

N° d'ordre 4295

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIE DE LILLE

Pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN CHIMIE

Spécialité : Sciences de la matière, du rayonnement et de l'environnement

Par

Sylvanie DEBEUSSCHER

« STOCKAGE ET CARACTERISATION DE L'HYDROGENE DANS LES OXYDES
MIXTES A BASE DE CERIUM –NICKEL ET ZIRCONIUM OU ALUMINIUM »

Soutenue le 2 décembre 2008 devant la commission d'examen

Membres du Jury :

H. JOBIC

Rapporteur et Président du jury

A. ROUGIER

Rapporteur

C. LAMONIER

Examineur

L. DUHAMEL

Examineur

Ce travail a été effectué à l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide, UMR 8181, de l'Université des Sciences et Techniques de Lille. Je tiens en particulier à remercier le professeur et directeur M. Edmond Payen pour m'avoir permis de réaliser ce travail et d'avoir mis à ma disposition les ressources nécessaires.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Mme Louise Duhamel, chargée de recherche CNRS, d'avoir dirigé ce travail. Je la remercie sincèrement pour les conseils avisés et les critiques judicieuses qu'elle m'a prodiguées au cours de ce travail ainsi que le soutien moral qu'elle m'a apporté.

Je remercie sincèrement M. le professeur Franck Dumeignil pour son aide et ses conseils, particulièrement lors de mon séjour au Japon dans le laboratoire ISHIHARA.

Je tiens à exprimer ma gratitude à M. Hervé Jobic, Directeur de recherche, pour sa disponibilité, ses conseils et son aide pour la réalisation des expériences INS réalisées à l'Institut Laue Langevin. Je lui suis aussi reconnaissante d'avoir examiné mon travail et d'avoir présidé le jury.

Je tiens à remercier Mme Aline Rougier, directeur de recherche CNRS, pour avoir pris le temps de lire attentivement et de juger mon manuscrit. Je lui suis particulièrement reconnaissante des conseils dont elle m'a fait part.

Mme Carole Lamonier, professeur d'université, a accepté d'examiner ce travail et de participer au jury. Je tiens à l'en remercier sincèrement.

Je souhaite remercier tout particulièrement M. Michel Clement pour la réalisation des cellules INS sans lesquelles les expériences n'auraient pas pu être menées à bien dans les délais. Je le remercie également pour sa gentillesse et sa disponibilité.

Les expériences de microporosités ont été réalisées à l'école Centrale de Lille par M. Raféh Bechara. Je tiens à le remercier pour ces expériences et pour la disponibilité dont il a fait preuve.

Les expériences de thermogravimétrie et de thermoréduction ont été réalisées par M. Olivier Gardoll. Je le remercie pour sa disponibilité et sa gentillesse en particulier pour les « expériences de dernières minutes ». Je tiens également à remercier M. Daniel Clayes et M. Arnaud Troupin pour leur assistance technique.

J'associe à ces remerciements tous les membres du laboratoire, qui de part leur aide morale et leur bonne humeur communautaire ont rendu mon travail très agréable. Je leur exprime toute mon amitié.

Plan

PLAN	4
INTRODUCTION GENERALE	9
CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	11
<i>A Généralité</i>	<i>11</i>
1 Energie et Environnement	11
2 Hydrogène et énergie	14
a) Hydrogène.....	14
b) Utilisation de l'hydrogène	15
3 Stockage de l'hydrogène	16
a) Stockage gazeux	16
b) Stockage liquide	17
c) Stockage solide	18
<i>B Solide et hydrogène</i>	<i>19</i>
1 Mobilité de l'hydrogène	19
2 Capacité de stockage	19
3 Texture et hydrogène.....	23
4 Adsorption et désorption de l'hydrogène	26
<i>C Les oxydes</i>	<i>27</i>
1 Interaction entre les oxydes et l'hydrogène.....	27
2 Dissociation de l'hydrogène	27
3 Migration de l'hydrogène.....	29
4 Lacune anionique	30
5 Influence des interactions entre les cations	32
6 Les oxydes mixtes à bases de cérium-nickel.....	34
CHAPITRE 2 : CARACTERISATION DES SOLIDES	41
1 Présentation et préparation des solides.....	42
2 Analyses élémentaires et surfaces spécifiques	42
PARTIE A : PRECURSEURS (ETAT SECHE) ET OXYDES (ETAT CALCINE)	45
<i>A.1 Texture des solides</i>	<i>45</i>
1 Généralités.....	46
2 Aires spécifiques	47

3 Les solides binaires	48
a) Présentation des courbes isothermes et de la répartition des pores.....	48
b) Influence de la quantité de nickel	53
4 Les solides ternaires	56
a) Présentation des courbes isothermes et de la répartition des pores.....	56
b) Influence de l'ajout du zirconium et de l'aluminium	57
5 Bilan de la répartition poreuse.....	61
6 Conclusion.....	65
<i>A.2 Diffraction de Rayons X.....</i>	<i>67</i>
1 Conditions expérimentales	67
2 Solides séchés.....	67
a) Solides binaires séchés.....	67
b) Solides ternaires séchés	69
c) Analyse des positions des raies de CeO ₂	70
3 Les oxydes calcinés	71
a) Oxydes mixtes calcinés.....	71
b) Analyse des positions des raies de CeO ₂	72
c) Analyse des positions des raies de NiO	74
4 Influence de la calcination.....	74
5 Détermination de la taille des cristallites par l'équation de Scherrer.....	78
6 Discussion	79
PARTIE B : ETAT PARTIELLEMENT REDUIT	81
<i>A Thermogravimétrie sous H₂.....</i>	<i>81</i>
1 Montage et principe.....	81
2 les solides mixtes binaires à l'état séché	82
a) Présentation de la perte de masse.....	82
b) Influence de la quantité de nickel	83
c) Vitesse de perte de masse.....	85
3 les solides mixtes ternaires	87
a) Présentation de la perte de masse.....	87
b) Vitesse de perte de masse	89
4 Solides calcinés	90
5 Conclusion.....	93
<i>B Réduction en température programmée</i>	<i>95</i>
1 Montage et principe.....	95

2 Les solides binaires séchés	96
a) Présentation de la consommation d'H ₂	96
b) Influence de la quantité de nickel	97
3 Les solides mixtes ternaires séchés	100
a) Présentation de la consommation de H ₂	100
4 Les solides mixtes calcinés.....	103
5 Conclusion.....	105
<i>C Porosité de CeNi₁O_y (s) traité sous H₂</i>	<i>106</i>
1 Présentation des courbes isothermes et de la répartition poreuse.....	106
2 Bilan porosité	108
<i>D Discussion</i>	<i>110</i>
CHAPITRE 3 : RESERVOIR D'HYDROGENE	113
<i>A Adsorption et désorption d'hydrogène</i>	<i>114</i>
1) Montage et principe	114
<i>A.1 Adsorption de l'hydrogène</i>	<i>116</i>
1 Oxyde mixte binaire	116
a) CeNi ₁ O _y calciné	116
2 Oxyde mixte ternaire	117
a) CeNi ₁ Al _{0,5} O _y séché.....	117
b) CeNi ₁ Al _{0,5} O _y calciné.....	118
c) CeNi ₁ Zr _{0,45} O _y calciné.....	119
3 Résultats	120
<i>A.2 Thermo-désorption de l'hydrogène</i>	<i>121</i>
1 Présentation des expériences	121
2 Analyse de la désorption d'hydrogène	124
3 Conclusion.....	125
<i>B Dosage chimique de l'hydrogène</i>	<i>127</i>
1 Principe.....	127
2 Oxyde simple.....	128
3 Solides Binaires.....	129
a) Influence de la teneur en nickel	129
b) CeNi ₁ O _y séché	130
c) Influence de la calcination	131
4 Les oxydes mixtes ternaires	132

a) Influence de l'ajout de d'aluminium.....	132
b) Influence de l'ajout de zirconium.....	134
5 Influence du temps de pré-traitement.....	136
6 Correspondance entre la surface et le stockage de l'hydrogène.....	139
a) Influence de l'aire spécifique.....	139
b) Influence de la porosité.....	140
i) Pore commun.....	140
ii) Porosité totale.....	141
<i>C Discussion.....</i>	<i>145</i>
<i>D Conclusion.....</i>	<i>148</i>

CHAPITRE 4: NATURE DES ESPECES HYDROGENES..... 151

<i>A Diffusion de neutrons (Inelastic Neutrons Scattering INS).....</i>	<i>152</i>
1 Mode opératoire.....	152
2 Traitement des échantillons.....	153
<i>B Caractérisation des espèces hydrogène contenues dans le solide.....</i>	<i>154</i>
1 CeNi ₁ O _y (c) pompé à 200°C.....	155
2 CeNi ₁ Al _{0,5} O _y (c) pompé à 200°C.....	155
3 CeNi ₁ Zr _{0,5} O _y pompé à 200°C.....	156
4 Comparaison des solides CeNi ₁ O _y (c) II et CeNi ₁ M _{0,5} O _y (c) II pompés.....	157
<i>C Caractérisation des espèces hydrogène contenues dans le solide à l'état partiellement réduit.....</i>	<i>159</i>
1 CeNi ₁ O _y (c) II traité sous flux de H ₂	159
a) CeNi ₁ O _y (c) II traité sous flux de H ₂ à 250°C pendant 10h.....	159
b) Réactivité sous O ₂	160
c) Comparaison.....	161
2 CeNi ₁ Zr _{0,5} O _y (c) II traité sous flux de H ₂	163
a) CeNi ₁ Zr _{0,5} O _y (c) II traité sous flux d'hydrogène à 250°C.....	163
b) Réactivité avec O ₂	164
3 CeNi ₁ Al _{0,5} O _y (c) II traité.....	166
a) CeNi ₁ Al _{0,5} O _y traité sous flux de H ₂ à 100°C pendant 10h.....	166
b) CeNi ₁ Al _{0,5} O _y (c) II traité sous flux de H ₂ à 150°C pendant 10h.....	167
c) CeNi ₁ Al _{0,5} O _y (c) II traité sous flux de H ₂ à 250°C pendant 10h.....	169
d) CeNi ₁ Al _{0,5} O _y (c) II traité sous flux de H ₂ à 250°C pendant 10h puis purgé à 200°C sous He pendant 2 heures.....	170

d) CeNi ₁ Al _{0,5} O _y (c) II traité sous flux de H ₂ à 250°C puis oxydé sous air	172
e) CeNi ₁ Al _{0,5} O _y (c) II traité sous H ₂ à 250°C puis traité sous isoprène.....	173
4 Comparaison.....	175
a) Influence de Al et Zr	175
b) Evolution suivant la température de traitement	178
c) Etudes sur la mobilité et la réactivité des espèces hydrogène.....	182
<i>C Diffusion inélastique de neutrons du dihydrogène</i>	<i>185</i>
<i>D Conclusion.....</i>	<i>187</i>
DISCUSSION GENERALE	189
CONCLUSION	198
1 Principe d'étalonnage du signal SM.....	200
BIBLIOGRAPHIE	203

Introduction générale

Le développement industriel et son impact sur l'environnement sont connus et ils sont au coeur d'un débat de société mondial. L'augmentation de la population qui aspire au train de vie occidentale génère une augmentation des besoins énergétiques mondiaux et parallèlement, en l'état actuel, la pollution. Afin de trouver des solutions à ce problème, des programmes internationaux ont été mis en place pour favoriser l'émergence de nouvelles sources d'énergie renouvelables comme la géothermie, l'énergie solaire ou éolienne, les biocarburants. Un des vecteurs d'énergie envisagé est l'hydrogène. La pile à combustible, qui utilise l'hydrogène comme carburant et rejette de l'eau, peut permettre de générer de l'hydrogène par des unités stationnaires ou mobiles. Dans le cas des transports, le problème principal est le stockage de l'hydrogène. Mais les propriétés de diffusions de l'hydrogène dans les électrodes restent un élément important pour le développement des piles à combustibles.

Les composés intermétalliques de type TRNi₅ (TR Terre rare) sont connus depuis longtemps pour leur aptitude à pouvoir stocker de l'hydrogène. Des études menées au laboratoire sur des solides de types TR-Ni-O ont permis de montrer que ces solides sont capables de stocker des quantités d'hydrogène équivalentes.[1]

La capacité des oxydes mixtes de type CeNi_xM_zO_y (Ni/Ce = x et M = Al ou Zr) à stocker de l'H₂ a été étudiée en fonction de la teneur en nickel et du métal. La quantité d'hydrogène stockée dans ces composés a été mesurée en utilisant le dosage chimique, plus précisément par l'hydrogénation d'un diène en absence d'hydrogène gazeux. Un mécanisme de stockage de l'hydrogène a été proposé, celui-ci met en jeu des sites actifs composés de cations, de lacunes anioniques, d'espèces O²⁻ du solide autorisant l'insertion d'espèces d'hydrogène i) de type hydrure (H⁻) et ii) sous forme de proton donnant des groupements hydroxyles (OH). Cependant, la nature exacte de l'hydrogène, sa localisation dans le solide restent sujetes à controverses et parmi ses propriétés de diffusion, la possibilité d'une désorption directe n'a pas été étudiée.

Au cours du présent travail et dans l'objectif de répondre aux questions ci-dessus, dans ce travail, des solides de type $CeNi_xM_{0,5}O_y$ avec $0,5 \leq x \leq 5$ et $M = Al$ ou Zr ont été étudiés, à l'état précurseur (séché) et à l'état oxyde (calciné).

Le premier chapitre correspond à une étude bibliographique. Après un rapide bilan des techniques de stockage de l'hydrogène, l'état de l'art est focalisé sur l'interaction de l'hydrogène avec les solides, plus précisément avec les oxydes métalliques et, en particulier les oxydes mixtes à base de cérium-nickel.

Il a été montré que la capacité à stocker l'hydrogène pour les solides de type $CeNi_xM_{0,5}O_y$ dépend de nombreux facteurs, en particulier de leur structure. Dans le second chapitre, différentes techniques physico-chimiques sont utilisées afin de caractériser les solides. Dans un premier temps les solides sont caractérisés à l'état précurseur et à l'état calciné. La porosité des solides est alors étudiée ainsi que leur structure cristalline (DRX). Puis, ces solides sont étudiés sous flux d'hydrogène par thermogravimétrie (ATG), et réduction en température programmée (TPR). Enfin, il a été effectué pour un solide une étude de l'influence du traitement sous hydrogène sur la porosité.

Dans le troisième chapitre, la consommation d'hydrogène et la désorption directe d'hydrogène sont analysées par spectrométrie de masse et chromatographie en phase gazeuse. Dans la suite du chapitre, la quantité d'hydrogène stockée par les solides est mesurée par dosage chimique. Les paramètres étudiés sont la composition des solides, l'effet de la calcination, la température et le temps de prétraitement sous H_2 .

Dans le quatrième chapitre, la diffusion de neutrons est utilisée pour déterminer la nature exacte des espèces hydrogène contenues dans les solides après le traitement sous H_2 en température. De plus, différentes expériences sont menées afin d'étudier la mobilité et la réactivité de ces espèces hydrogène.

Chapitre 1 : Etude bibliographique

A Généralité

1 Energie et Environnement

Depuis plusieurs années les problèmes de pollution liés aux développements industriels et leur impact sur l'environnement sont au cœur d'un débat de société [2]. Déjà, après la crise pétrolière de 70, de nombreux programmes internationaux ont favorisé l'émergence de nouvelles sources d'énergie renouvelables comme la géothermie, l'énergie solaire ou éolienne, et les biocarburants pour réduire la dépendance énergétique et l'impact environnemental.

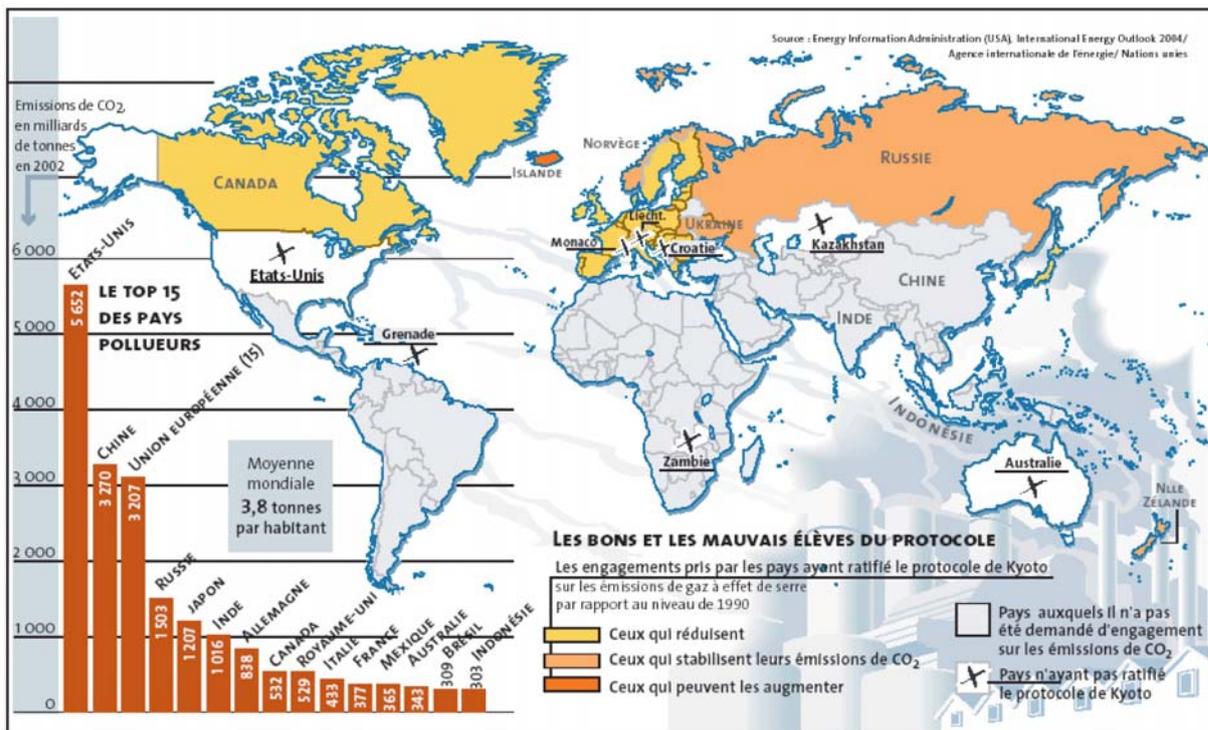


Figure 1 : Classement des plus grands pays émetteurs de CO₂ et des pays ayant ratifié le protocole de Kyoto

Le protocole de Kyoto, entré en vigueur en février 2005, encourage la réduction des gaz à effet de serre jusqu'au niveau observé en 1990 pour les pays signataires (Figure 1) [3]. Ce protocole reconnaît l'influence de l'activité humaine dans la production de gaz à effet de serre et demande une réduction effective de ses émissions. Pourtant ce protocole,

même s'il permet de soulever efficacement le problème et de quantifier les efforts nécessaires, n'a pas été ratifié par les USA et ne concerne pas les pays émergents comme la Chine et l'Inde qui sont cependant de gros pollueurs. Plus récemment, le film « An inconvenient truth » présenté par M. Al Gore avec la collaboration du GIEC, a popularisé la correspondance entre les émissions de gaz à effet de serre dues à l'ère industrielle et le dérèglement climatique, dont la partie visible est le réchauffement global de la planète mais qui peut être aussi à l'origine de mouvements migratoires et de tensions politiques pour le contrôle de matières premières. Et il milite pour un changement technologique majeur qui permettrait de préserver le niveau de vie.

Les différentes projections montrent que les réserves d'énergies primaires telles que le pétrole, le gaz et le charbon sont limitées à une exploitation dans le temps. Les réserves de pétrole ont été évaluées en 2000 à 40 ans de consommation mondiale, étant entendu que cette estimation ne tient pas compte des demandes chinoise et indienne en matière d'énergie (Tableau 1).

Tableau 1: Réserves mondiales connues [3], consommations d'énergies primaires annuelles [3], et évaluation de la durée restante avec le rapport réserve/consommation annuelle [3, 4].

Type de combustible	Réserve mondiale en 2001 (Gtep)	Consommation annuelle en 2000	R/C (années)	
			[4]	[5]
Pétrole	142	3,47	40,6	41,0
Gaz naturel	148	2,01	60,7	67,1
Charbon	520	2,34	204	192
Nucléaire	-	0,69	-	-

(Gtep : Giga tonne equivalent pétrole)

D'autres sources d'énergies, qui ont l'avantage d'être renouvelables, seront utilisées dans le futur, elles permettent de réduire notre dépendance énergétique. En 2002, l'Europe produisait 11,3% de son énergie grâce aux différentes sources d'énergie renouvelables [6] comprenant :

- La biomasse (définition selon l'Ademe): fraction biodégradable des produits, déchets et résidus de l'agriculture, de la sylviculture, de leurs industries connexes et des déchets industriels et municipaux. Tous les matériaux organiques naturels (agriculture, forêt, algues...) peuvent être utilisés énergétiquement par combustion, gazéification, fermentation alcoolique ou production de biogaz. C'est une source attractive puisque sa conversion donne lieu à une émission de CO₂ équivalente à celle nécessaire à sa régénération. L'écobilan est théoriquement nul. Il est important de noter que le bioéthanol actuellement utilisé est sujet à controverse puisque sa culture entre en compétition avec les cultures vivrières et entraîne de ce fait une tension du marché (en particulier du maïs et du sucre). Afin de remédier à ceci, il est envisagé d'utiliser des déchets organiques [7]
- L'énergie solaire, d'origine thermique ou photovoltaïque. Celle-ci reste trop peu exploitée, mais sa contribution pourrait atteindre 3,6% des besoins énergétiques mondiaux selon Lin et coll. [8].
- La géothermie: cette ressource est mise à profit en Islande depuis plusieurs dizaines d'années en utilisant les sources d'eau chaude de ce pays [9].
- L'énergie éolienne est l'énergie du vent. En France, le potentiel éolien est très important (le 2^e d'Europe) mais reste très peu utilisé [10]
- L'énergie hydraulique est utilisée grâce aux des barrages et sert principalement à la production d'électricité. En 1961, l'hydraulique, donc le renouvelable, représentait 51% de la production d'électricité en France [11]

Malgré la multiplication des sources d'énergies renouvelables, la raréfaction du pétrole risque de pénaliser certains domaines de l'économie. Les secteurs économiques qui seront les plus touchés sont le tertiaire et les transports. L'hydrogène est souvent cité comme vecteur d'énergie du futur. En effet, il s'agit d'un combustible « propre » dont la combustion ne génère que de la vapeur d'eau, mais il n'est pas présent à l'état naturel sur terre. Il ne s'agit donc pas d'une source d'énergie primaire. La fabrication de l'hydrogène peut être réalisée par exemple par électrolyse de l'eau ou par craquage d'hydrocarbure. Les deux méthodes

utilisent de l'énergie et pour le deuxième cas, actuellement, du pétrole. Une nouvelle méthode mise au point par le professeur Tamaura permet de produire de l'hydrogène à partir de méthane en utilisant l'énergie solaire [12] [13] [14]. Cette méthode permet de stocker l'énergie solaire sous forme chimique, en l'occurrence de l'hydrogène.

