (Co/V ou Fe/V) exprimé en fonction du
 nombre de comptage
 a: VOHPO_4 , 0,5 H_2O ; b: $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$; c: $\gamma\text{-VOPO}_4$; d: $\delta\text{-VOPO}_4$

Sur la Figure 4 sont portés les rapports Co/V et Fe/V mesurés sur des comptages EDX sur des grains (avec des tailles de sonde de l'ordre de 25 nm de diamètre) ou des collections de grains pour un certain nombre de comptages.

Dans le cas de l'hémihydrate $\text{VOHPO}_4, 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ le rapport moyen dopant /V est de 4,7% dans le cas du dopage par le fer, soit proche de la valeur de dopage théorique (5%). Ceci montre que le fer se trouve régulièrement distribué dans le matériau. Ce rapport n'est plus que de 2,1% dans le cas du dopage par le cobalt avec de nombreuses valeurs beaucoup plus élevées, correspondant vraisemblablement à un phosphate de cobalt. Ceci montre que tout le cobalt ne rentre pas dans le matériau.

Il est difficile d'arriver à une conclusion claire dans le cas du comptage de $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ dopé par le fer et par le cobalt. Néanmoins, il semble que, dans les deux cas, le dopant se retrouve en très faible quantité dans le pyrophosphate de vanadyle (<2%) et pour la plupart du temps subit une ségrégation (>5%). On peut penser que cela est la conséquence du traitement élevé de calcination des matériaux (870°C).

Des conclusions similaires peuvent être tirées dans le cas du dopage de la phase $\gamma\text{-VOPO}_4$ (dopage < 1% et forte ségrégation > 5%)(calcination à 700°C).

Le cas de $\delta\text{-VOPO}_4$ paraît être différent suivant les deux dopants: s'il se situe autour de 5% pour le fer en accord avec un dopage homogène de la masse, il est inférieur à 5% (2,8%) dans le cas du dopage par le cobalt et met en évidence dans ce dernier cas une forte ségrégation (> 5%). Il est à noter que cette phase est obtenue par une calcination à température relativement faible (450°C).

Il importe de préciser que l'examen de microscopie électronique donne lieu à une analyse massique des matériaux qui intègre à la fois le volume et la surface.

L'étude TEM montre une forte différence morphologique des grains de matériaux d'un dopant à l'autre (Figure 5) : le cobalt paraît entraîner un effet de diminution de taille des grains des solides tant pour la phase $\text{VOHPO}_4, 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ que pour la phase $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Discussion

Le fer paraît pénétrer de manière homogène la structure de l'hémihydrate de vanadyle $\text{VOHPO}_4, 0,5 \text{ H}_2\text{O}$. Ce dopage entraîne une modification morphologique du matériau avec des cristallites peu développées dans la direction 10011. Le dopage s'effectue sous forme d'ions Fe^{3+} en coordination octaédrique. Deux environnements Fe^{3+} différents ont été mis en évidence par spectroscopie Mössbauer. On peut penser que le premier environnement (poids relatif 71%) puisse correspondre à une substitution dans le volume de V^{4+} par Fe^{3+} , ce qui serait en accord avec la conservation de la coordination octaédrique telle qu'elle est observée dans

Hémihydrate dopé Fe ($\text{Fe/V} = 5\%$)

Hémihydrate dopé Co ($\text{Co/V} = 5\%$)

Pyrophosphate dopé Fe ($\text{Fe/V} = 5\%$)

Pyrophosphate dopé Co ($\text{Co/V} = 5\%$)

Figure 5 : Etude TEM des phases dopées

l'hémihydrate. Le deuxième environnement de Fe^{3+} (poids relatif 29%) correspondrait à un phosphate de fer, en quantité très faible (<10% en masse), de ce fait indétectable par analyse radiocristallographique. Cette hypothèse semble plausible comme le montre l'évolution de ce matériau après calcination vers les phases $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ et VOPO_4 dopées.

Le pyrophosphate de vanadyle $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ dopé par le fer ne présente qu'un environnement de Fe^{3+} octaédrique fortement distordu tel que le montre la valeur élevée de l'écartement quadripolaire. On peut penser que la calcination, à haute température (850°C) de l'hémihydrate dopé correspondant donne lieu à une réaction solide-solide entre les deux structures qui lui sont associées: la structure $\text{V}(\text{Fe})\text{OHPO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ pour laquelle Fe^{3+} est substitué à V^{4+} et la structure du phosphate de fer excédentaire. Cette hypothèse est en accord avec l'analyse radiocristallographique et Raman de ce matériau.