En ce sens l'hydrogène ne peut pas être considéré comme une source d'énergie, mais comme un combustible et un vecteur d'énergie.

2 Hydrogène et énergie

a) Hydrogène

L'hydrogène est l'élément le plus abondant de l'univers: 75 % en masse et 90 % en nombre d'atomes. Cet élément se trouve en grande quantité dans les étoiles et les planètes gazeuses. Relativement à son abondance dans l'univers, le dihydrogène est très rare dans l'atmosphère terrestre: environ 1 ppm en volume. Le dihydrogène n'existe donc pas en quantité significative à l'état naturel sur terre, c'est pourtant un élément présent en abondance dans la nature, mais associé à d'autres atomes. Sa combinaison avec de l'oxygène conduit à la formation de l'eau. En ce sens, l'hydrogène peut être considéré comme un élément abondant sur terre.

En effet, l'hydrogène est présent dans de nombreuses molécules organiques (glucose, chlorophylle...) ou inorganiques (pétrole, gaz naturel, métaux...) et peut exister sous plusieurs formes:

- Moléculaire: H_2
- Par la perte, d'un électron l'hydrogène devient H^+ (proton). Son rayon est alors très petit: environ $1,5 \times 10^{-13}$ cm contre $0,5 \times 10^{-8}$ cm pour l'atome. Le proton tout seul n'existe pas à l'état libre, mais il est toujours dans le nuage électronique d'une molécule (telle H_2O); ou devenant l'ion hydronium (acide): H_3O^+ .
- Par l'acquisition d'un électron, l'hydrogène devient H^- (hydrure).
- Par rupture homolytique sur des métaux, l'hydrogène devient un radical H^\bullet .

L'hydrogène possède une faible densité, il se trouve facilement et son produit de combustion est l'eau, il est écologique, sans danger pour l'environnement. Cependant, il n'est

pas encore possible de le stocker de manière économique. La nature fortement inflammable de l'hydrogène en présence de l'oxygène de l'air fait souvent craindre des risques d'explosion, dès lors qu'il est stocké en quantité. Les catastrophes ayant touché des dirigeables gonflés à l'hydrogène, comme à Hindenburg, ont marqué les esprits. Il est toutefois à noter que l'hydrogène est très volatil et se dissipe rapidement en cas de fuite, et que s'il entre facilement en combustion, les véritables explosions sont très rares. Par conséquent, l'hydrogène est un élément idéal comme vecteur d'énergie pour la génération d'une énergie nouvelle, pour peu que l'on réussisse à la stocker de façon sûre, rapide et économique.

b) Utilisation de l'hydrogène

L'hydrogène est utilisé depuis longtemps en catalyse pour de nombreuses réactions catalytiques et son interaction avec les catalyseurs est un phénomène très important. Les domaines concernés sont : la chimie minérale (synthèse de SO_3 sur V_2O_5), les procédés de fabrication du gaz de synthèse et de l'hydrogène (Steam-reforming des hydrocarbures avec un catalyseur à base de nickel), l'ensemble des procédés de raffinage et d'accès aux intermédiaires pétrochimiques primaires (synthèse Fischer-Tropsch), la pétrochimie (hydrogénation / déshydrogénation / déshydrogénation oxydante) et contre la pollution (épuration des gaz industriels...) [15]. Actuellement plus de la moitié de l'hydrogène produit à dessein est utilisé pour la production d'ammoniac (46%) et de méthanol (8%). De plus, une petite partie (< 4%) est commercialisée en tant que gaz industriel dans des secteurs comme la soudure, l'industrie du verre, la fabrication de semi-conducteurs, la fabrication d'aliments et le transport spatial.

Par exemple, la NASA dispose d'un réservoir de 3800 m^3 de H_2 pour la navette spatiale; à Kourou, quatre réservoirs de 360 m^3 chacun sont en place pour les différents lanceurs. Cependant, l'hydrogène étant le plus petit élément chimique, son stockage nécessite l'utilisation de matières spéciales empêchant toute fuite. Cette propriété de traverser les éléments implique d'énormes précautions, ne permettant pas actuellement de rentabiliser facilement son utilisation à grande échelle.

Depuis la fin des années 1980, des batteries de types Ni-MH [16, 17] sont apparues sur le marché. Le changement principal par rapport aux batteries rechargeables est le changement de l'anode par des matériaux capables de stocker de façon réversible

l'hydrogène. De nombreuses études portent sur la résistance de ces matériaux aux contraintes de charge/décharge afin d'augmenter la durée de vie de ces batteries [18].

Plus récemment, les piles à combustible, dont les applications sont multiples d'abord dans le domaine mobile, l'application dans les transports est la plus médiatisée mais ce domaine comprend aussi tous les appareils électroniques qui utilisent des piles comme les MP3 player, les ordinateurs portables... Différents types de piles à combustibles existent actuellement sur le marché entre autre « Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell » (PEMFC) et « Hydrogen Membrane Fuel Cell » (HMFC) [19] Les piles à combustibles permettent de générer de l'électricité à partir de dihydrogène et d'oxygène. Le principe de ces piles est basé sur l'oxydation de l'hydrogène à l'anode et la réduction de l'oxygène à la cathode qui est accompagnée d'un échange d'électron. La production d'électricité rejette de l'eau. L'oxygène utilisé peut provenir de l'air, mais l'hydrogène doit être pur. L'hydrogène dans ce cas doit être stocké de façon réversible.

Les propriétés des électrodes sont aussi essentielles, dans le cas de la PEMFC, les électrodes sont en platine. En raison du prix du platine, on cherche donc à diminuer les quantités de Pt utilisées: de gros progrès ont été réalisés faisant passer la teneur de 4 mg/cm² à 0,1 mg/cm², mais il semble difficile de diminuer encore beaucoup cette teneur. De plus, à la cathode, les recherches sont orientées sur des alliages à base de métaux comme le chrome, le nickel ou le molybdène.

3 Stockage de l'hydrogène

a) Stockage gazeux

Le stockage gazeux représente la méthode la plus simple pour stocker l'hydrogène. La densité gazeuse à 273 K est de 0,08988 kg/m³, donc dans les conditions standard, cette méthode nécessite un volume très important.

Pour réduire ce dernier, il est nécessaire d'augmenter la pression, mais cela nécessite une importante dépense d'énergie pour effectuer la compression. La contrainte principale est le volume occupé par l'hydrogène. Celui-ci est important et compresser de l'hydrogène représente un coût élevé.

Un des solides qui a été envisagés pour contenir l'hydrogène à l'état gazeux basse pression est le carbone, sous forme de charbon actif, des nanofibres et nanotubes de

carbone. L'hydrogène peut être capté par du charbon, dit actif, par l'effet de physisorption. Le remplissage du charbon se fait par absorption. Le stockage massique maximum s'élève, dans le meilleur des cas, à 8 %. La performance actuelle est de 5 kg de H₂ stocké dans un réservoir de 47 kg. Le stockage sous pression à 350 bars est utilisé par les sociétés Quantum, Dynetek, Composites Aquitaine et Ullit, qui développent et vendent des réservoirs homologués ou en passe de l'être. Le record, pour le rapport poids d'hydrogène / poids du réservoir, est de 13% en utilisant des vessies en alliage d'aluminium et/ou en polymère, renforcées par une structure en fibres de carbone. Ces sociétés ont mis sur le marché un réservoir d'une charge de 100 kg qui offre à un véhicule automobile à hydrogène une autonomie de 500 km.

Le stockage sous pression à 700 bars utilise les mêmes structures que pour le stockage à 350 bars. Récemment, Dynetek a fait une démonstration à 825 bars avec un coefficient de sécurité de 2,5.

b) Stockage liquide

Dans le but de réduire le volume de stockage, une autre méthode consiste à liquéfier l'hydrogène mais cela nécessite une dépense d'énergie plus importante pour effectuer la compression avec changement d'état. Le stockage sous forme cryogénique permet, à volume égal, de stocker le double d'un réservoir à 350 bars. Mais il doit laisser sortir un flux d'hydrogène gazeux pour compenser les pertes thermiques et pour que la pression interne n'augmente pas. Par ailleurs, il faut beaucoup d'énergie pour liquéfier le gaz.

Le stockage de l'hydrogène est utilisé sous sa forme liquide par BMW en vue de commercialiser des voitures « propres ». BMW effectue des tests pour produire des voitures à l'hydrogène, et annonce que pour 9,5kg d'hydrogène, le réservoir vide pèse 145 kg, soit 6,5wt%.

De plus, l'hydrogène peut être stocké dans des molécules organiques comme les alcools, de l'eau et toutes molécules citées précédemment pour la production d'hydrogène. Le stockage de ces molécules est alors plus simple et permet une manipulation plus sûre. Des systèmes chimiques peuvent aussi être utilisés comme les alanates [AlH₄]⁻, les amides [NH₂]⁻, les imides et les borohydrures [BH₄]⁻. La récupération de l'hydrogène est alors possible après un traitement chimique ou électrique.

c) Stockage solide

Le stockage solide constitue un autre mode de stockage possible. Le stockage de l'hydrogène sous forme solide a été envisagé depuis longtemps en raison des conditions de stockage moins contraignantes en terme de température et de pression par rapport au stockage liquide et gazeux. Les hydrures métalliques sont connus depuis longtemps pour cette propriété. Ils montrent une grande capacité de stockage volumique (6.5 H atome/cm³ pour MgH₂) comparativement au stockage gazeux (de 0.99H atome/cm³) et au stockage liquide (4,2 H atome/cm³) [20]. Un autre exemple du stockage solide est l'utilisation des nanotubes de carbone. H. Hirscher et coll ont regroupé les résultats obtenus pour les nanotubes de carbone [21]. Les solides pouvant stocker l'hydrogène seront développés par la suite.

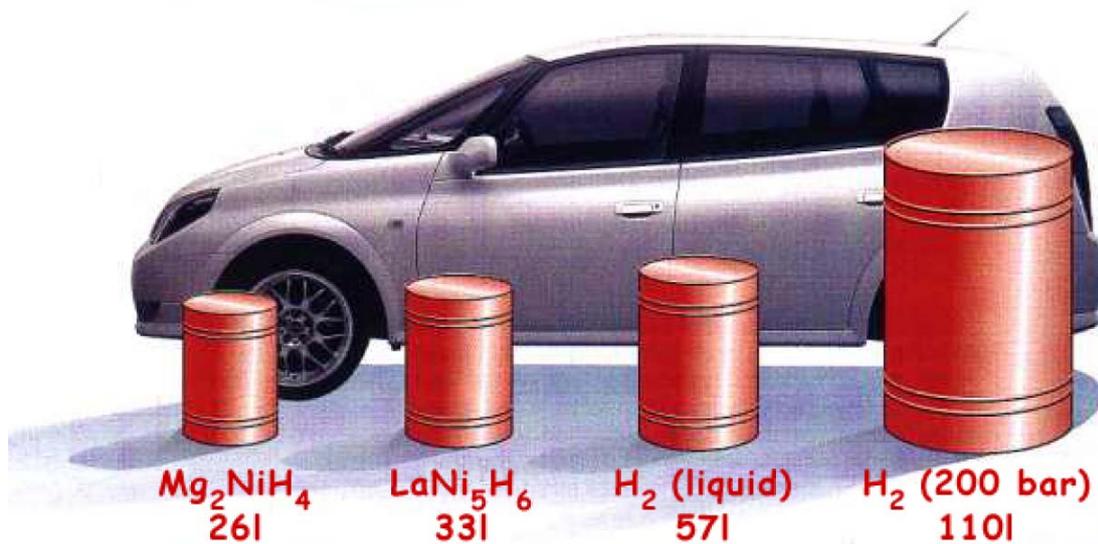


Figure 2: Volume d'hydrogène correspondant à 4 kg nécessaire à alimenter une PAC pour parcourir 400 km [23]

Pour être concurrentiels avec l'essence, les réservoirs de stockage devraient atteindre le 6% d'hydrogène en poids. Ce chiffre avait été avancé par la DOE (Department of Energy, USA), après accord avec les constructeurs [22]; le choix du moyen de stockage doit aussi tenir compte de la densité volumique. Dans l'éventualité d'un stockage de 4 kg d'hydrogène pour alimenter une pile à combustible afin de parcourir 400 km, les volumes correspondants aux différents moyens de stockage ont été calculés par Schlapbach et Züttel [23]. La Figure 2 présente les résultats obtenus et met en évidence l'intérêt du stockage « solide » en considérant la densité volumique des composés.

B Solide et hydrogène

1 Mobilité de l'hydrogène

Le phénomène d'insertion d'hydrogène dans les solides ou « spillover » a été découvert dans les années 1960 par plusieurs équipes, et ce de manière indépendante [24,25]. Ce phénomène est défini de la manière suivante:« le Spillover implique le transport d'une espèce active qui est adsorbée, ou formée sur une première phase, à une autre phase qui n'adsorbe pas ou ne forme pas cette espèce dans les mêmes conditions». Ce phénomène explique l'insertion d'espèce hydrogène à l'intérieur de la masse d'un solide, suite à son traitement sous H₂, alors que c'est la surface du solide qui est en contact avec le gaz.

Il a été montré que le « spillover » permet l'accélération des réactions catalytiques, l'inhibition de la désactivation de catalyseurs ou la création de sites catalytiques. [26] Le transport d'hydrogène à travers la surface d'une phase à l'autre est un phénomène important pour la catalyse hétérogène. Récemment ce phénomène a été mis en évidence grâce à la technique de diffusion de neutrons [27].

Dans le domaine de la déshydrogénation de paraffines, il a été remarqué depuis 1975, que la réaction est fortement améliorée par l'ajout de métaux ou sulfure de métaux. Cela a été attribué à un phénomène d'accélération de la désorption d'hydrogène de la surface: «reverse spillover» (spillover inverse). La déshydrogénation de paraffines est de grande importance dans le domaine industriel pour la formation de produits à partir de gaz naturel. L'hydrogène est soustrait des réactifs et rejeté dans la phase gaz.

Le spillover normal et inverse de l'hydrogène a été utilisé pour expliquer de nombreuses réactions catalytiques comme le « reforming » d'hydrocarbures, en hydrodésulfuration, mais la mobilité de l'hydrogène est importante pour le stockage de l'hydrogène dans des solides. Cette approche a été étudiée par Lueking et Yang pour augmenter la quantité d'hydrogène dans des nanostructures de carbone [28, 29].

2 Capacité de stockage

Le stockage de l'hydrogène dépend du type de matériau utilisé, ainsi le Tableau 2 présente quelques exemples des résultats obtenus pour des nanotubes de carbone dans la littérature. On remarque que le dopage des nanotubes de carbone par ajout d'oxydes et en particulier de nickel augmente le stockage de l'hydrogène.

Tableau 2: Exemples de nanotubes de carbone multi-parois (MWNTs).

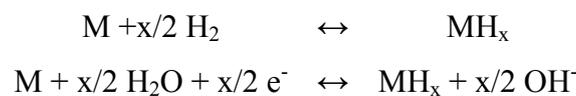
Solide	% masse	T (°C)	P	réf
Al-MCM-41	0,08	550	15MPa	[30]
Cr2O3/Al-MCM-41	0,14	550	15 MPa	[30]
TiO2/Al-MCM-41	0,15	550	15MPa	[30]
Fe2O3/Al-MCM-41	0,18	550	15MPa	[30]
NiO/Al-MCM-41	0,2	550	15MPa	[30]
MWNT Ni/Cr	2,4	25	80 bar	[31]
MOCVD-cobalt silicide on p-Si _{0,83} Ge _{0,17} /Si(001)	1,97	25	4MPa	[32]
MWNT purifié à 94%	6,3	25	14,8MPa	[33]
SWNT	1	-20	6MPa	[34]
CNTs Ni/Cr	2,4	25	80bar	[35]
MCM-48	2,7	- 196	80bar	[36]
SWNTS Co	5-10	27	0,065Mbar	[37]
SWNTs Co-Ni	3,5-4,5	20	0,067Mbar	[38]
SWNTs Ni-Co-Fe-S	2,5	20	10Mbar	[39]
SWNTs Ni-Y	0,1	20	0.1Mbar	[40]
SWNTs Ni-Co-S	2,6	20	11Mbar	[41]
SWNTS Fe-Co	0,07	20	4Mbar	[42]

H. Hirscher et coll ont regroupé les résultats obtenus pour les nanotubes de carbone [43]. En 1997, Dillon et coll. [44] publient pour la première fois les résultats de l'adsorption d'hydrogène sur des nanotubes de carbone à simple paroi « Single-Walled Carbon Nanotubes » (noté SWNTs) non purifié, estiment le stockage d'hydrogène à 5-10 wt%. Après purification des SWNTs, une capacité de 7wt% a été mesurée après un traitement par hydrogène à 0,07 MPa. Le dosage est effectué par thermo-désorption de la température ambiante jusqu'à 900K sous vide poussé.[45]

Les hydrures métalliques sont de bons exemples de composé pouvant stocker et restituer l'hydrogène. En contact avec des hydrures métalliques nanocristallins, H₂ forme des liaisons covalentes ou ioniques. Il peut ainsi être stocké. Le dihydrogène est obtenu en chauffant ou en diminuant la pression. Le solide MgH₂- 5at%Ni adsorbe 5,4 % en masse

d'hydrogène à une $P_{ads}=10$ bar en un temps de 5 min et à une température de 200°C. La désorption s'effectue à $T_{des}=300^\circ\text{C}$ et à $P_{des}= 0,15\text{bar}$ en 16,7 min [46]. Le composé intermétallique Mg_2Ni présente une cinétique d'absorption et de désorption supérieur à Mg, une fois traité sous H_2 , la capacité de désorbé 3%_{masse} à 150°C pendant 1h et 6,23%_{masse} à 300°C pendant 30min. Ce bénéfice a été attribué à du nickel en tant que catalyseur dans le processus d'adsorption [47,48].

Deux mécanismes d'hydrogénation sont envisagés : la chimisorption directe par rupture homolytique de H_2 et l'insertion d'hydrogène suivi d'un départ d'eau :



M : représente un métal. Li, Be, Na, Mg, B et Al

Le métal et l'hydrogène forment habituellement deux phases hydrures différentes, la phase α où une partie du métal est liée à de l'hydrogène et la phase β où la phase hydrure est totalement formée.

Züttel a cartographié les différentes familles d'hydrures métalliques suivant leurs densités volumiques et leurs densités massiques [49]. La Figure 3 présente la densité volumique et massique d'hydrogène obtenue pour les hydrures ainsi qu'à l'état liquide et gazeux, contenue dans des réservoirs en acier ou en matériaux composites. Les performances sont optimales pour une importante densité volumique (faible encombrement) et une importante densité massique (réduction du poids du réservoir). En considérant ces critères, il apparaît que les composés intermétalliques et les hydrures covalents ou ioniques présentent de bons résultats par rapport au stockage liquide ou gazeux dans des réservoirs d'acier ou composites.

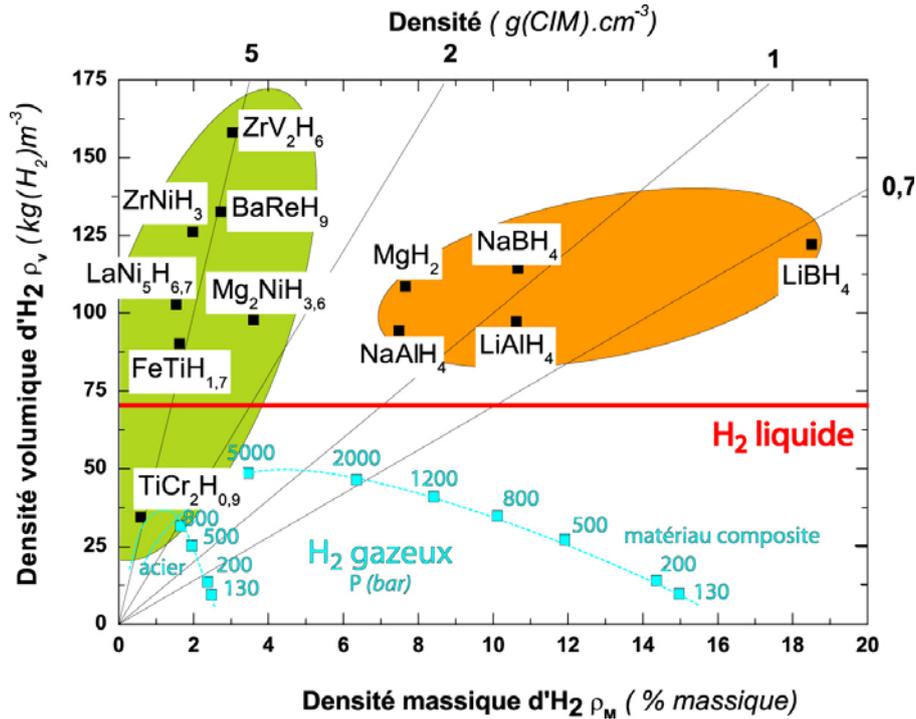
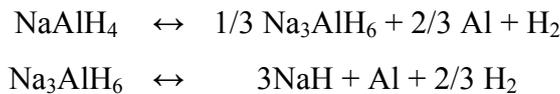


Figure 3 : Densité volumique et massique d'hydrogène de quelques composés intermétalliques et alanates, à l'état liquide ainsi qu'à l'état gazeux dans un réservoir en acier et en matériau composite, Züttel [49]

En particulier, la famille des alanates satisfait simultanément aux critères volumiques et massiques. Les mécanismes de décomposition des alanates ont été mis en évidence par Claudy et coll. dès 1979 [50], mais ils sont pénalisés par une décomposition lente et des températures élevées. Les étapes de la décomposition de NaAlH_4 sont présentées ci-dessous :



Les étapes sont réversibles, mais les conditions de synthèse de NaAlH_4 restent un handicap puisqu'il faut opérer à 270°C sous une pression de 175 Bars d' H_2 pendant 2 à 3 heures. [51, 52]

Les systèmes les plus connus pour stocker l'hydrogène sont RNi_5 ($\text{R}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ et Gd). Les systèmes référencés dans la littérature sont $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$ [53], $\text{CeNi}_5\text{-H}_2$ [54], $\text{PrNi}_5\text{-H}_2$ [55], $\text{NdNi}_5\text{-H}_2$ [56], $\text{SmNi}_5\text{-H}_2$ et $\text{Gd Ni}_5\text{-H}_2$ [54]. H. Senoh et coll. ont étudié ces composés pour clarifier la relation entre la capacité de ces solides à stocker l'hydrogène et

l'allure des isothermes pression-composition. Dans chacun des cas, excepté pour le CeNi₅, deux paliers d'adsorption d'hydrogène sont visualisables. Ceci a été attribué à la présence de deux hydrures de composition RNi₅H₃₋₄ et RNi₅H₆₋₇.

Par ailleurs, il a été observé que les nano-structures du silicium méso-poreux et nano-poreux peuvent créer des liaisons Si-H_x (x=1, 2 ou 3) suite à un traitement d'acide fluorhydrique [57]

3 Texture et hydrogène

Les nanotubes de carbones présentent en règle générale une très grande surface spécifique et des pores de petits diamètres. S. Ramachandran et coll. ont déterminé une surface spécifique de 900m²/g et des pores de diamètre 4nm pour Al-MCM-41 [30]. E. Terrés et coll. ont obtenus deux types de pores qui ont été repérés à 2,1 nm et 4 nm et la surface spécifique est de 946m²/g [36]

Ströbel et coll. ont mesuré un maximum de 1,3 wt% pour des nanofibres de graphite par la méthode gravimétrique à des pressions d'hydrogène supérieures à 12,5 MPa. De plus, ils ont proposé une relation entre la surface spécifique et la capacité de stockage en hydrogène [58] cette relation a été étudiée [43] et elle est de 1,5wt% pour 1000m²/g. Lysenko et coll. [57] ont montré que le silicium nano-structuré permet de stocker 10 fois plus d'hydrogène (60 mmol.cm⁻³) que le silicium méso-poreux (6 mmol.cm⁻³).

Dans la partie précédente, il a été vu que les nanotubes de carbone sont plus performants lorsqu'ils sont dopés par des éléments tel que le nickel. Lueking et Yang [59, 60, 61] ont présenté plusieurs articles sur l'effet de migration de l'hydrogène (spillover) sur les nanotubes de carbones dopés par des métaux de transition. La molécule d'hydrogène se dissocie sur la particule du métal de transition puis migre de ce métal à la surface du carbone.

Kim et coll. [62] indiquent que le nickel permet la dissociation de H₂ et la formation de liaisons C-H_n avec la structure du carbone. De plus, Zieliński et coll. [63] ont démontré que l'activation des ces solides (traitement sous hydrogène à haute température) augmente la migration et l'insertion de l'hydrogène. La Figure 4 présente la migration (spillover) de l'hydrogène sur la surface des nanotubes de carbone non-activé et activé.

Il est rapporté dans la littérature que la capacité à dissocier et à stocker l'hydrogène des métaux dépend de plusieurs facteurs: la structure de la surface, la morphologie et la pureté [64]. MgH₂ peut stocker jusqu'à 7,6% de sa masse. Pour améliorer la surface

spécifique, une méthode consiste à broyer de façon intense le solide [74]. Ce broyage permet aussi la formation de micro/macrostructures et de défauts en surface dont l'utilité est d'améliorer la diffusion de l'hydrogène à l'intérieur du solide, de la même façon que pour les nanotubes de carbone (Figure 4) [74].

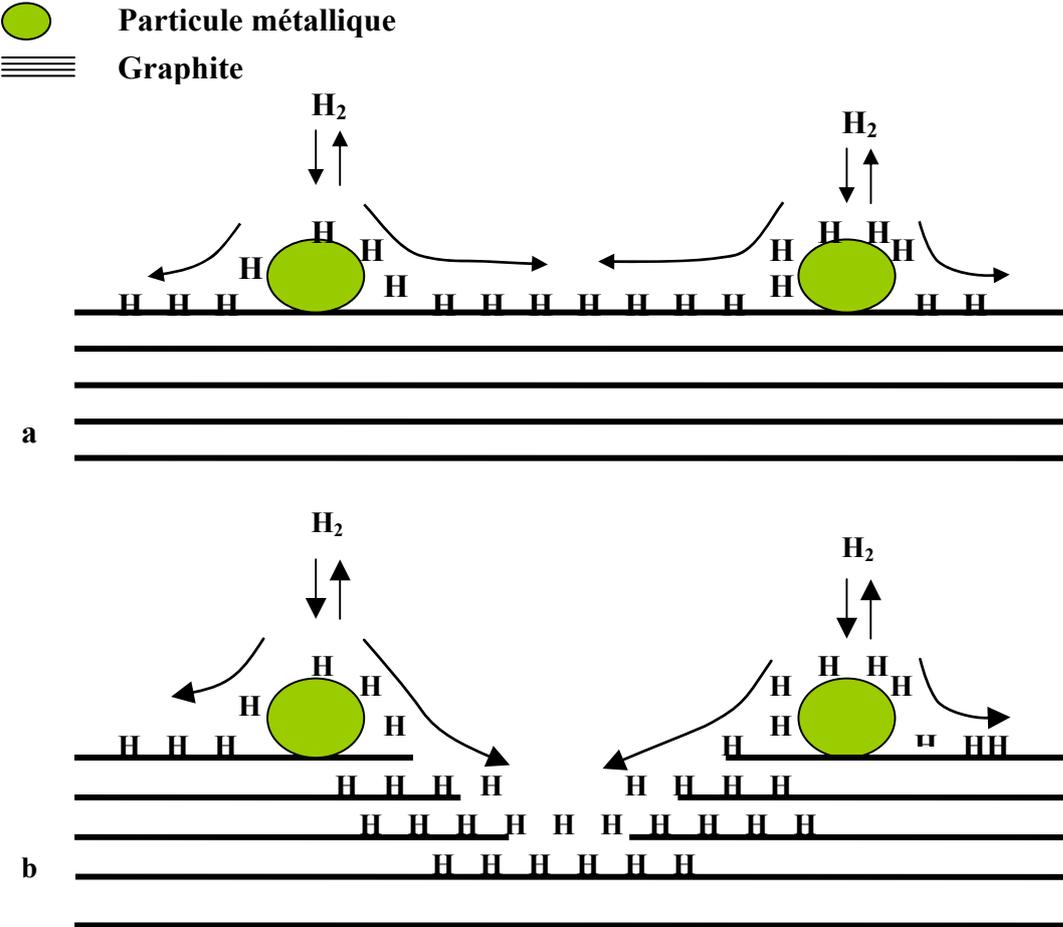


Figure 4 : Représentation schématique de la migration de l'hydrogène dans les différentes couches de nanotubes de carbones ; (a) nanotubes de carbone (b) nanotubes de carbone activé.[73]

Afin d'améliorer l'insertion de l'hydrogène, une méthode rapportée dans la littérature est d'ajouter des nanoparticules de catalyseurs comme le Pd [48, 65] localisé en surface du magnésium. Zaluski et coll. ont rapporté que la présence de nanoparticules Pd sur

les systèmes Mg_2Ni , $LaNi_5$ et $FeNi$ diminue la température d'hydrogénation et réduit la sensibilité du solide à l'air.[66]

La molécule d'hydrogène présente une forte affinité avec le nickel, qui offre l'avantage d'être moins cher que le palladium. L'ajout de 1at% de nickel au magnésium permet d'augmenter de 50% la capacité de stockage, de diminuer la température d'hydrogénation de 275°C à 175°C et de diminuer la température de désorption de 350°C à 275°C selon Holtz et Imam [67]

De nombreuses études montrent que l'on peut améliorer les performances en diminuant la température d'hydrogénation par l'ajout d'un dopant.[68, 69, 70] J.-L. Bobet et coll [71, 72] ont montré que l'ajout de nickel augmente la vitesse d'hydrogénation pour Mg_2NiH_4 pour $P_{H_2} = 1MPa$ et $T = 573K$. De plus l'ajout de Fe ou de Co augmente encore la vitesse d'hydrogénation. Dans les deux cas, MgH_2 et Mg_2NiH_4 ainsi que pour des grains de métaux correspondants, ont pu être mis en évidence, par DRX. L'augmentation de la cinétique a été attribuée à cette hétérogénéité. [73, 74].

De nombreuses études ont été effectuées pour le solide Mg-Ni. La décharge théorique des électrodes Mg_2Ni est d'environ $1000 mAh.g^{-1}$ [75, 76]. Pourtant les matériaux à base de Mg-Ni sont limités dans leurs applications à cause de leur faible cinétique pour l'adsorption/désorption et leur faible résistance à la corrosion dans les solutions aqueuses alcalines. Les pertes de performances ont été attribuées à la détérioration des composés intermétalliques par insertion d'oxygène, et par là-même, par la formation d'oxyde dans les solides. [18]

Un autre paramètre important pour les solides est leur stabilité au cours des cycles adsorption/désorption. Song et coll. [77] ont rapporté que l'ajout d'oxyde de Cr_2O_3 , Al_2O_3 et CeO_2 dans du magnésium la quantité d'hydrogène adsorbée et désorbée diminue après le cinquième cycle. Ceci a été attribué à l'agglomération des différentes particules lors des cycles d'adsorption/désorption. Gross et coll. [78] ont étudié le changement des phases ségrégation et déségrégation, de $La_2Mg_{17}+40wt\% LaNi_5$ pendant les cycles pour des températures supérieures à 350°C. Il est aussi publié que le stockage de l'hydrogène diminue avec le nombre de cycles pour $La_{0,5}Ni_{1,5}Mg_{17}$. [79]

4 Adsorption et désorption de l'hydrogène

La cinétique d'adsorption/désorption d'hydrogène est un facteur important. L'augmentation de la surface spécifique et l'ajout de métaux permet d'augmenter la capacité de stockage mais aussi la cinétique d'adsorption et de désorption de l'hydrogène. [59-61]

Pour les CIMs la cinétique dépend beaucoup de la composition du solide, ainsi le 90Mg-10Al adsorbe 3,3wt% d'hydrogène à une $P_{ads}=15$ bar pour une température $T_{ads}=400^{\circ}\text{C}$ en un temps compris entre 2,7 et 19 min. La désorption s'effectue à la même température et à une pression de 12bar en un temps compris entre 0,5 et 5,8min [74] Un autre exemple est le solide MgH_2 - 5at%Ni adsorbe 5,4wt% d'hydrogène à une $P_{ads}=10$ bar en un temps de 5 min et à une température de 200°C . La désorption s'effectue à $T_{des}=300^{\circ}\text{C}$ et à $P_{des}=0,15$ bar en 16,7 min.[80] l'ajout d'un élément qui agit comme un catalyseur permet d'améliorer la cinétique d'adsorption d'hydrogène.

Sun et coll. [81] ont examiné le rôle de titane et zirconium utilisé comme dopant pour NaAlH_4 par XRD et ont observé un changement significatif du paramètre de maille ainsi que l'augmentation de la cinétique. L'effet bénéfique de l'ajout de particules de titane pour le NaAlH_4 a été largement étudié [82,83]. La cinétique d'hydrogénation /déhydrogénation dépend plus de l'état du précurseur que de la quantité de Ti dans le solide. La présence de petits amas de Ti semble responsable de l'augmentation de la cinétique. [83]

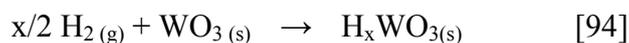
Pour améliorer encore les performances, l'ajout d'oxyde de cérium, de fer, d'aluminium ou de titane a été testé par différentes études [74]. Les meilleurs temps d'adsorption/désorption ont été obtenus pour le solide dopé par des oxyde de titane ($t_{ads}=2$ min; $t_{des}=10$ min pour $T_{ads}=T_{des}=350^{\circ}\text{C}$ et $P_{ads}=20$ bar ; $P_{des}=1$ bar). Ces dernières années, Bogdanović et coll. [84, 85] ont réussi à améliorer l'aspect cinétique par dopage au titane qui agit comme catalyseur. Récemment, l'ajout d'oxyde de niobium au MgH_2 a permis d'améliorer la vitesse de désorption. Deux types d'oxyde de niobium le p- Nb_2O_5 (synthétisé par la voie de la chimie douce) et le c- Nb_2O_5 (commercial) désorbent respectivement 4,5%_{masse} de H_2 en 12 min et 35 min à 300°C [86]

C Les oxydes

1 Interaction entre les oxydes et l'hydrogène.

Il est connu depuis longtemps que des composés intermétalliques, les bronzes de tungstène et de molybdène sont des «éponges à hydrogène» [87, 88, 89, 90, 91]. La phase $H_{1,55}MoO_3$ a été mise en évidence par Sakagami et coll. [92, 93], cette phase présente une bonne activité pour la conversion du pentane et du propan-2-ol, comparable à l'activité du Pt/MoO₃.

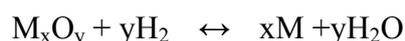
Les bronzes de tungstène peuvent contenir de l'hydrogène après réduction sous hydrogène gazeux suivant la réaction :



Avec $0,03 \leq x \leq 1,68$ [95, 96]

Dickens et coll. ont étudié la décomposition thermique de $H_{0,35}WO_3$ [97, 98] avec une perte de H_2 et H_2O .

De plus, pour le stockage chimique de l'hydrogène dans les oxydes métalliques, il a été proposé un mécanisme rédox par K. Otsuka et coll. [99, 100]. Ce mécanisme est basé sur la réduction puis la réoxydation de l'oxyde métallique.



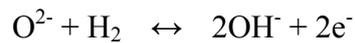
Les deux étapes du mécanisme sont :

- la réduction de l'oxyde métallique par l'hydrogène et l'élimination de l'eau produite.
- la réoxydation du métal en oxyde métallique par de la vapeur d'eau pour former de l'hydrogène.

2 Dissociation de l'hydrogène

La dissociation de l'hydrogène sur des solides peut être de type homolytique ou hétérolytique. Il est bien connu qu'elle est de type homolytique dans le cas des métaux. Pour

les oxydes métalliques [101, 102, 103], l'insertion d'hydrogène peut s'accompagner d'une réduction partielle de l'oxyde et de la création de particules métalliques. Celles-ci permettent alors une dissociation homolytique de l'hydrogène. Un autre type de dissociation homolytique, avec un transfert d'électrons, a été rapporté et indique que pour ZrO_2 , l'insertion de l'hydrogène peut être envisagée sur des groupements O^{2-} [104]:



Sur ces mêmes solides, il a été rapporté que l'hydrogène pouvait se dissocier de façon hétérolytique suivant le schéma [104]:

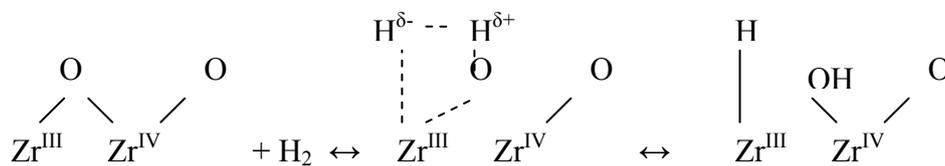
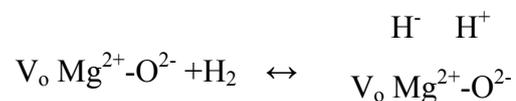


Figure 5: Dissociation hétérolytique de H_2 sur ZrO_2 [104]

L'adsorption d'une molécule d' H_2 par dissociation hétérolytique sur du zirconium et de l'oxygène génère des liaisons Zr-H et O-H. Cette réaction ne fait pas intervenir les propriétés rédox du matériau.

Paganini et coll. ont proposé un autre type de dissociation hétérolytique de H_2 sur MgO [105]. Il a été envisagé que la dissociation se situe au voisinage d'une lacune anionique et suivant la réaction :



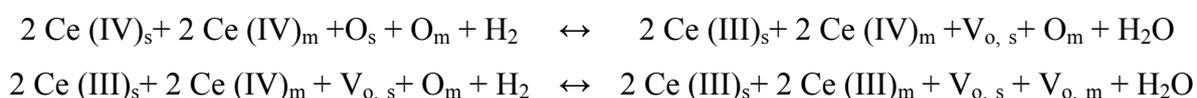
Après cette dissociation, H^+ est stabilisé sous la forme OH^- et H^- se localise dans la lacune anionique [103, 105]

3 Migration de l'hydrogène

La dissociation de l'hydrogène sur les oxydes est un phénomène de surface mais il est connu qu'une fois dissocié, l'hydrogène peut diffuser vers l'intérieur du solide (spillover).

Velu et coll. ont étudié l'adsorption d'hydrogène sur du nickel supporté. Le solide a été synthétisé à partir d'oxyde de nickel puis partiellement réduit à 450°C pendant 2h. Il ont proposé que la dissociation de H₂ sur Ni/Al₂O₃ est suivie de la migration de l'hydrogène en surface et sur le support [106].

Dans le cas de Rh/SiO₂ et Rh/CeO₂(1,6%)/SiO₂, A. Trovarelli et coll. rapportent une augmentation de la consommation d'hydrogène de 40% pour Rh/CeO₂(1,6%)/SiO₂, par rapport à Rh/SiO₂. [107] Ils proposent que l'excès d'hydrogène, initialement dissocié par le métal, réduit l'oxyde de cérium du support. La structure de la cérine peut varier entre deux formes extrêmes CeO₂ et Ce₂O₃. Le cérium peut donc exister sous deux degrés d'oxydation +III et +IV. La présence de lacunes anioniques permet la migration des espèces à l'intérieur du solide suivant les équations suivantes [107, 113]:



La première étape de la réduction de cérium est la réduction de la surface et la création d'une lacune anionique. La réduction de la masse est possible grâce à la migration de la lacune anionique et de l'oxygène. Giordano et coll. notent que la diffusion est plus rapide que le processus de surface. [107]

La diffusion de l'hydrogène et de l'oxygène est un facteur important pour l'insertion de ces espèces dans la masse des oxydes. La cinétique de diffusion dépend de nombreux facteurs. La présence de micropores et une aire spécifique importante favorisent une meilleure diffusion des gaz et une mobilité des groupes hydroxyles [108, 109]. La présence de lacunes anioniques en grandes quantités permet d'augmenter la mobilité des espèces de la surface à la masse et inversement [107, 110, 111]. La présence de dopant comme le

zirconium, l'aluminium et les métaux nobles [110, 111, 112] permet la promotion de la réduction de la surface et de la masse.

La migration des espèces joue un rôle très important dans la catalyse et en particulier pour les réactions d'hydrogénation/déhydrogénation. Il est connu que l'utilisation de cérium en tant que dopant avec d'autres terres rares ou des oxydes métallique permet d'augmenter la cinétique de la migration de l'oxygène et de réduire le solide pour des températures de fonctionnement plus faibles.[113] La mobilité des espèces H et O de la masse à la surface permet d'augmenter la réactivité catalytique des oxydes. [110, 112, 114, 115, 116]

La recombinaison de l'hydrogène est clairement lié au processus de dissociation. Par exemple, les particules métalliques peuvent, suivant les conditions de température et de pression, permettre la recombinaison d'hydrogène préalablement dissocié [103]. A. Borgschulte et coll. suggèrent que cette recombinaison est possible grâce à la migration des espèces de la masse vers la surface. Ce phénomène est l'inverse du spill-over et aussi est-il appelé « Spill-over inverse ». A. Berlouis et coll. [101] ont suivi la thermodésorption de l'hydrogène sur des oxydes mixtes à base de cérium-nickel non calciné. Ils ont rapporté que lors du traitement, deux espèces H_2O et H_2 désorbent. La formation de H_2 est attribuée, dans cette étude, à la recombinaison d'hydrogène sur le nickel métallique tandis que la formation de H_2O est attribuée à la recombinaison de OH^- et de H^+ (H^+ est en interaction avec O^{2-}) permettant la création de O^{2-} et d'une lacune anionique.

4 Lacune anionique

Les lacunes anioniques sont dues à un déficit d'oxygène dans la structure de l'oxyde. Celui-ci peut être provoqué par une déhydratation thermique ou par la réduction de l'oxyde [110, 113]. La présence de lacunes anioniques dans les oxydes mixtes est un facteur essentiel pour la dissociation hétérolytique de l'hydrogène et la stabilisation de H^- , la migration de celui-ci dans le solide et par conséquent de l'activité catalytique.

Sous atmosphère réductrice, plusieurs mécanismes de formation de lacunes anioniques peuvent être mis en jeu. J. L. G. Fierro et coll montrent que, sous atmosphère réductrice, le comportement de CeO_2 dépend de la température de réduction [117]. A partir

de 225°C, l'analyse thermogravimétrique met en évidence une perte de masse de l'échantillon, justifiée par la réduction de l'oxyde de cérium. Ce processus est corrélé au départ d'espèces oxygène du réseau sous forme d'eau et la formation de lacunes anioniques dans la structure initiale. Des mesures de conductivité électrique réalisées sur le composé CeO₂ montrent la création de lacunes anioniques d'oxygène dans la cérine sous hydrogène à 350°C, s'expliquant par la recombinaison de groupement hydroxyles [118]:



Il a été montré, en étudiant l'adsorption d'acétonitrile sur CeO₂, que les températures inférieures à 400°C sous H₂ favorisent la réduction de la cérine avec hydroxylation de la surface [119]. Au-delà de 400°C, la déshydrogénation provoque la régénération partielle des ions O²⁻ et la création de lacunes anioniques.