Le fer se comporte différemment vis à vis des phases γ - et δ - VOPO_4 . Alors qu'il se trouve réparti uniformément à la teneur de 5% escomptée dans le cas de δ - VOPO_4 , on observe une distribution très hétérogène dans le cas de γ - VOPO_4 . L'identité des spectres DRX et Raman, avec ceux des phases-références est, dans les deux cas, l'indice d'une conservation de la structure. La seule explication plausible à la différence des résultats entre ces deux structures est d'envisager, pour δ - VOPO_4 , une substitution de V^{5+} par Fe^{3+} dans δ - VOPO_4 , compatible avec l'absence de modification de structure à longue distance, ou une répartition homogène de Fe^{3+} en surface de δ - VOPO_4 . Dans le cas de γ - VOPO_4 , l'élément dopant serait en totalité sous forme de phosphate de fer. L'examen de ces deux matériaux par XPS (analyse de surface) et par conductivité électrique (analyse de volume) devrait permettre de discriminer entre ces deux hypothèses.

A la différence du fer, la totalité du cobalt ne pénètre pas la structure de l'hémihydrate. Il est vraisemblable qu'une partie de celui-ci se trouve en surface, alors que le reste entrerait en substitution dans la structure du matériau, de sorte qu'aucune modification structurale n'est alors observée.

Le pyrophosphate de vanadyle $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ dopé par le cobalt montre la présence du dopant sous deux formes: à faible teneur, sans doute en substitution dans la matrice pyrophosphate, à plus forte teneur, sans doute sous forme de pyrophosphate de cobalt. A la différence du dopage par le fer, le dopage par le cobalt entraîne une diminution importante de la taille des grains des matériaux permettant de comprendre pourquoi il est impossible de détecter, à cette faible teneur de dopage une quelconque phase pyrophosphate de cobalt par l'analyse radiocristallographique.

Le cobalt semble peu (ou même ne pas) pénétrer la structure des phases γ -et δ - VOPO_4 comme le montre l'étude RX, Raman et TEM-EDX.

Conclusion

L'étude ici décrite a montré que les dopants étudiés ont des comportements très différents vis à vis du système VPO ce qui devrait se traduire par un comportement catalytique différent (11). Alors que le fer semble pénétrer la matrice du précurseur $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ et de la phase $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$, ceci paraît plus difficile dans le cas du cobalt.. Le fer entraîne une modification structurale de ces matériaux qui n'est pas observée dans le cas du cobalt. Le cas des deux phases γ -et δ - VOPO_4 est différent : alors que le fer semble rentrer en substitution de V^{5+} dans δ - VOPO_4 mais pas dans γ - VOPO_4 , le cobalt ne rentre ni dans la matrice δ -, ni dans γ - VOPO_4 .

La taille voisine des rayons ioniques considérés, V^{4+} (0.063 nm), V^{5+} (0.059 nm), Fe^{3+} (0.064 nm) et Co^{3+} (0.063 nm) rend possible les substitutions proposées.

Les conclusions auxquelles nous aboutissons devront être confirmées par des études XPS et de Conductivité Electrique qui nous permettront d'obtenir des informations complémentaires sur les caractéristiques physicochimiques de la surface et du volume.

Bibliographie

- (1) G. Centi, Catal. Today, 16, 5, (1993).
- (2) B.K. Hodnett, Catal. Today, 1, 477, (1987).
- (3) G. Centi, F. Trifiro, J.R. Ebner, V.M. Franchetti, Chem. Rev., 88, 55, (1988).
- (4) Y. Zhang-Lin, M. Forissier, R.P. Sneed, J.C. Védrine and J.C. Volta J. Catal., 145, 256, (1994).
- (5) G.J. Hutchings, A. Desmartin-Chomel, R. Olier and J.C. Volta Nature, 368, 41, (1994).
- (6) M.T. Sananés, A. Tuel and J.C. Volta, J. Catal., 145, 251, (1994).
- (7) G.J. Hutchings, Appl. Catal., 72(1), 1, (1991).
- (8) J.W. Johnson, D.C. Johnston, A.J. Jacobson, and J.F. Brady, J. Am. Chem. Soc., 106, 8123, (1984).
- (9) F. Ben Abdelouahab, R. Olier, N. Guilhaume, F. Lefebvre and J.C. Volta, J. Catal., 134, 151, (1992).
- (10) F. Menil, J. Phys. Chem., 46, 763, (1985).
- (11) F. Ben Abdelouahab, M. Ziyad, R. Olier and J.C. Volta, J. Catal. soumis.