Réalisée à 900°C la réduction entraîne, selon V. Perrichon et coll., la stabilisation de la phase Ce₂O₃ hexagonale qui résulte de l'expansion de la structure cubique CeO_{2-x} [120]. La concentration en lacunes anioniques plus faible dans ce réseau hexagonal est à l'origine des propriétés redox beaucoup moins importantes comparativement à la structure fluorine CeO_{2-x}.

De plus, la création de la lacune peut être due à la réduction du métal, A. Eder et coll. ont proposé l'équation générale suivante [121]:



Le taux de formation de lacunes anioniques est alors contrôlé par le rapport de vapeur d'eau dans le flux d'hydrogène et il est fortement dépendant de la température de traitement et du taux de réduction du solide.

La Figure 6 présente le mécanisme de formation de lacunes anioniques lors de la réduction de la zircone proposée par A. Eder. Ce mécanisme est décrit en quatre étapes. Premièrement, l'adsorption de l'hydrogène sur la surface par physisorption, ensuite la dissociation de l'hydrogène et la stabilisation de celui-ci sur les atomes d'oxygène. Troisièmement, la combinaison de deux groupements hydroxyles permet la formation d'une molécule d'eau et la régénération de O²⁻, finalement la désorption de l'eau crée une lacune anionique.

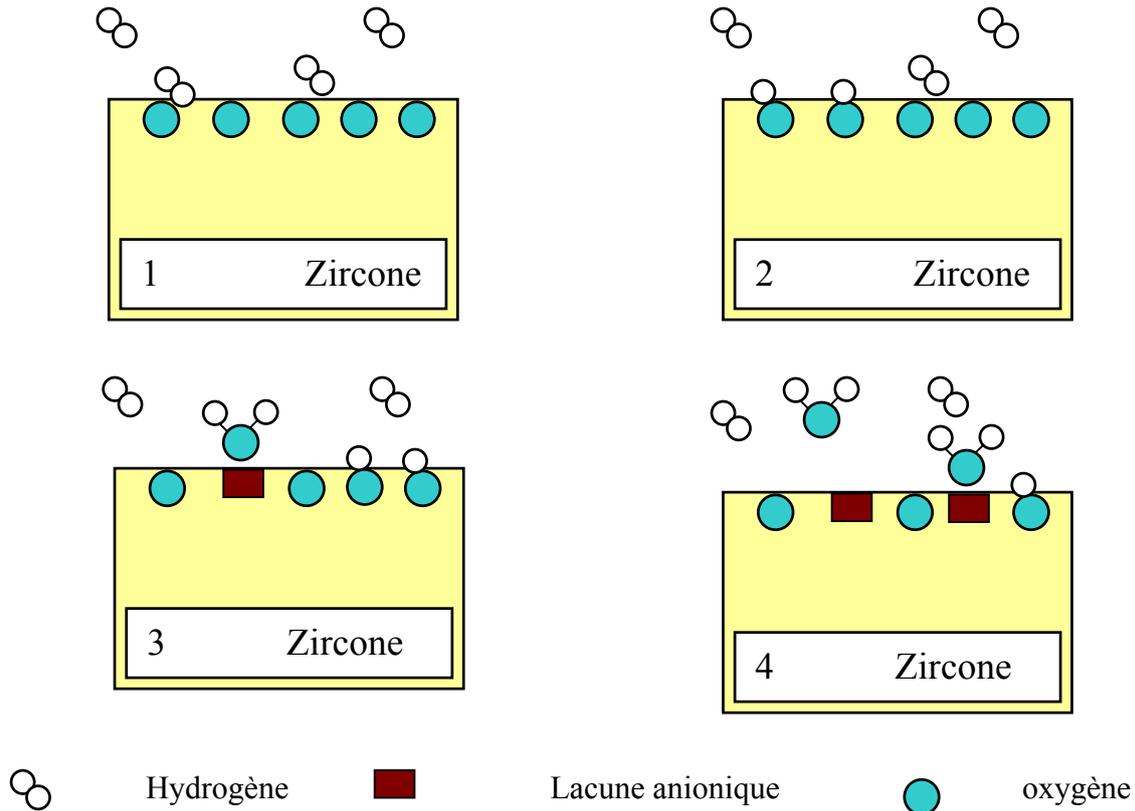


Figure 6 : Proposition de mécanisme de formation de lacunes anioniques [121]

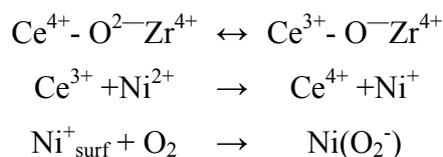
Il a été noté dans la partie précédente que l'activité catalytique était favorisée par la migration des espèces dans le solide et que cette migration est favorisée par la présence de lacunes anioniques [113, 114, 116]. En particulier, lors de l'oxydation partielle du méthane par le $Ce_{1-x}Ni_xO_y$, W. Shan et coll [123] localisent les sites actifs au niveau des lacunes anioniques et du nickel métallique.

5 Influence des interactions entre les cations

Il est largement rapporté dans la littérature que l'existence d'interaction entre les ions favorise la réduction des oxydes mixtes ainsi que la création de lacunes anioniques et l'activité catalytique [112, 114, 116, 122, 123, 124, 125, 126, 127]. X.Wu et coll. rapportent l'existence d'interaction forte entre Mn et Ce ainsi qu'entre Zr et Ce. Ils attribuent l'augmentation de la réactivité catalytique, de la mobilité des espèces et du stockage de l'hydrogène à ces interactions [127].

Dans le cas de la cérine, une amélioration des vitesses de réduction et de réoxydation de la cérine sur des catalyseurs Pd/ CeO₂, Pt/ CeO₂, NiO/ CeO₂, Cu/ CeO₂ réduit préalablement sous H₂ à 600°C est mesurée par K. Otsuka et coll. comparativement à la cérine seule [128]. Par la suite, de nombreux travaux mettent en évidence l'accélération du processus de réduction de la cérine lorsque celle-ci se trouve en présence d'autres éléments métalliques. Cet effet est particulièrement étudié pour les catalyseurs CeO₂ supportés par des métaux de transition appartenant au groupe VIII du tableau périodique: Pt [129], Rh [130], Ir [131], Ni [132]. Sous H₂, l'existence d'interactions entre le métal et la cérine entraîne une réduction plus facile des ions Ce⁴⁺ en Ce³⁺. Ce processus est souvent interprété dans la littérature par un effet d'épandage de l'hydrogène (spill-over) du métal noble vers le support CeO₂. L'existence d'interactions entre le métal et le support cérine du type S.M.S.I. (Strong Metal Support Interaction) est également envisagée [130].

En égard à leurs propriétés catalytiques, ces systèmes de type CeO₂-ZrO₂ et CeO₂-NiO sont largement étudiés. L'insertion d'ion Ni²⁺ et Zr⁴⁺ dans le réseau cristallin de CeO₂ entraîne la formation d'une solution solide cérium-nickel ou cérium-zirconium. La présence de solution solide permet une forte interaction entre les cations ce qui permet d'augmenter la vitesse de réduction [112], la formation de lacunes anioniques, la mobilité des espèces et l'activité catalytique [122, 133]. D. Srinivas et coll. décrivent les interactions d'un petit ajout de Ni dans une solution solide de cérium-zircone grâce aux relations suivantes :



Il est à noter que ces relations ne font pas intervenir la réduction du zirconium décrite par D. Eder et coll. [121]:



G.R.Rao et coll. [134] ont présenté une étude de la réduction de la solution solide de cérium-zircone en tenant compte de la réduction du zirconium. Ils ont montré que l'ajout de

zirconium favorisant la réduction du solide en permettant la création de lacunes anioniques à des températures de traitement inférieures aux températures de réduction des oxydes simples correspondants.

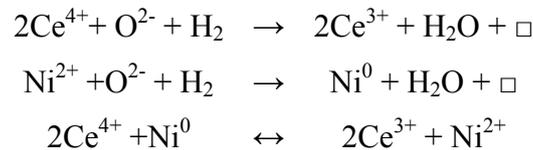
6 Les oxydes mixtes à bases de cérium-nickel

Les solides à base de cérium et nickel de par leur très bonne réactivité en catalyse pour diverses réactions (hydrogénation, oxydéshydrogénation...) [141- 146], ont fait l'objet de nombreuses études au sein du laboratoire. C. Lamonier a étudiée l'état précurseur des oxydes $CeNi_xO_y$ ($x=0,5$ et 5) et $Ce_yNi_5Al_{0,1}O_y$, ($y=0,5$ et $0,8$), préparés par coprécipitation, et a mis en évidence, par diffraction de rayons X, la présence d'une phase CeO_2 ainsi qu'une phase $Ni(OH)_2$ pour une forte teneur en Ni (quand $x=5$). Dans le cas des solides contenant de l'aluminium, la phase CeO_2 présente un caractère plus amorphe. Les aires spécifiques des solides obtenus varient entre 100 et $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [141].

L'étude à l'état oxyde du système cérium-métal-oxygène-hydrogène (avec Métal = Ni ou Cu) reporte que ces solides sont constitués d'une phase CeO_2 et d'une phase NiO et CuO pour un rapport atomique $M/Ce \geq 0,5$ [135, 136]. Lorsque le rapport atomique Ni/Ce est tel que $0 < Ni/Ce < 1$, un shift des raies de diffraction de CeO_2 est observé, ce qui a été explicité par l'incorporation de cations Ni^{2+} dans le réseau de la cérine, c'est-à-dire à la formation d'une solution solide de cérium-nickel. La formation de solution solide est maximum pour $x=0,5$ sur les solides $CeNi_xO_y$. Les tailles de particules déterminées par DRX (Diffraction de rayons X) sont de l'ordre de 50 \AA pour la phase CeO_2 et de l'ordre de 100 \AA pour la phase NiO quand celle-ci est présente. L'aire spécifique de ces solides est de l'ordre d'une centaine de $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour une température de calcination de 500°C . Certains composés ont été étudiés par microscopie électronique et les résultats obtenus étaient en bon accord avec ceux de DRX. Lorsque $Ni/Ce > 0,5$, deux types de particules sont observées: i) des particules rondes de taille homogène à 4 nm et ii) des particules de forme hexagonale, homogènes en taille à $8-9 \text{ nm}$ par exemple pour $CeNi_1O_y$, et variant entre 15 nm et 200 nm sur $CeNi_5O_y$. De plus, l'analyse SPX après décapage ionique a mis en évidence l'existence de particules de NiO nettement plus petites non visibles par DRX. L'ajout d'un second cation (Zr^{4+}, Al^{3+}) dans les oxydes mixtes à base de cérium-nickel modifie l'oxyde. Par diffraction de rayons X, aucune structure attribuée à l'aluminium ou au zirconium n'a été mise en

évidence. Seules les phases CeO₂ et NiO sont visibles. Cependant une analyse fine montre sur les oxydes ternaires un shift des raies de diffraction attribuées à CeO₂. Dans le cas de l'oxyde contenant du zirconium, celui-ci est plus important que dans le cas des oxydes binaires. La solution solide est plus importante dans les oxydes ternaires contenant du zirconium. De plus, par SPX après décapage ionique, il a été mis en évidence la présence de petites particules de NiO, celles-ci sont de taille équivalente à celles trouvées pour CeNi₁O_y, celle-ci est égale à environ 10 Å [136, 137].

Lors du traitement sous flux d'hydrogène, l'interaction entre les cations Ce⁴⁺ et Ni²⁺ dans des oxydes mixtes CeNi_xO_y calcinés a été étudiée [138]. Ces interactions peuvent être situées dans la solution solide ou aux interfaces entre les différentes phases. Il a été observé que l'incorporation des cations Ni²⁺ dans le réseau de la cérine accélère le processus de réduction de CeO₂ mais l'intensifie également. La température de réduction des oxydes mixtes à base de cérium nickel, observée par la perte de masse et la consommation d'hydrogène lors d'une réduction, est, grâce à ce phénomène, plus basse que celle du NiO. Un mécanisme d'oxydo-réduction basé sur l'interaction des différents cations présents et sur la formation de lacunes anioniques dans la cérine permet de décrire le comportement de ces solides sous hydrogène :



Pour CeNi_xZr_zO_y et du fait de la présence d'une solution solide Ce-Ni-Zr, une équation supplémentaire doit être ajoutée pour rendre compte de l'influence du zirconium. [139, 140]



La présence d'interaction forte entre le cérium et le nickel, et éventuellement de zirconium, permet, par ce phénomène, d'augmenter la quantité de lacunes anioniques dans les solides traités sous hydrogène.

Après traitement des oxydes mixtes, il est possible d'envisager un site actif de type $M^{n+}-O^{2-}$ ($M= Ce, Ni, Al$ ou Zr et $n= 2, 3$ ou 4) au voisinage d'une lacune anionique. Les sites actifs se localisent dans la solution solide ou aux interfaces entre les différentes phases (Figure 7). Sous flux d'hydrogène, l'hydrogène peut se fixer de plusieurs façons sur les solides. La dissociation hétérolytique de l'hydrogène peut alors être suivie par la stabilisation de H^+ par O^{2-} pour former OH^- et la stabilisation de H^- au niveau de la lacune anionique, selon l'équation suivante :



De plus, la présence de nickel métallique permet d'envisager l'adsorption de l'hydrogène par dissociation homolytique intervenant sur le stockage en hydrogène [163].

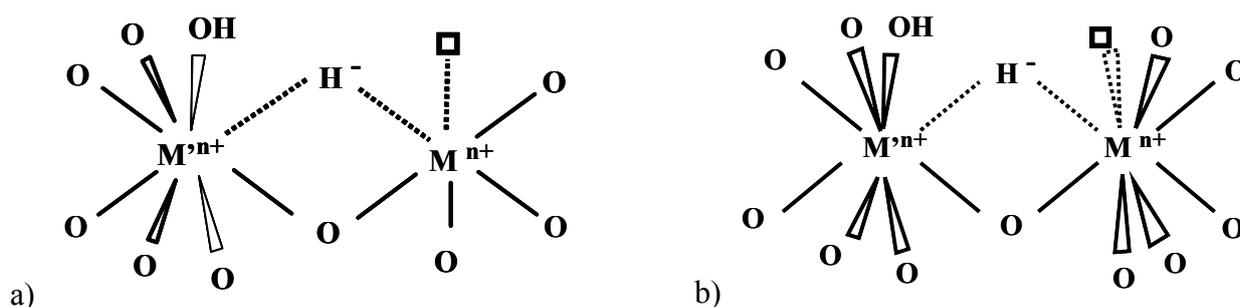


Figure 7 : sites actifs a) à l'interface de particules de NiO , de CeO_2 ou de solution solide. b) dans la solution solide (de cérium-nickel ou cérium-nickel-zirconium).

\square : lacune anionique. (nombre arbitraire)

$M^{n+} = Ni^{2+}, Ni^{\delta+}$;

$M^{n+} = Ce^{4+}, Ce^{3+}, Al^{3+}, Zr^{4+}, Zr^{3+}, Ni^{2+}, Ni^{\delta+}$

Au laboratoire, des études ont montré que les oxydes mixtes du type $CeNi_xO_y$ [138, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 149] et $CeCu_xO_y$ [135] contiennent, après réduction sous flux d'hydrogène, des espèces hydrogène réactives capables d'hydrogéner un diène en absence d'hydrogène gazeux [141, 142, 143, 144, 145, 146]. Ces solides une fois traités sous hydrogène deviennent des « réservoirs d'hydrogène » capables d'hydrogéner l'isoprène en

absence d'hydrogène gazeux. De plus, sur une même série de composés, il existe une corrélation entre l'activité catalytique des solides et leur capacité à stocker de l'hydrogène.

Au laboratoire, il a été mis en évidence par RMN sur des oxydes mixtes à base de cuivre traité sous hydrogène, des espèces hydrogène insérées dans le solide [147]. La capacité du solide à stocker des espèces réactives a ensuite été mesurée par une méthode dynamique de dosage impliquant l'hydrogénation de l'isoprène (Figure 8), et a été vérifiée grâce à un marquage isotopique par du deutérium du solide ou de la phase gazeuse [141, 146].

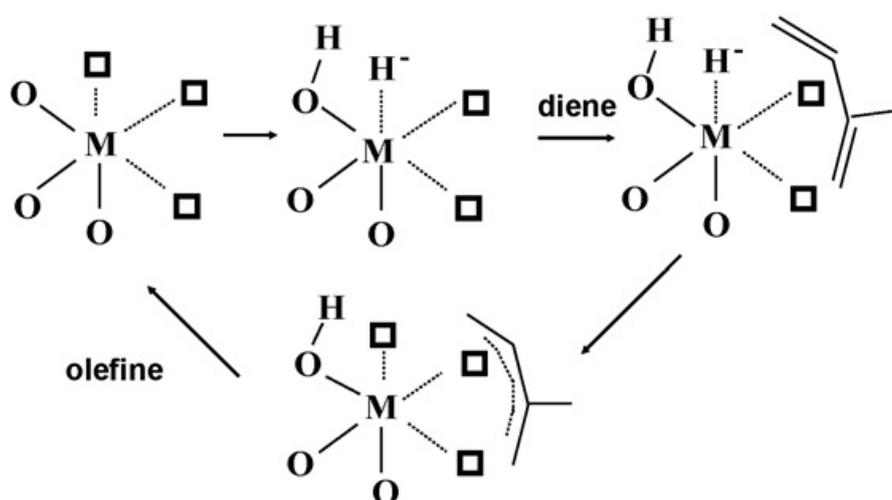


Figure 8 : Mécanisme d'hydrogénation d'un diène en absence d'hydrogène

La méthode de dosage des espèces hydrogène extractibles (noté H*) consiste à activer le solide sous flux d'hydrogène à une température de traitement (notée T_t) puis d'introduire dans le circuit un mélange gazeux d'hélium+isoprène, l'hydrogénation du diène permet alors de déterminer H*. L'hydrogénation de l'isoprène est une réaction de surface, mais les sites actifs sont ensuite régénérés grâce à la migration d'hydrogène stocké dans la masse du solide.

Le Tableau 3 regroupe les quantités H* trouvées par cette méthode pour des oxydes mixtes à base de cuivre après un traitement sous flux d'hydrogène à T_t . la valeur la plus importante est trouvée pour le composé Cu-Zn-O traité sous H_2 à $T_t = 250^\circ C$ et elle est égale à $17,9 \text{ mmol.g}^{-1}$.

Tableau 3 : H^* contenu dans les oxydes mixtes à base de cuivre prétraité sous flux d'hydrogène à T_t [148]

Catalyseurs	Cu-Cr-O	Cu-Al-O	Cu-Zn-O
T_t (K)	423	573	523
$H^* 10^3 \text{ mol.g}^{-1}$	13,0	7,2	17,9

Le Tableau 4 présente les résultats obtenus sur des oxydes mixtes de type CeNi_xO_y ($0.2 < x < 0.7$), préparés par co-précipitation puis calcinés sous flux d'air à 500°C [150]. Ces solides, étudiés au laboratoire, présentent des résultats supérieurs aux oxydes mixtes à base de cuivre, et le plus élevé: $H^*=29,5 \text{ mmol.g}^{-1}$ est obtenu pour le $\text{CeNi}_{0,7}\text{O}_y$ traité à $T_t=250^\circ\text{C}$ correspondant à une formulation: $\text{H}_{6,8}\text{CeNi}_{0,7}\text{O}_y$. Les capacités de stockage des solides ont été optimisées grâce à l'ajout d'aluminium ou de zirconium. Dans ce cas, la quantité maximum extractible d'hydrogène est de 100 mmol.g^{-1} (10 % de la masse) pour $T_t=200^\circ\text{C}$. Ce résultat très particulier a été trouvé pour un intervalle de températures très étroit. Cependant, pour une gamme de températures plus large, entre 250°C et 800°C , la concentration en hydrogène obtenue ($H^*=60 \text{ mmol.g}^{-1}$) est supérieure à ce qui a été trouvé précédemment sur les oxydes mixtes à base de cérium-nickel.

De plus, une étude récente reporte un dosage chimique de l'hydrogène du solide en utilisant le toluène comme molécule à hydrogéner. Cette étude a été effectuée au laboratoire sur des solides de type $\text{CeNi}_x\text{M}_{0,5}\text{O}_y$ non calcinés ($M = \text{Zr}$ ou Al), elle présente l'évolution de l'activité d'hydrogénation du toluène en l'absence d'hydrogène gazeux en fonction de la température de pré-traitement [150]. Le toluène étant plus difficile à hydrogéner que l'isoprène, les valeurs H^* trouvées sont plus faibles que celles reportées précédemment. Par exemple, pour $\text{CeNi}_3\text{Zr}_{0,5}\text{O}_y$, la concentration en espèces H^* est égale à $5,3 \text{ mmol.g}^{-1}$ pour $T_t=200^\circ\text{C}$ et pour $\text{CeNi}_3\text{Al}_{0,5}\text{O}_y$ la concentration en espèces H^* est égale à $7,3 \text{ mmol.g}^{-1}$ pour $T_t=300^\circ\text{C}$ [150].

Tableau 4 : H^* contenu dans les oxydes mixtes à base de cérium calcinés et traités sous hydrogène à T_t [149]

Catalyseurs	T_t (K)	H^* (mmol.g ⁻¹)	formule	ref
CeNi _{0,2} O _y	523	19,8	CeNi _{0,2} O _y H _{3,8}	[149]
CeNi _{0,5} O _y	523	19,4	CeNi _{0,5} O _y H _{4,1}	[149]
CeNi _{0,7} O _y	523	29,5	CeNi _{0,7} O _y H _{6,8}	[149]
CeCu _{0,5} O _y	473	11,8	CeCu _{0,5} O _y H _{2,5}	[149]
CeCu ₁ O _y	373	17,3	CeCu ₁ O _y H _{4,4}	[149]
CeNi ₁ Al _{0,5} O _y	523	41	CeNi ₁ Al _{0,5} O _y H _{9,2}	[150]
CeNi ₁ Zr _{0,5} O _y	473	100	CeNi ₁ Zr _{0,5} O _y H _{18,4}	[150]

Par conséquent, ces solides sont de bons candidats pour le stockage de l'hydrogène sous forme solide. En particulier, le stockage en hydrogène peut être optimisé par la présence d'aluminium ou de zirconium.

Chapitre 2 : Caractérisation des solides

Les oxydes mixtes à base de cérium-nickel ont été étudiés au laboratoire pour leur très bonne réactivité en catalyse et pour leur capacité à stocker de l'hydrogène. En particulier, ces solides présentent, une fois traités sous hydrogène, des sites actifs responsables de l'activité catalytique et du stockage de l'hydrogène. Il a été vu que la composition de ces solides influence fortement la réactivité, donc les sites actifs, et la quantité d'hydrogène pouvant être stocké.

La plupart des solides étudiés au laboratoire étaient des solides calcinés. Ils sont composé d'une phase cérique, d'une solution solide de cérium nickel, et pour un rapport Ni/Ce > 0,5 d'une phase oxyde de nickel. L'espèce Ni peut également être insérée dans une solution solide de cérium zirconium pour les composés contenant du zirconium. De plus, il a été montré qu'il existe un système redox mettant en jeu les différents cations et permettant d'une part la réduction des ions à plus basse température et d'autre part la création de lacunes anioniques en plus grandes quantités. Les sites actifs ont été localisés aux interfaces des différentes phases ou dans la solution solide.

Afin de réaliser les expériences de diffusion de neutrons, plusieurs échantillons ont été préparés en grande quantité. La présence de phases particulières a été jugée comme importante, celle-ci dépend beaucoup de la préparation et la quantité préparée peut avoir une grande influence. Il a donc été nécessaire de caractériser les solides étudiés et de comparer les résultats obtenus avec les études précédentes. De plus, dans ce travail, les solides précurseurs ont été étudiés de manière plus approfondie.

Dans la première partie de ce chapitre, la texture (porosité) et structure (DRX) des solides seront étudiées à l'état précurseur puis après calcination sous forme oxyde. Dans la deuxième partie, l'état partiellement réduit sera étudié par thermogravimétrie (ATG) et par réduction en température programmée (TPR). De plus, la porosité d'un solide traité sous H₂ à différentes températures sera aussi étudiée.

1 Présentation et préparation des solides

Les solides étudiés sont des oxydes mixtes massiques à base de cérium et de nickel préparés par coprécipitation des nitrates correspondants dilués dans de l'eau distillée ($C=0,5 \text{ mol. L}^{-1}$) dans un mélange méthanol/ triéthylamine ($C_{\text{TEA}}=1,5\text{M}$). Le mélange ainsi obtenu est filtré à température ambiante sur un verre fritté relié à une pompe. Le précipité est ensuite lavé 5 fois alternativement par de l'eau distillée et par du méthanol afin d'éliminer les traces de triéthylamine résiduelles. A chaque lavage, le solide est refiltré jusqu'à obtenir une pâte. Après le dernier lavage (eau), la pâte est séchée à l'étuve (100°C) pendant une nuit afin d'éliminer les dernières traces d'eau. Les solides, qui ont été testés après ce traitement sont notés $\text{CeNi}_x\text{M}_z\text{O}_y$ (s). Certains solides ont été étudiés après avoir été calcinés à 500°C sous air (2L.h^{-1}) pendant 5 heures, ils sont notés $\text{CeNi}_x\text{M}_z\text{O}_y$ (c).

Les solides étudiés sont du type $\text{CeNi}_x\text{M}_z\text{O}_y$ où x est le rapport molaire entre Ni/Ce ($0,5 \leq x \leq 5$) et M est soit Al soit Zr, z étant le rapport molaire M/Ce ($z= 0$ ou $0,5$), ainsi les solides binaires sont notés CeNi_xO_y . Les solides seront repérés dans ce document grâce à leur formule théorique. Les stoechiométries exactes, vérifiées par analyse centésimale, sont reportées dans le Tableau 5, et tous les résultats (tableaux et figures) présentés dans ce travail tiennent compte des valeurs réelles. Pour les besoins d'analyse par diffusion de neutrons, certains solides ont été préparés en très grande quantité (de 100g à 200g) et sont notés II, les autres solides ont été préparés en plus petite quantité (environ 6g) et sont notés I.

2 Analyses élémentaires et surfaces spécifiques

Pour chaque solide, la proportion de Ni dans le composé est présentée par le rapport Ni/M_t , correspondant à la quantité de nickel (noté Ni) sur la quantité totale de métal (noté M_t). Ce rapport a été calculé suivant l'équation 1. Les résultats ainsi obtenus sont présentés dans le Tableau 6.

$$\text{Ni}/M_t = \text{Ni} / \sum \text{métaux} \quad (\text{équation 1})$$

L'aire spécifique de chaque solide est déterminée à l'aide d'un appareil QUANTASORB junior (ankersmidt). La technique utilisée est la méthode BET (Brunauer Emmet Teller). Les solides analysés à l'état séché, précurseurs des oxydes, et notés

CeNi_xM_zO_y(s), (sauf ceux contenant Al), possèdent une aire spécifique supérieure à 100 m².g⁻¹ et la calcination à 500°C diminue l'aire spécifique.

Tableau 5 : Analyses centésimales et formules des solides binaires et ternaires

Formule théorique	% _{mass} Ce	% _{mass} Ni	% _{mass} M	Formule réelle
CeNi _{0,5} O _y (s) I	55,05	17,30		CeNi _{0,5} O _y (s) I
CeNi ₁ O _y (s)I	40,8	20,42		CeNi _{1,2} O _y (s)I
CeNi ₁ O _y (c)II	53,5	20,36		CeNi _{0,9} O _y (c)II
CeNi ₂ O _y (s)I	34,08	27,89		CeNi ₂ O _y (s)I
CeNi ₃ O _y (s)I	27,52	34,30		CeNi ₃ O _y (s)I
CeNi ₅ O _y (s)I	19,23	39,86		CeNi ₅ O _y (s)I
CeNi ₁ Zr _{0,5} O _y (s)I	46,34	16,82	12,53	CeNi _{0,9} Zr _{0,41} O _y (s)I
CeNi ₁ Zr _{0,5} O _y (c)II	48,44	18,07	13,50	CeNi _{0,9} Zr _{0,41} O _y (c)II
CeNi ₁ Al _{0,5} O _y (s)I	35,30	13,60	3,48	CeNi ₁ Al _{0,5} O _y (c)I
CeNi ₁ Al _{0,5} O _y (c)II	46,90	20,43	4,97	CeNi ₁ Al _{0,5} O _y (c)II
CeNi ₃ Zr _{0,5} O _y (s)I	23,75	28,24	6,14	CeNi _{2,8} Zr _{0,41} O _y (c)II
CeNi ₃ Al _{0,5} O _y (s)I	28,4	22,48	2,77	CeNi ₃ Al _{0,55} O _y (c)II

Une autre étude récente effectuée sur des oxydes mixtes binaires séchés de type CeNi_xO_y avec x compris entre 0,04 et 1,2 préparés par coprécipitation dans de la TEA à 60°C [101] présente également des surfaces spécifiques de 100-150 m².g⁻¹.

Le solide CeNi₁O_y(c) présente des aires spécifiques variant du simple au double suivant le lot I ou II, montrant la grande influence de la préparation.

L'évolution de l'aire spécifique du CeNi₅O_y en fonction de la température de calcination a été précédemment étudiée par C.Lamonier [151] : la surface spécifique de CeNi₅O_y à l'état séché est de 190 m².g⁻¹, de 154 m².g⁻¹ après une calcination à 400°C et baisse jusqu'à 85 m².g⁻¹ après une calcination à 500°C.

Dans une étude précédente [152], des solides CeNi_xO_y (c) (0,1 < x < 2,3) et CeNi_xM_{0,5}O_y (c) (M=Al ou Zr et x=1 ou 3) ont déjà été étudiés. Pour les solides CeNi_{0,5}O_y (c), CeNi_{0,9}O_y (c) et CeNi_{2,3}O_y (c) les aires spécifiques reportées sont respectivement de 86 m².g⁻¹

¹, 105 m².g⁻¹ et de 78 m².g⁻¹. Pour CeNi₁Zr_{0,44}O_y (c), CeNi₃Zr_{0,44}O_y (c), CeNi₁Al_{0,6}O_y (c) et CeNi₃Al_{0,6}O_y (c) les aires spécifiques sont 116 m².g⁻¹, 100 m².g⁻¹, 176 m².g⁻¹ et 144 m².g⁻¹.

Tableau 6: Aires spécifiques et rapport molaire entre le nickel et la somme des métaux des solides binaires et ternaires

CeNi _x O _y	A.S (m ² .g ⁻¹)	Ni/Mt	CeNi _x M _z O _y	A.S (m ² .g ⁻¹)	Ni/Mt
CeNi _{0,5} O _y (s) I	110	0,33	CeNi ₁ Zr _{0,5} O _y (s)I	140	0,39
CeNi ₁ O _y (s)I	143	0,54	CeNi ₁ Zr _{0,5} O _y (c)II	115	0,38
CeNi ₁ O _y (c)II	120	0,47	CeNi ₁ Al _{0,5} O _y (s)I	9	0,4
CeNi ₂ O _y (s)I	125	0,67	CeNi ₁ Al _{0,5} O _y (c)II	70	0,4
CeNi ₃ O _y (s)I	120	0,75	CeNi ₃ Zr _{0,5} O _y (s)I	150	0,66
CeNi ₅ O _y (s)I	115	0,83	CeNi ₃ Al _{0,5} O _y (s)I	5	0,66
CeNi ₁ O _y (c)I	60	0,5			

Les solides séchés contenant de l'aluminium ont une aire spécifique très faible, nettement inférieure aux résultats obtenus pour les autres solides, mais ces aires spécifiques augmentent après calcination jusqu'à 70 m².g⁻¹. Comparativement aux études précédentes les résultats obtenus restent cependant nettement inférieurs, mettant en évidence des différences au niveau des composés obtenus.

Partie A : précurseurs (état séché) et oxydes (état calciné)

Les solides à base de cérium et nickel ont déjà fait l'objet de nombreuses caractérisations au sein du laboratoire. Cependant, la préparation a une grande influence sur le composé obtenu même à formulation identique, comme remarqué précédemment, et en particulier au vu des aires spécifiques obtenues. Ceci est d'autant plus important que la quantité de solide préparé dans le présent travail est très grande (200g). Ainsi pour pouvoir analyser les résultats obtenus et les comparer de manière approfondie aux études précédentes, il est nécessaire d'effectuer des caractérisations des solides préparés.

Les études menées précédemment au laboratoire portent surtout sur des oxydes mixtes calcinés [135-139, 141-152], et certaines sur des composés précurseurs (séchés) [151]. Selon la préparation, les conditions opératoires et de traitement ainsi que la teneur en nickel, les solides précurseurs sont constitués d'une phase cérine, d'une solution solide de cérium-nickel du à l'insertion d'ion nickel dans la phase cérine, et d'hydroxyde de nickel dans le cas du CeNi_5O_y . Après calcination l'hydroxyde de nickel est transformé en NiO. Dans le cas des composés contenant du zirconium, une solution solide de cérine zircone a été également mise en évidence.

Comme dans les études précédentes la DRX est utilisée pour caractériser les solides à l'état séché et calciné. De plus, la porosité des échantillons est aussi analysée, la texture de ces composés n'ayant pas fait l'objet d'études précédemment.

A.1 Texture des solides

La porosité a été analysée par la méthode B.E.T à température de l'azote liquide sur un appareil ASAP 2010. Celui-ci permet de déterminer la forme des isothermes d'adsorption et de désorption ainsi que la répartition poreuse. La méthode utilisée est la méthode BJH. Chaque solide a été dégazé pendant 6 heures à 120°C sous flux d'azote dans le but de mesurer l'accessibilité des réactifs gazeux à la surface des solides. Le calcul de la surface spécifique et du volume adsorbé est normalisé pour 1 g de solide dégazé,

1 Généralités

La surface spécifique, la forme et la répartition des pores sont des paramètres importants pour l'accessibilité aux sites actifs présents dans le solide. L'étude de la forme des isothermes d'adsorption et de désorption permet d'obtenir des informations sur la forme des pores.

L'étude de la forme des isothermes d'adsorption et de désorption de N_2 à 77K effectuée sur les solides permet de les classer en différents types de solide, en accord avec la classification IUPAC [153, 154]. Chacun de ces types permet de définir une forme de pores.

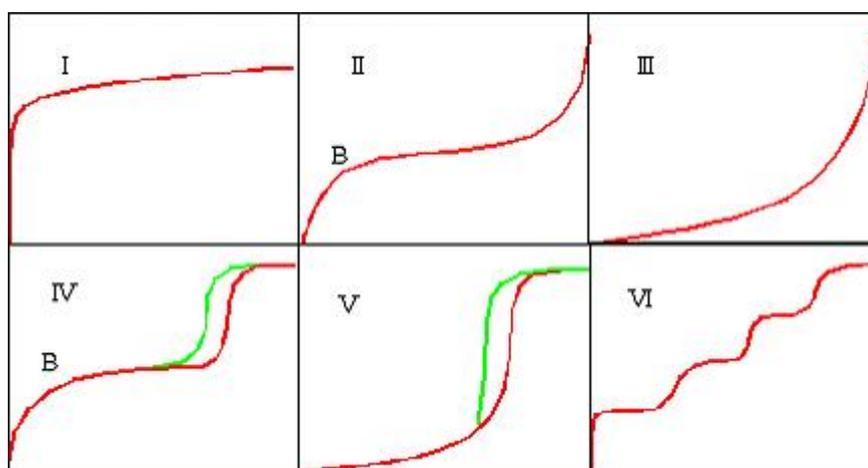


Figure 9 : Présentation des six types d'isothermes standard IUPAC

L'isotherme de type I est caractéristique d'un solide microporeux. L'isotherme de type II est typique d'un solide divisé mais non poreux. Le type III correspond à des solides poreux. Les isothermes de types IV et V sont caractéristiques de solide ayant une affinité avec le gaz. L'hystérésis en particulier est dépendant de la géométrie des pores et est dû à la condensation capillaire de N_2 dans les pores. Le type VI est rare et correspond à des types de carbone spécialisé.

Dans le chapitre précédent, il a été vu que pour les nanotubes de carbones, plusieurs études ont mis en évidence une relation entre la surface spécifique, le stockage de l'hydrogène et la présence de pores de diamètre 2,1 nm et 4nm [43, 58, 33, 35]. De plus, P. J. Branton et coll. [155] ont déterminé pour le solide MCM-41 un isotherme de type 1.

La forme des pores et la forme des hystérisis sont dépendants. [156, 157, 158]. Deux formes particulières de pores vont être discutées dans cette partie, le pore cylindrique et le pore « Ink-bottle ». Les pores « ink-bottle » sont caractérisés par la rupture de pente brutale

lors de la désorption tandis que les pores cylindriques ne présentent pas cette rupture de pente.

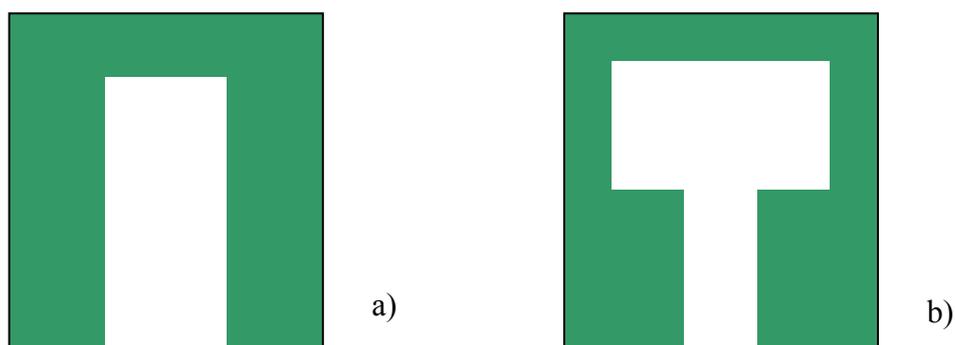


Figure 10 : Présentation schématique de pore cylindrique (a) et "ink-bottle" (b)

2 Aires spécifiques

Les résultats obtenus sur les solides étudiés sont présentés dans le Tableau 7. La comparaison entre les aires spécifiques mesurées par le premier appareil et le deuxième montre une différence d'environ 10%, une variation légèrement plus grande est observée avec le composé $\text{CeNi}_1\text{Zr}_{0,5}\text{O}_Y$ (s) I.

Tableau 7 : Aires spécifiques

Echantillons	Aire spécifique $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	Echantillons	Aire spécifique $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$
$\text{CeNi}_{0,5}\text{O}_Y$ (s)	105	$\text{CeNi}_1\text{Zr}_{0,5}\text{O}_Y$ (s) I	119
CeNi_1O_Y (s) I	134	$\text{CeNi}_3\text{Zr}_{0,5}\text{O}_Y$ (s) I	132
CeNi_2O_Y (s) I	131	$\text{CeNi}_1\text{Zr}_{0,5}\text{O}_Y$ (c) II	105
CeNi_3O_Y (s) I	119	$\text{CeNi}_1\text{Al}_{0,5}\text{O}_Y$ (c) II	75
CeNi_5O_Y (s) I	111		
CeNi_1O_Y (c) I	67		

Compte tenu de l'incertitude sur les mesures, l'ajout de zirconium dans les composés ne modifie quasiment pas la surface spécifique par rapport aux solides binaires correspondants. Comme cela a été vu précédemment, la calcination a pour effet de diminuer l'aire spécifique.

La Figure 11 et la Figure 12 présentent l'évolution de l'aire spécifique en fonction du rapport Ni/Mt, et du rapport Ni/Ce = x pour les solides séchés. La valeur maximum est

obtenue pour le solide $CeNi_1O_y$ (s) I correspondant à $Ni/M_t = 0,55$ ou $x=1,2$. Pour la série $CeNi_xO_y$ (s), une différence d'environ 30% est constatée entre la valeur maximale ($x=1,2$) et la valeur minimale ($x=0,5$).

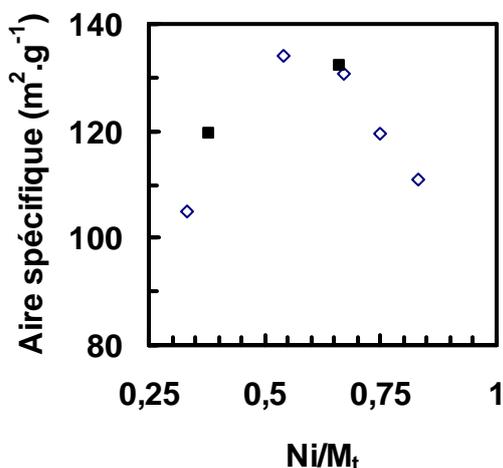


Figure 11 : Evolution de l'aire spécifique des solides $CeNi_xO_y$ (s) (symboles creux) et $CeNi_xZr_{0,5}O_y$ (s) I (symboles pleins) en fonction de Ni/M_t

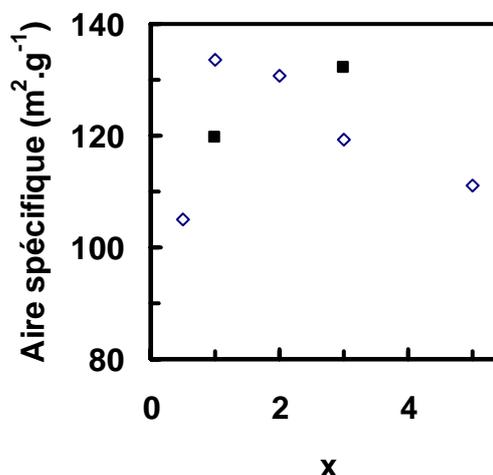


Figure 12 : Evolution de l'aire spécifique des solides $CeNi_xO_y$ (s) (symboles creux) et $CeNi_xZr_{0,5}O_y$ (s) I (symboles pleins) en fonction de x .

Il ressort de ces résultats que la présentation en fonction du rapport Ni/M_T est plus judicieuse car le rapport Ni/M_T correspond à la proportion de Ni dans les échantillons, ce qui permet de comparer les solides binaires et ternaires à proportion de Ni équivalente.

Les valeurs d'aire spécifique étant proches les unes des autres, l'aire spécifique semble donc dépendre faiblement du rapport Ni/M_t , et de façon plus importante de la calcination.

3 Les solides binaires

a) Présentation des courbes isothermes et de la répartition des pores

Les figures 6 à 11 présentent les isothermes d'adsorption et de désorption obtenues pour la série de solides binaires séchés et calcinés. Les isothermes sont de type IV suivant la nomenclature de l'IUPAC.

La Figure 13 ($x=0,5$) et la Figure 14 ($x=1$) présentent une forme de l'isotherme d'adsorption et de désorption caractéristique d'un solide contenant des pores « Ink-bottle »[155, 156] c'est-à-dire un pore dont le diamètre d'entrée est plus petit que le diamètre interne. Une forte proportion de pores microporeux est caractérisée par une saturation du volume adsorbé pour un rapport P/P_0 grand lors de l'adsorption. La forme des pores est déterminable grâce la forme de l'isotherme de désorption. Ici la rupture de pente brutale est caractéristique de pores « Ink-bottle ». Il est important de noter que même si l'allure des courbes isothermes est semblable, l'échelle est différente. Dans cette partie, seule la forme des courbes isothermes est discutée.

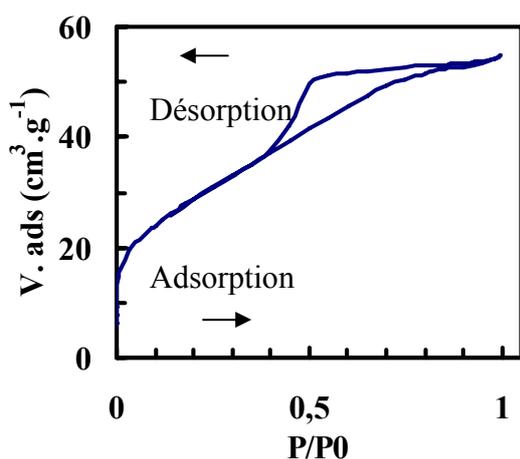


Figure 13: Isothermes d'adsorption et de désorption du $CeNi_{0,5}O_y(s)I$

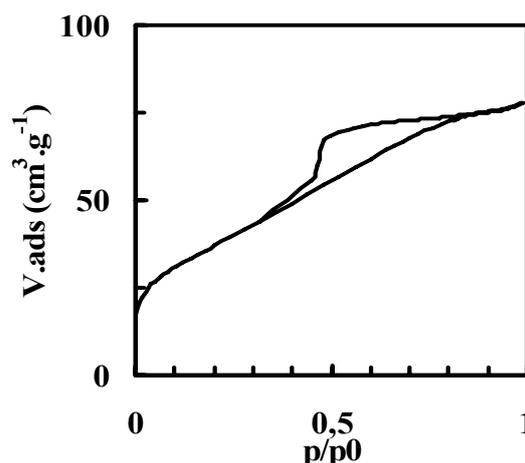


Figure 14: Isothermes d'adsorption et de désorption du $CeNi_1O_y(s)I$

Les Figure 15 à Figure 17 ($x= 2; 3; 5$) ne présentent pas de saturation pour l'isotherme d'adsorption. Cela est caractéristique d'un solide contenant une proportion importante de pores mésoporeux ($2nm < \text{diamètre} < 100nm$). De plus, l'isotherme de désorption présente une forme arrondie, suivie tardivement par une chute brutale. Cette particularité est caractéristique de pores majoritairement cylindriques. Plus la teneur en nickel est forte plus cette particularité est marquée

La Figure 18 présente l'isotherme d'adsorption et de désorption du $CeNi_1O_y$ (c) I. On remarque, contrairement au solide non calciné, un faible caractère « ink-bottle », une légère saturation en fin d'adsorption qui suggère que la quantité de micropores soit plus faible que pour le solide non calciné et un plus grand caractère cylindrique des pores présents dans le solide. Ce constat pourrait être imputable à une détérioration de type effondrement du « goulot » d'entrée due à l'augmentation de la température lors de la calcination.

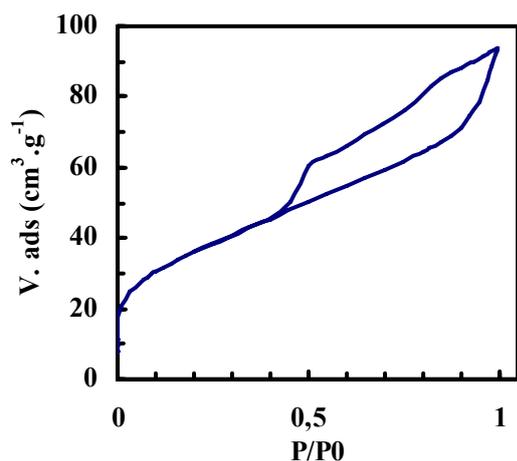


Figure 15 : Isothermes d'adsorption et de désorption du $CeNi_2O_y$ (s) I

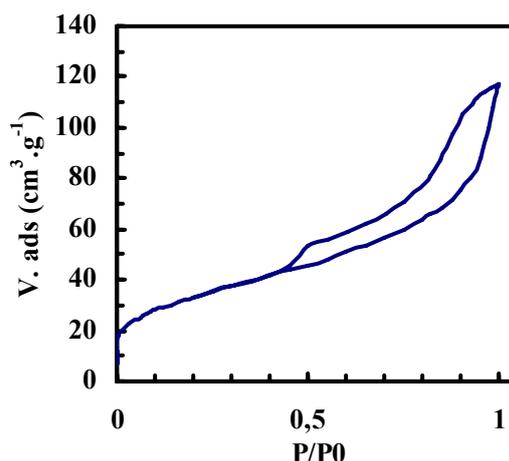


Figure 16 : Isothermes d'adsorption et de désorption du $CeNi_3O_y$ (s) I

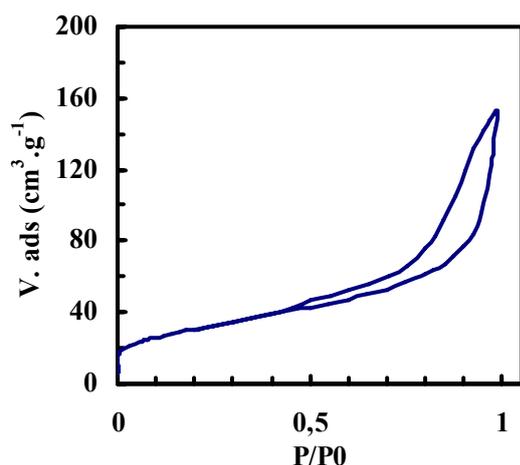


Figure 17 : Isothermes d'adsorption et de désorption du $CeNi_5O_y$ (s) I

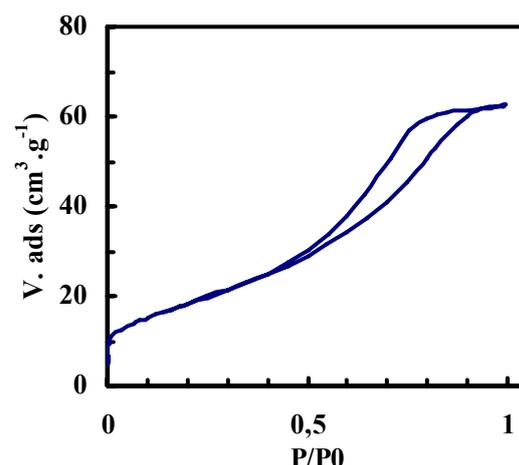


Figure 18 : Isothermes d'adsorption et de désorption du $CeNi_1O_y$ (c) I

L'étude des isothermes d'adsorption et de désorption a permis d'obtenir des informations sur la présence de mésopore dans les solides. Quoiqu'il en soit, pour avoir une évaluation plus précise, la répartition poreuse a été mesurée. Les figures sont présentées en échelle logarithmique de 2 nm à 100 nm afin de visualiser la distribution des pores dans le domaine des mésopores ($2 \text{ nm} \leq \text{diamètre des pores} \leq 100 \text{ nm}$).

La Figure 19 présentent le volume adsorbé d'azote en fonction du diamètre des pores (nm) pour les solides binaires séchés. Tous les solides présentent un pore de diamètre moyen de 4 nm, excepté le CeNi_2O_y (s) I dont le diamètre moyen est 6,2nm (Figure 19, 3). Les Figure 19; 1 et 2 représentent les oxydes mixtes binaires séchés pour $x=0,5$ et $x=1$. Dans les deux cas un seul diamètre de pores à 4 nm est visible. De plus, le volume de gaz adsorbé pour les petits diamètres ($2 \text{ nm} < \varnothing < 4 \text{ nm}$) suggère la présence de micropores.

La Figure 19; 3 montre la distribution poreuse pour CeNi_2O_y (s) I, le solide est composé d'un seul diamètre moyen égal à 6,2 nm avec toutefois un épaulement aux environs de 4 nm mais peu d'adsorption de gaz pour les pores de petits diamètres.

Pour $x=3$ (Figure 19; 4) plusieurs diamètres moyens sont observés, un à 4 nm qui est le diamètre majoritaire, un à 9,3 nm et le dernier à 15 nm. Comme pour les solides contenant moins de nickel, cela est en accord avec les observations faites sur les isothermes d'adsorption et de désorption des solides correspondants, c'est-à-dire que le solide contient une forte quantité de mésopores.

Pour $x=5$, la distribution poreuse est présentée sur la Figure 19; 5, comme pour l'oxyde binaire séché CeNi_3O_y (s) I, trois diamètres de pores sont visibles : le premier à 4 nm, le deuxième à 9,2 nm et le troisième à 18,3 nm. Cela est en accord avec les observations faites sur les isothermes d'adsorption et de désorption des solides correspondants, c'est-à-dire que le solide contient une forte quantité de mésopores.

La Figure 19, 5 montre la répartition poreuse pour le solide CeNi_1O_y (c) I. Comme pour le solide non calciné, le diamètre moyen le plus important est de 4 nm mais un autre (8,3 nm) est visible. Celui-ci peut expliquer la plus faible saturation de l'isotherme d'adsorption observée précédemment, due au caractère moins microporeux du solide calciné.

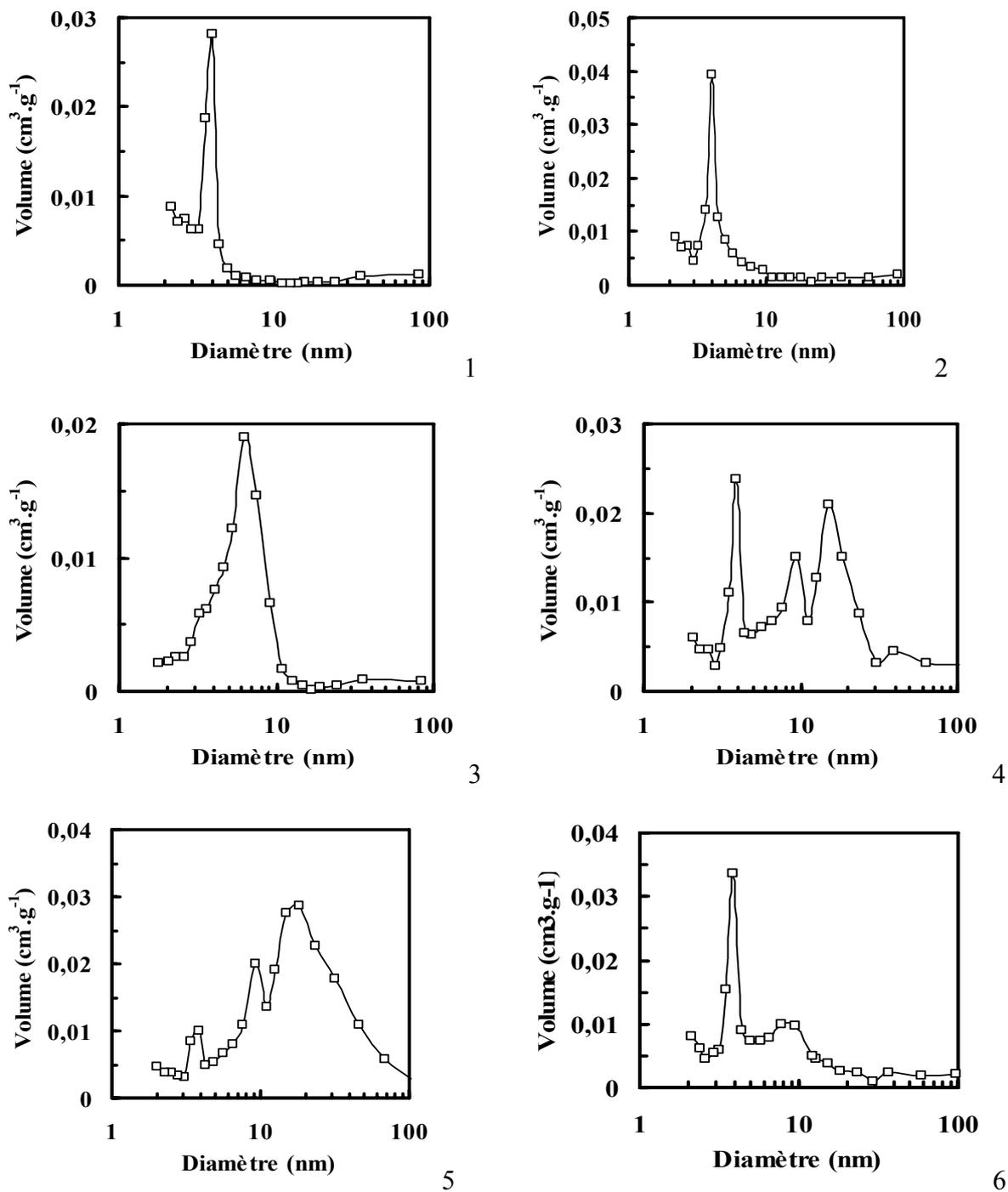


Figure 19: Distribution poreuse de $CeNi_{0,5}O_{\gamma}$ (s) I (1), $CeNi_1O_{\gamma}$ (s) I (2), $CeNi_2O_{\gamma}$ (s) I (3), $CeNi_3O_{\gamma}$ (s) I (4), $CeNi_5O_{\gamma}$ (s) I (5) et $CeNi_1O_{\gamma}$ (c) I (6)

La Figure 20 regroupe la répartition poreuse, dans le domaine des mésopores, du $CeNi_1O_{\gamma}$ I séché (s) et calciné (c). L'observation attentive de la répartition poreuse montre que parallèlement au fait que le solide calciné présente un pic à 4 nm de plus faible intensité que celui du solide séché, il présente un second pic à 8,3 nm, absent dans le solide séché. De

plus, la forme des isothermes d'adsorption et de désorption de ces solides avait suggéré que le solide séché serait composé de plus de pores de formes « Ink-bottle » que le solide calciné. Cela peut suggérer une dégradation de certains pores « ink-bottle » dont le « goulot », en s'effondrant, crée une seconde catégorie de pores dont le diamètre est plus important. Cependant, il est important de signaler que cette différence peut également provenir d'un changement de phase. Dans la suite de ce chapitre, les phases cristallographiques seront étudiées par diffraction de rayons X.

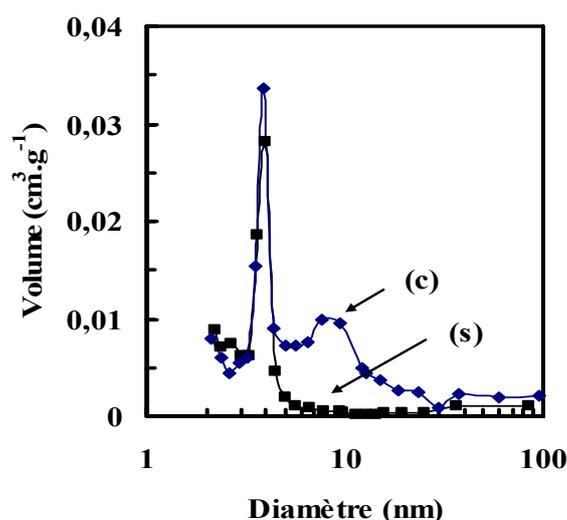


Figure 20: Distribution poreuse, du $CeNi_1O_yI(s)$ et (c)

b) Influence de la quantité de nickel

L'ensemble des isothermes d'adsorption et de désorption a été rassemblé dans la Figure 21. L'étude de l'évolution de la forme des isothermes d'adsorption et de désorption met en évidence la diminution de la saturation du volume adsorbé pour P/P_0 élevé quand x augmente. Ce qui montre la présence de micropores, en quantité significative pour $CeNi_xO_y$ (s) avec $x=0,5$ et 1.

La Figure 21 montre que la forme de l'hystérésis est différente suivant la quantité de nickel présent dans le solide. Pour les solides contenant peu de nickel ($x \leq 1$) sa forme est caractéristique des pores « Ink-bottle ». Pour les solides contenant plus de nickel ($x \geq 2$), le caractère cylindrique est plus marqué.

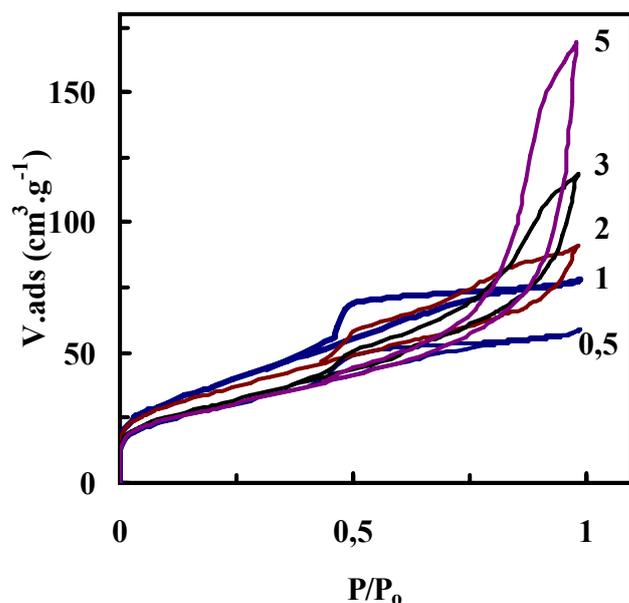


Figure 21: Isothermes d'adsorption et de désorption du $CeNi_xO_y(s) I$.

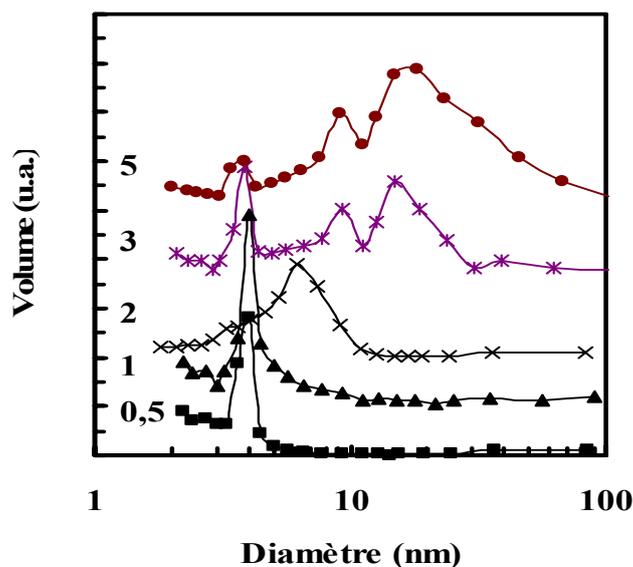


Figure 22 : Distribution poreuse des solides $CeNi_xO_y (s)$ ($0,5 \leq x \leq 5$) décalé

La Figure 22 regroupe la répartition poreuse des solides $CeNi_xO_y I$ séchés superposés par x croissant ($0,5 \leq x \leq 5$). Pour les solides contenant une faible quantité de nickel ($x \leq 1$) un seul diamètre moyen est observé à 4 nm. Ceci est en accord avec la forme des isothermes d'adsorption et de désorption décrits précédemment dans la Figure 21. Un diamètre moyen ($\varnothing = 4$ nm) est commun à chaque solide excepté pour $x=2$ dont le diamètre moyen est 6,2 nm, de plus, l'augmentation de la quantité de nickel amène une augmentation

du nombre de diamètres moyens ainsi qu'une augmentation de la taille des pores. Cela est en accord avec les observations précédentes où les isothermes d'adsorption suggéraient l'augmentation du caractère mésoporeux des solides.

La Figure 23 met en évidence l'évolution du nombre de diamètre des pores présents dans les oxydes binaires séchés ainsi que l'évolution de la quantité de diamètres moyens présents dans ces solides selon la quantité de nickel. L'ordonnée représente le diamètre des pores repérés dans chaque solide et l'abscisse est reportée en fonction du rapport Ni/Ce=x. Les valeurs exactes des diamètres moyens sont regroupées avec les valeurs obtenues pour les oxydes mixtes ternaires dans le Tableau 8. En observant ce graphique, il est évident que l'ajout de nickel dans le solide séché augmente la taille moyenne des pores contenus dans le solide, ainsi que le nombre de diamètres moyens de pore. Cependant, il est important de noter qu'un diamètre est commun à la majorité des solides : 4 nm ou 40 Å.

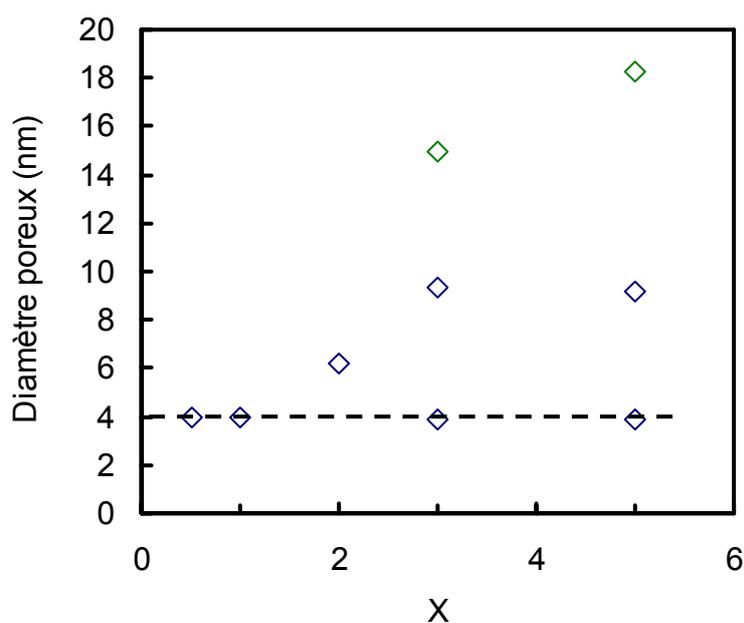


Figure 23: Diamètre des pores en fonction de la teneur en nickel sur les $CeNi_xO_y$ (s) I

Une étude récente effectuée sur des solides binaires séchés de types $CeNi_xO_y$ avec x compris entre 0,04 et 1,2 préparé par coprécipitation dans la TEA à 60°C [159] reporte deux

tailles de pores, évaluées à 8-12 nm et 12-15nm. Les différences de diamètre des pores peuvent être expliquées par la méthode de préparation.

4 Les solides ternaires

La seconde série de solides testée est une série d'oxydes mixtes ternaires. Après la présentation des résultats, l'influence de l'ajout du zirconium ou de l'aluminium est discutée.

a) Présentation des courbes isothermes et de la répartition des pores

Les Figure 24; 1 à 4 représentent les isothermes d'adsorption et de désorption obtenues pour la série ternaire. Chacun de ses solides présentent des isotheremes caractéristiques de solides contenant des mésopores.

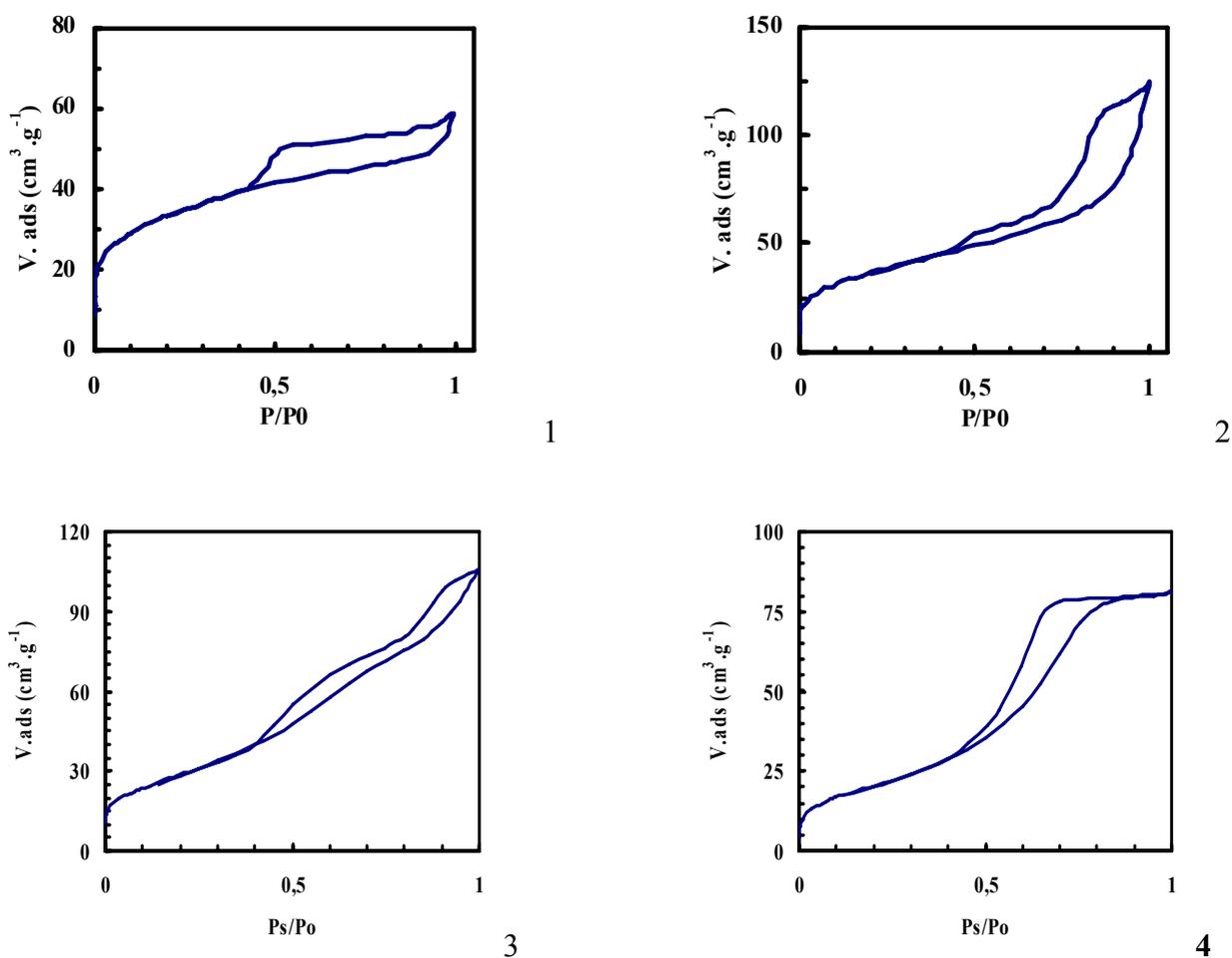


Figure 24 : Isothermes d'adsorption et de désorption des solides $\text{CeNi}_1\text{Zr}_{0.5}\text{O}_Y$ (s) I (1), $\text{CeNi}_3\text{Zr}_{0.5}\text{O}_Y$ (s) I (2), $\text{CeNi}_1\text{Zr}_{0.5}\text{O}_Y$ (c) II (3), et $\text{CeNi}_1\text{Al}_{0.5}\text{O}_Y$ (c)II (4).

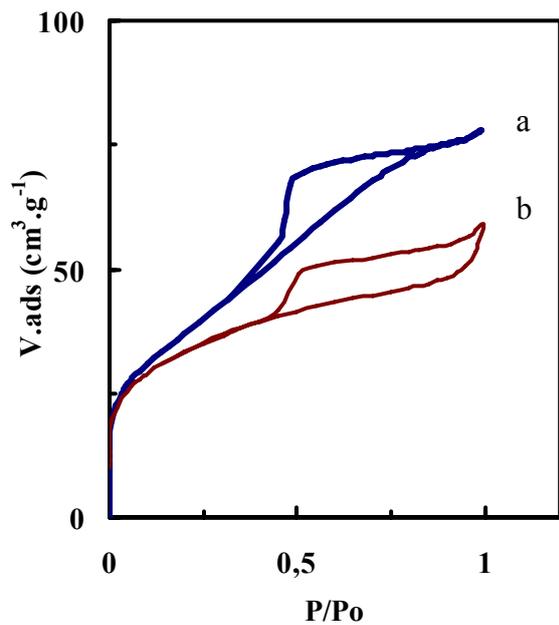
Les Figure 24; 1; 2 et 3 sont les isothermes d'adsorption et de désorption du $\text{CeNi}_1\text{Zr}_{0,5}\text{O}_Y$ (s) I, $\text{CeNi}_3\text{Zr}_{0,5}\text{O}_Y$ (s) I et $\text{CeNi}_1\text{Zr}_{0,5}\text{O}_Y$ (c) II. Les deux premières isothermes d'adsorption et de désorption sont de type IV, tandis que le troisième est un mélange du type IV et du type VI. Ceux-ci présentent la forme caractéristique d'un solide contenant des pores cylindriques cependant la chute suggère la présence de pores de forme « ink-bottle » [76-78].

Le $\text{CeNi}_1\text{Al}_{0,5}\text{O}_Y$ (c) II présenté par la Figure 24; 6 est de type IV et est caractéristique de pores de types « ink-bottle »

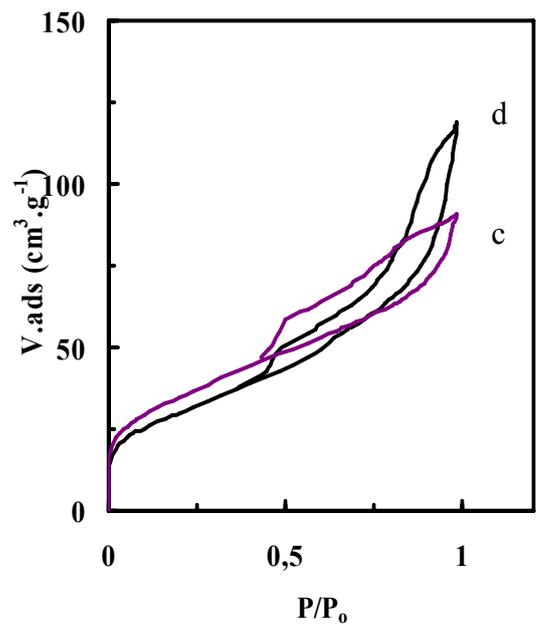
b) Influence de l'ajout du zirconium et de l'aluminium

Afin d'étudier l'effet de l'ajout de zirconium sur la forme et la répartition des pores dans ces solides, les courbes isothermes d'adsorption et de désorption ont été regroupées Figure 25 a et b pour $x = 1$ et Figure 25 c et d pour $x = 3$. L'isotherme d'adsorption du $\text{CeNi}_1\text{Zr}_{0,5}\text{O}_Y$ (s) I présente une saturation plus rapide et sur un plus large intervalle de P/P_0 même si pour des valeurs de P/P_0 élevées le volume adsorbé augmente brutalement et suggère la présence de mésopores pour l'oxyde ternaire.

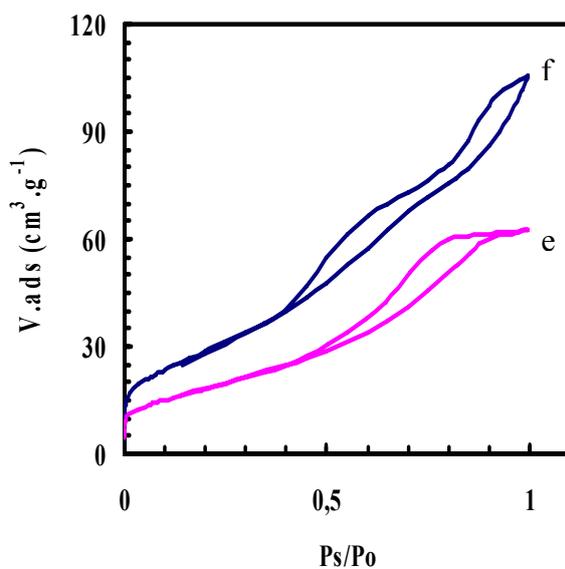
La Figure 25, 2 rassemble les isothermes d'adsorption et de désorption des oxydes mixtes binaires et ternaires quand $x = 3$. Leurs études attentives montrent que l'ajout de zirconium augmente fortement le volume adsorbé pour un rapport P/P_0 important. Cela suggère que le volume d'azote pouvant être adsorbé est plus important pour l'oxyde mixte ternaire. De plus, lors de la désorption, le volume d'azote désorbé pour les valeurs de P/P_0 importantes est plus grand dans le cas de l'oxyde ternaire que dans le cas de l'oxyde binaire qui a une forme plus complexe. Les deux courbes de désorption présentent une chute brutale aux environs de $P/P_0 = 0,4$, ce qui indique la présence de pores de forme « Ink-bottle ».



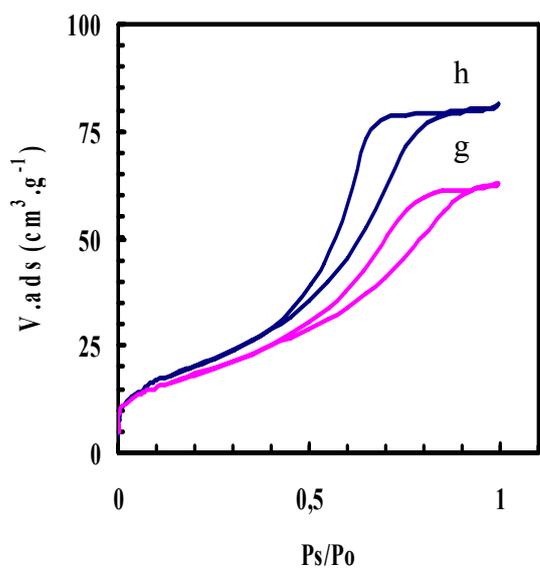
1



2



3



4

Figure 25 : Isothermes d'adsorption et de désorption, du $CeNi_1O_Y$ I (s) (a) et du $CeNi_1Zr_{0,5}O_Y$ (s) (b) (figure 1), du $CeNi_3O_Y$ (s) I (c) et du $CeNi_3Zr_{0,5}O_Y$ (s) I (d) (figure 2), du $CeNi_1O_Y$ I (c) (e) et du $CeNi_1Zr_{0,5}O_Y$ II (c) (f) (figure 3) et du $CeNi_1O_Y$ I (c) (g) et $CeNi_1Al_{0,5}O_Y$ II (c) (h) (figure 4)

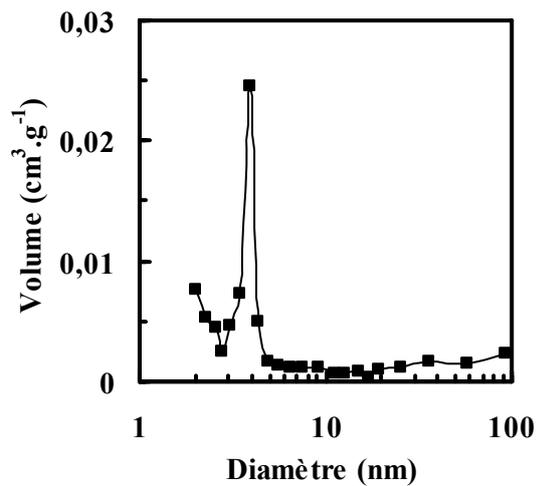
La Figure 25, 3 compare les isothermes d'adsorption et de désorption des oxydes mixtes calcinés $CeNi_1O_Y$ I (c) (e) et $CeNi_1Zr_{0,5}O_Y$ II (c) (f). L'ajout de zirconium modifie fortement l'allure des isothermes d'adsorption et de désorption. En particulier, l'absence de

saturation pour P/P_0 élevé suggère que le solide a un fort caractère mésoporeux. La Figure 25, 4 présente les isothermes d'adsorption et de désorption des oxydes mixtes calcinés $CeNi_1O_Y$ I (c) (g) et $CeNi_1Al_{0,5}O_Y$ II (c) (h). L'ajout d'aluminium ne modifie pas la forme des isothermes qui restent caractéristiques de pores de forme « Ink-bottle ».

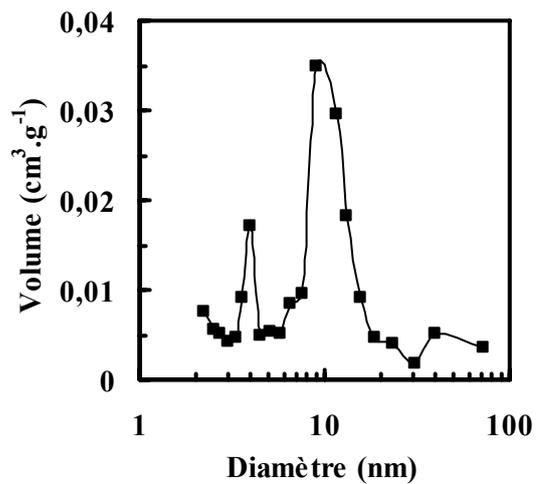
La Figure 26 présente le volume adsorbé d'azote en fonction du diamètre des pores (nm) pour les solides ternaires. Le $CeNi_1Zr_{0,5}O_Y$ (s) I (Figure 26, 1) présente un optimum d'adsorption d'azote pour les pores à 4 nm, la répartition des pores est similaire à la répartition des pores observée précédemment pour l'oxyde mixte séché correspondant (Figure 19, 2).

Le $CeNi_3Zr_{0,5}O_Y$ (s) I (Figure 26, 2) montre une adsorption à 4 nm et un maximum d'adsorption d'azote à 10 nm. De plus, contrairement au solide binaire séché correspondant. (Figure 19, 6), il ne présente pas de pores de diamètre moyen égal à 15 nm. L'ajout de zirconium ne modifie pas la répartition poreuse pour une faible quantité de nickel. Par contre, la répartition des pores est différente pour une quantité supérieure de nickel.

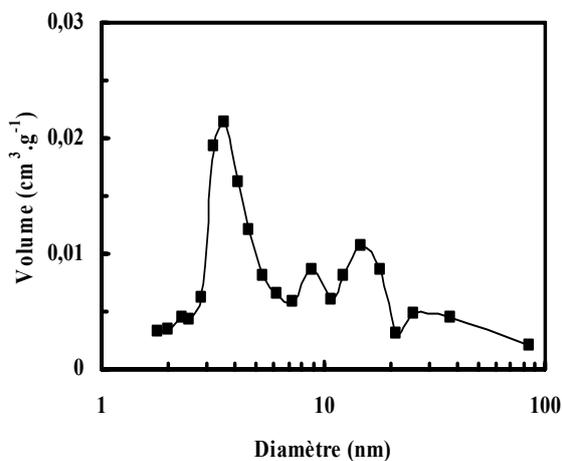
La Figure 26, 3 présente la répartition poreuse du $CeNi_1Zr_{0,5}O_Y$ (c) II et montre trois diamètres de pores à 3,6 nm, 8,9 nm et 14,8 nm. La calcination a ici pour effet de diminuer la taille du diamètre majoritaire (4 nm \rightarrow 3,6 nm) et l'augmentation du nombre de diamètre moyen. Cet effet a déjà été observé lors de cette étude pour le $CeNi_1O_Y$ (Figure 20)



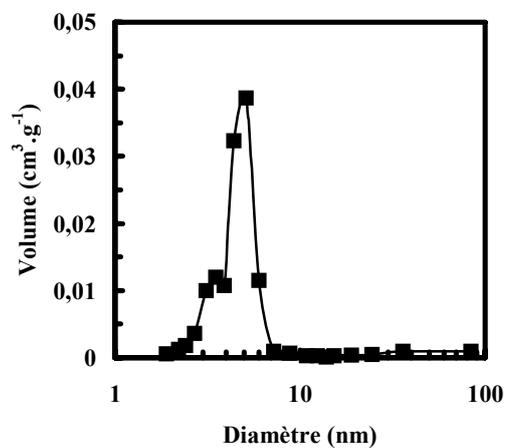
1



2



3



4

Figure 26 :Distribution poreuse de $CeNi_1Zr_{0,5}O_y$ (s) I (1), de $CeNi_3Zr_{0,5}O_y$ (s) I (2), de $CeNi_1Zr_{0,5}O_y$ (c) II (3) et de $CeNi_1Al_{0,5}O_y$ (c) II (4)

La Figure 26, 4 présente le volume adsorbé d'azote en fonction du diamètre des pores (nm) pour le $CeNi_1Al_{0,5}O_y$ (c) II, deux diamètres de pores sont visibles à 3,5 nm et 5,1 nm. De plus les volumes de N_2 adsorbé sont beaucoup plus importants que pour le solide non calciné. Contrairement aux solides binaires ou ternaires contenant du zirconium où la calcination semble détériorer les pores existants.

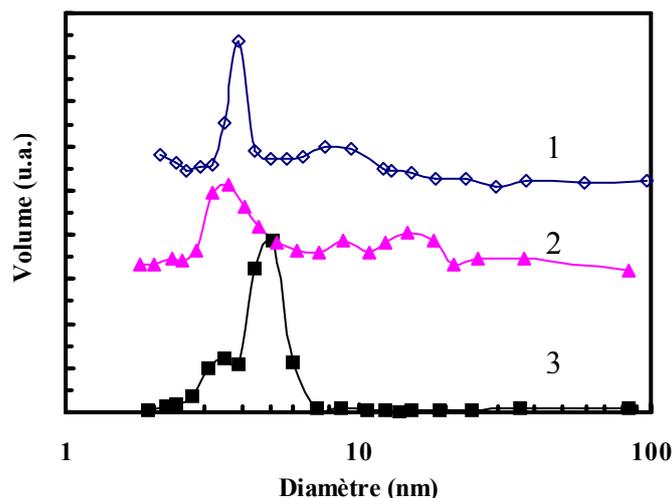


Figure 27 : Distribution poreuse, des solides $CeNi_1O_y$ I (c) (1), $CeNi_1Zr_{0,5}O_y$ II (c) (2) et $CeNi_1Al_{0,5}O_y$ II (c) (3)

La Figure 27 rassemble la répartition poreuse des oxydes mixtes calcinés. La présence d'aluminium ou de zirconium dans le solide modifie cette répartition. Dans le cas de l'aluminium, le diamètre majoritaire est situé à 5,1 nm tandis que pour le solide binaire ou ternaire contenant du zirconium le diamètre est plus faible, respectivement 4 nm et 3,6 nm.

5 Bilan de la répartition poreuse

Dans la partie précédente, seule la zone correspondant aux mésopores a été discutée. Le Tableau 8 résume les positions des diamètres moyens pour les solides binaires. L'augmentation du diamètre moyen en fonction de la quantité de nickel correspond aux observations faites à partir des courbes isothermes d'adsorption et de désorption. En outre, le Tableau 8 présente le volume d'azote adsorbé dans les micropores (diamètre ≤ 2 nm). Le volume total des micropores est maximum pour le $CeNi_1O_y$ (s) I et pour le $CeNi_3Zr_{0,5}O_y$ (s) I. Par contre, les solides $CeNi_1Al_{0,5}O_y$ II (c) et $CeNi_1Zr_{0,5}O_y$ (c) II ne présentent pas de micropores ($V_{micro} < 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). Mis à part le $CeNi_1Al_{0,5}O_y$ (c) II ceci est conforme aux observations faites grâce aux isothermes d'adsorption et de désorption.

Pour tous les solides de type $CeNi_xO_y$ (s), excepté $x=2$, un diamètre moyen de 4 nm est observé. Pour $Ni/Ce \leq 2$, un seul diamètre moyen est visible. Pour les teneurs en nickel supérieures plusieurs autres diamètres moyens apparaissent.

Tableau 8 : Diamètres poreux, volume total et volume contenu dans les micropores et dans les mésopores pour les différents solides.

Echantillon	Diamètre moyen 1 (nm)	Diamètre moyen 2 (nm)	Diamètre moyen 3 (nm)	Volume poreux total (cm ³ .g ⁻¹)	Volume micropore (cm ³ .g ⁻¹)	Volume mésopore (cm ³ .g ⁻¹)
CeNi _{0,5} O _y (s) I	4			0,08	0,038	0,042
CeNi ₁ O _y (s) I	4			0,12	0,050	0,070
CeNi ₂ O _y (s) I		6,2		0,13	0,048	0,082
CeNi ₃ O _y (s) I	3,9	9,3	15	0,15	0,044	0,106
CeNi ₅ O _y (s) I	3,9	9,2	18,3	0,19	0,041	0,149
CeNi ₁ O _y (c) I	4	7,7		0,10	0,024	0,076
CeNi ₁ Zr _{0,5} O _y (s) I	3,9			0,08	0,046	0,034
CeNi ₃ Zr _{0,5} O _y (s) I	4	10		0,16	0,050	0,110
CeNi ₁ Zr _{0,5} O _y (c) II	3,6	8,9	14,8	0,15	0,005	0,149
CeNi ₁ Al _{0,5} O _y (c) II	3,5	5,1		0,12	0,005	0,115

La Figure 28 présente l'évolution du volume total, contenu dans les mesopores et dans les micropores pour les solides binaires séchés et les solides ternaires contenant du zirconium séchés étudiés dans cette partie en fonction de Ni/M_t. Le volume poreux total ainsi que le volume correspondant aux mesopores augmentent en fonction de la teneur en nickel pour les précurseurs. Il semble que le volume contenu dans les micropores suit la même évolution que l'aire spécifique. L'allure de l'évolution du volume des micropores est la même que celle observée précédemment sur la Figure 11. Le volume adsorbé dans les micropores présente un léger maximum quand x=1,2. Cependant, de même que pour les aires spécifiques, les valeurs restent très proches les unes des autres.

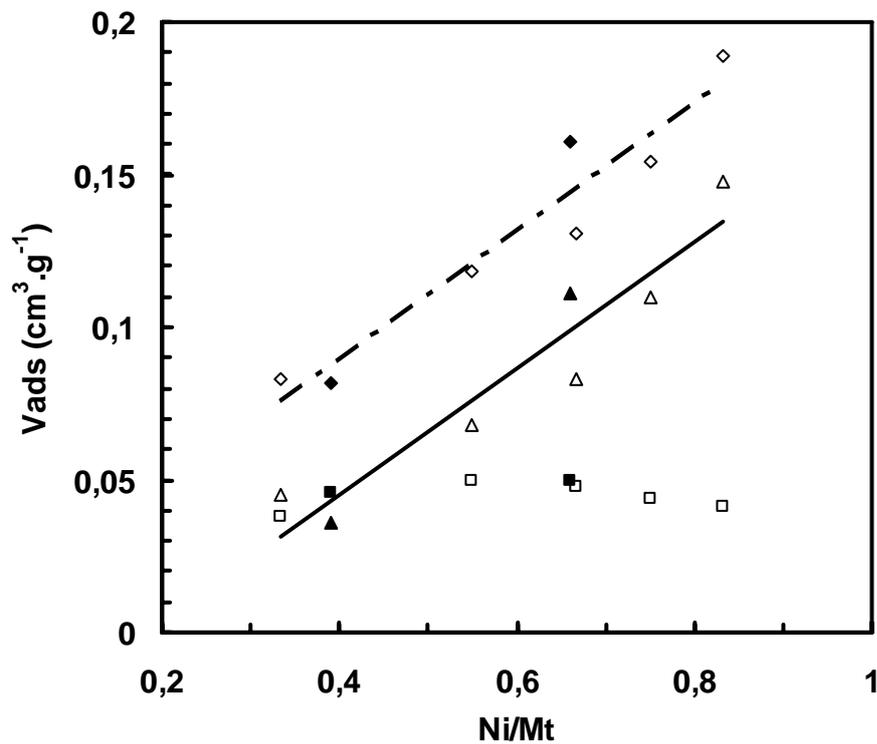


Figure 28 : Volume total (◇), contenu dans les mesopores (△) ou dans les micropores (□) pour des solides $CeNi_xO_y$ (s) I (symboles creux) et $CeNi_xZr_{0,5}O_y$ (s) I (symboles pleins)

Pour affiner ces observations, les pourcentages de micropores et de mésopores contenus dans les différents solides ont été calculés (équation 2 et 3).

$$\text{Equation 2 : } \% \text{ Micro} = \frac{\text{Volume microporeux}}{\text{Volume total}} \times 100$$

$$\text{Equation 3 : } \% \text{ Méso} = \frac{\text{Volume mésoporeux}}{\text{Volume total}} \times 100$$

Le volume mésoporeux a été obtenu en soustrayant le volume microporeux au volume total puisque les solides ne sont composés que de micropores et de mésopores. Les résultats sont reportés dans le Tableau 9.

Le «diamètre méso» (nm) présenté dans le Tableau 9 correspond à la valeur moyenne du diamètre des pores dans la gamme 2 nm-100 nm. Pour les solides, ne possédant qu'un diamètre moyen ($CeNi_xO_y$ (s) I avec $x=0,5 ; 1 ; 2$ et $CeNi_1Zr_{0,5}O_y$ (s) I), cette valeur

correspond au diamètre observé. Par contre, pour les autres solides, qui possèdent plusieurs diamètres moyens, cette valeur est la moyenne des différents diamètres. De même, le «diamètre micro» (Å) présenté dans le Tableau 9 est la moyenne du ou des diamètres moyens des micropores (diamètre ≤ 2nm). Celui-ci diminue lorsque x augmente pour les précurseurs binaires séchés. Pour x=0, 5 le diamètre moyen des micropores est de 9 Å, et pour x=5 celui-ci est de 8,4 Å. De même, l'ajout de zirconium diminue le diamètre moyen des micropores par rapport aux solides binaires correspondants.

Tableau 9: Aires spécifiques, porosité et diamètres moyens des pores dans les solides analysés

Echantillons	Aire spécifique (m ² .g ⁻¹)	Diamètre méso moyen (nm)	Diamètre micro moyen (Å)	% Méso	% Micro
CeNi _{0,5} O _y (s) I	105	3,4	9,0	54,2	45,8
CeNi ₁ O _y (s) I	134	4,0	8,5	57,6	42,4
CeNi ₂ O _y (s) I	131	4,5	8,7	63,4	36,6
CeNi ₃ O _y (s) I	119	6,1	8,3	71,4	28,6
CeNi ₅ O _y (s) I	111	8,3	8,4	78,3	21,7
CeNi ₁ O _y (c) I	67	4,7	8,2	75	25
CeNi ₁ Zr _{0,5} O _y (s) I	119	3,7	7,9	43,9	56,1
CeNi ₃ Zr _{0,5} O _y (s) I	132	6,4	8,1	69	31,0
CeNi ₁ Zr _{0,5} O _y (c) II	105	7,1	-	98	2
CeNi ₁ Al _{0,5} O _y (c) II	75	4,6	-	98	2

La comparaison entre le CeNi₁O_y I séché et calciné et CeNi₁Zr_{0,5}O_y séché et calciné montrent que non seulement la calcination diminue fortement la surface spécifique mais réduit de façon significative la proportion de gaz adsorbé dans les micropores. (CeNi₁O_y (s) I :42% et CeNi₁O_y (c) I :25%).

Pour les CeNi_xO_y (s) I, la proportion du volume de gaz adsorbé dans les micropores par rapport au volume total de gaz adsorbé diminue lorsque Ni/Ce (x) augmente. Pour x=0,5, de 46% du volume adsorbé l'est dans des micropores, tandis que pour x=5 seul 22% l'est.

L'ajout de zirconium a pour effet d'augmenter la proportion de volume gazeux adsorbé dans les micropores. Il est à noter que la valeur maximum de %micro est trouvée pour CeNi₁Zr_{0,5}O_y (s) I et est égale à 56,1%.

6 Conclusion

Les solides étudiés sont majoritairement mesoporeux, avec un diamètre de pores de 4 nm commun à tous les solides, excepté pour $x=2$ (6 nm). Pour les teneurs en nickel faibles, les précurseurs ne possèdent qu'un diamètre de pores mais lorsque la teneur en nickel augmente le nombre de diamètres de pores augmente.

Les précurseurs contenant une faible quantité de nickel ($x \leq 1$) présentent des isothermes caractéristiques de solides contenant des pores de forme « ink-bottle ». Quand la quantité de nickel augmente ($x \geq 2$), cette caractéristique disparaît progressivement et la forme de l'isotherme devient celle d'un solide contenant des pores de forme cylindrique.

Le volume adsorbé dans les micropores pour les précurseurs étudiés évolue de la même façon que l'aire spécifique. La proportion maximale de micropores est trouvée pour $\text{CeNi}_1\text{Zr}_{0,5}\text{O}_Y$ (s) I soit $\text{Ni}/\text{Mt} = 0,67$. De façon générale, la proportion de mésopores par rapport aux micropores augmente en fonction de la teneur en nickel pour tous les précurseurs.

Par ailleurs, la calcination a pour effet de diminuer l'aire spécifique et la proportion de micropores, modifier la forme des isothermes d'adsorption et de désorption et de créer des pores de diamètre supérieur.

L'étude de la porosité a permis de mettre en évidence l'influence de la quantité de nickel par rapport à la quantité totale de métal, l'influence de la calcination et de l'ajout de Zr ou Al sur la texture des solides.

A.2 Diffraction de Rayons X

Les solides analysés par Diffraction de Rayons X ont été choisis afin d'étudier les points suivants :

- Influence de la quantité de nickel pour les oxydes mixtes binaires
- Influence de l'ajout de Zr ou Al
- Influence de la calcination

La taille des cristallites de NiO et CeO₂ a également été évaluée grâce à l'équation de Scherrer.

1 Conditions expérimentales

La Diffraction de Rayons X (DRX) permet d'étudier les différentes phases cristallines présentes dans les composés. Cette étude a été réalisée sur un diffractomètre SIEMENS D5000, équipé d'une anticathode de cuivre et d'un monochromateur secondaire dont la tension est ajustée à 50kV. La source fixe émet des rayons X vers l'échantillon qui est mobile autour de son axe de support. Le faisceau diffracté vérifie la loi de Bragg $2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$ et est détecté par un compteur à scintillation. A un angle θ correspond un déplacement de 2θ du compteur sur le diffractomètre. Les enregistrements ont été effectués sur les échantillons, à température ambiante, avec un pas de $0,005^\circ$, sur un intervalle 2θ allant de 4° à 80° et un temps d'intégration de 12 secondes.

2 Solides séchés

a) Solides binaires séchés

La Figure 29 montre les diffractogrammes des précurseurs d'oxydes pour $x = 0,5 ; 1 ; 5$ et les diffractogrammes des précurseurs des oxydes simples de cérium et de nickel notés pCeO₂ (s) et de pNiO (s) (p : précurseur) préparés selon la même méthode. Pour une meilleure visualisation des résultats, les diffractogrammes sont superposés. Les diffractogrammes sont traités grâce au logiciel EVA après correction de $K\alpha_2$.

Les pics sont larges, cela est caractéristique d'un solide mal cristallisé. Effectivement, la formation d'un oxyde de terre rare bien cristallisé nécessite des températures de l'ordre de 1000°C. Ni les solides séchés ($T_{\max}=100^{\circ}\text{C}$), ni les solides calcinés ($T_{\max}=500^{\circ}\text{C}$), n'ont été traités à de telles températures. En conséquence, tous les solides étudiés ont un caractère partiellement amorphe. Ce caractère est particulièrement marqué pour CeNi_5O_y (s) dont le signal a dû être multiplié par 10 pour distinguer les différentes raies de diffraction.

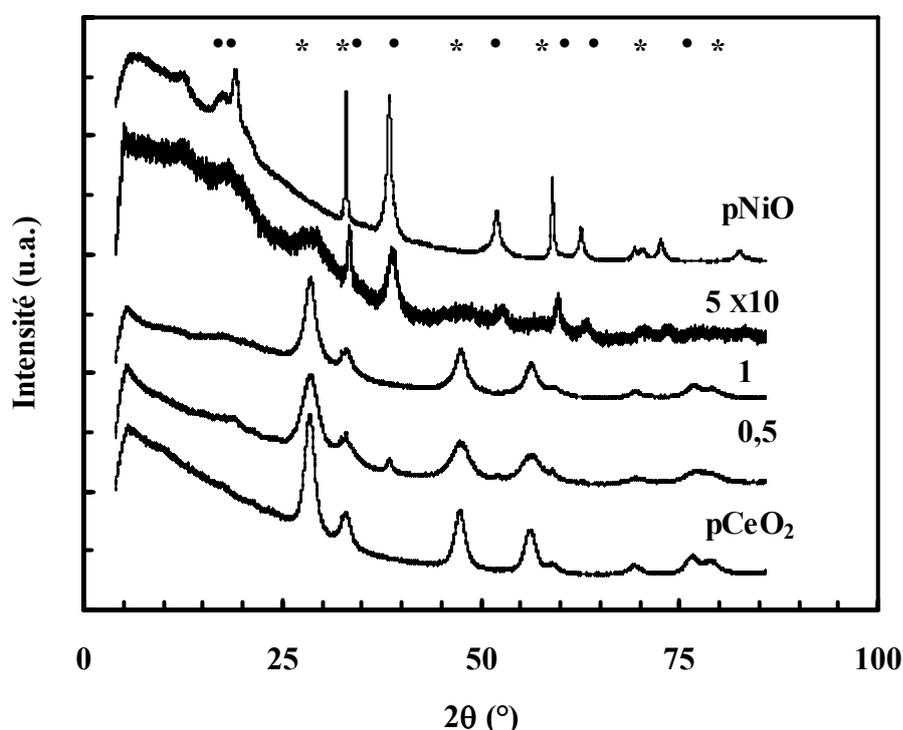


Figure 29: DRX des solides binaires ($x=0,5$ II ; 1 I ; 5 I) CeO_2 (*) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (●) et pCeO_2 (s) et pNiO (s)

Pour chaque diffractogramme, la structure de la cériane de type cubique CeO_2 – fichier JCPDS 34-394 est visible. Trois composés hydroxydes de nickel sont référencés dans le fichier JCPDS, dont deux sont des hydroxydes hydratés. Les raies situées à $38,44^{\circ}$ et $33,04^{\circ}$ correspondent à la structure de l'hydroxyde de nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2$ de type théophrastite non hydraté (JCPDS 14-117). Il ressort de ces résultats que les solides $\text{CeNi}_{0,5}\text{O}_y$ (s) II et CeNi_5O_y (s) I contiennent cette phase, alors que celle-ci est absente pour le solide CeNi_1O_y

(s) I. Pour $CeNi_5O_y$ (s) I, le résultat obtenu peut être expliqué par la forte teneur en nickel [151] Mais pour le $CeNi_{0,5}O_y$ (s) II ceci peut être dû à la préparation en grande quantité ($\approx 100g$).

Dans une étude précédente [151], les diffractogrammes obtenus pour des solides séchés similaires préparés par la même méthode présentent la structure de la phase cérine pour CeO_2 , $CeNi_{0,5}O_y$ et $CeNi_5O_y$. En outre, pour le solide $CeNi_5O_y$ la phase cristalline correspondant à $Ni(OH)_2$ de type théophrastite a été observée. Cette phase n'avait pas été observée pour le solide $CeNi_{0,5}O_y$ (s) explicité par la faible teneur en nickel celui-ci étant inséré dans la phase cérine (solution solide).

b) Solides ternaires séchés

Dans la suite, les diffractogrammes sont présentés une fois la ligne de base soustraite grâce au logiciel Origin7. La Figure 30 rassemble les diffractogrammes de $CeNi_{0,5}O_y$ (s) II, $CeNi_1O_y$ (s) I, $CeNi_1Al_{0,5}O_y$ (s) I et $CeNi_1Zr_{0,5}O_y$ (s) II. Pour tous les solides, comme précédemment, la phase majoritaire est celle de la cérine. Dans le cas du $CeNi_1Al_{0,5}O_y$ (s) I, seule la phase cérine est visible et la largeur des raies suggère que celle-ci soit plus amorphe comparativement aux autres solides étudiés. Une raie de diffraction est visible à $38,44^\circ$, correspondant à la structure de $Ni(OH)_2$ et peut être dû à la préparation, en effet le $CeNi_{0,5}O_y$ (s) et le $CeNi_1Zr_{0,5}O_y$ (s) ont été préparé en grande quantité ($\geq 100g$)

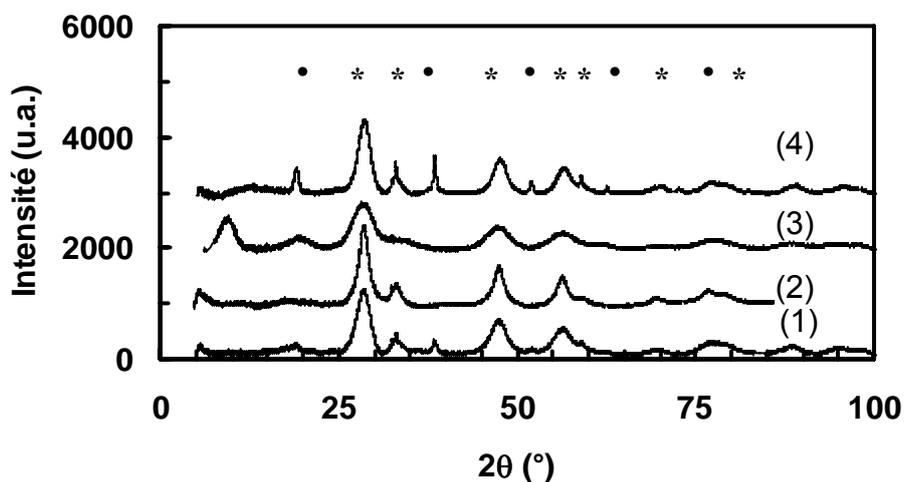


Figure 30: DRX des solides séchés $CeNi_{0,5}O_y$ (s) II (1), $CeNi_1O_y$ (s) I (2), $CeNi_1Al_{0,5}O_y$ (s) I (3) et $CeNi_1Zr_{0,5}O_y$ (s) II (4) CeO_2 (*) $Ni(OH)_2$ (•)

Aucune raie attribuable à un réseau cristallin contenant du zirconium ou de l'aluminium n'a été trouvée. Dans l'étude mentionnée précédemment [151] aucune phase cristalline correspondant à l'aluminium pour le solide $Ce_{0,8}Al_{0,1}Ni_5O_y$ (s) n'a été observée, cependant il est à remarquer que la quantité d'aluminium était nettement plus faible.

c) Analyse des positions des raies de CeO_2

La position des raies de diffraction des plans réticulaires (111), (200) et (220) de CeO_2 ainsi que la largeur à mi hauteur (β_{hkl}) sont regroupées dans le Tableau 10. Ces raies ont été choisies pour leur intensité, et leur caractère symétrique. L'écart des positions des raies obtenues est calculé par rapport à la cérine.

$$\Delta(2\theta^\circ) = (2\theta^\circ)_{CeNi_xM_zO_y} - (2\theta^\circ)_{CeO_2}$$

L'erreur sur la position des raies est estimée à environ $0,02^\circ$.

Tableau 10: Positions des raies de CeO_2 attribuées aux plans réticulaires (111), (200) et (220), déplacement de la raie par rapport à la cérine de référence $\Delta(2\theta^\circ)$ et largeur à mi-hauteur β_{hkl} .

	Plan (111)			Plan (200)			Plan (220)		
	$2\theta^\circ$	$\Delta(2\theta^\circ)$	β_{111}	$2\theta^\circ$	$\Delta(2\theta^\circ)$	β_{200}	$2\theta^\circ$	$\Delta(2\theta^\circ)$	β_{220}
CeO_2 (s)	28,51	0	x	32,98	0	x	47,42	0	x
$CeNi_{0,5}O_y$ (s) II	28,53	+0,02	2,0	33,33*	-	-	47,40	-0,02	1,8
$CeNi_1O_y$ (s) I	28,56	+0,05	1,7	33,02	+0,04	1,5	47,46	+0,04	1,8
$CeNi_5O_y$ (s) I	28,77	+0,26	2,3	33,58*	-	-	nd	-	-
$CeNi_1Al_{0,5}O_y$ (s) I	28,32	-0,19	3,1	nd	-	-	47,05	-0,37	3,4
$CeNi_1Zr_{0,5}O_y$ (s) II	28,72	+0,21	1,8	33,16*	-	-	47,55	+0,13	1,8

Nd : non définie

* : Raie fortement perturbée par la raie correspondant au $Ni(OH)_2$.

L'étude attentive des résultats du Tableau 10 met en évidence un déplacement des raies de CeO_2 vers les grandes valeurs de 2θ avec la teneur en Ni, sauf pour le composé contenant Al. Il est à noter que l'hydroxyde de Ni donne une raie importante et fine à $33,04^\circ$ confondue à la raie à $32,98^\circ$ de la phase CeO_2 . Par conséquent, celle-ci n'est pas reporté dans le tableau 10 pour les composés contenant $Ni(OH)_2$. Il est connu que de tels déplacements vont dans le sens d'une diminution du paramètre de maille. Les travaux effectués par

C.Lamonier, et A. Ponchel [135, 151, 160 163] sur des oxydes mixtes $CeNi_xO_y$ calcinés ont montré un shift optimum pour le composé $CeNi_{0,5}O_y$ correspondant à la formation de solution solide de cérium et nickel. Pour des teneurs en Ni supérieures la solution solide disparaît. Sur les solides séchés étudiés dans le présent travail, la solution solide pourrait donc être maintenue avec des teneurs en Ni élevées. Les travaux de H.Zarrou sur des oxydes mixtes ternaires $CeNi_xZr_{0,5}O_y$ calcinés [137, 152, 170], reportent quant à eux des shifts nettement plus grands, attribués à l'existence d'une solution solide de cérium zircon. A titre de comparaison, sur un composé $CeNi_1Zr_{0,5}O_y$ calciné, un shift de l'ordre de 0,4 a été observé. Ici, sur le composé $CeNi_1Zr_{0,5}O_y(s)$, un shift de 0,2 est obtenu. Cette évolution peut s'expliquer par la substitution de cations Ce^{4+} du réseau cristallin de CeO_2 par des cations Ni^{2+} et Zr^{4+} de rayons ioniques plus petits (rayon ionique de Ni^{2+} : 0,7 Å, de Ce^{4+} : 0,9 Å et Zr^{4+} : 0,8 Å).

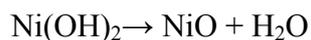
L'introduction d'aluminium dans le système perturbe aussi la position des raies de CeO_2 , alors que c'est la seule phase visible, mais dans le sens inverse, ainsi la solution solide n'est pas envisageable. Cependant il est à rappeler que ce composé présente un caractère nettement plus amorphe et donc l'incertitude est plus grande. Les éléments Ni et Al ne sont donc pas vu par DRX et une interprétation plus poussée nécessite d'autres techniques de caractérisation.

3 Les oxydes calcinés

Cette partie présente les diffractogrammes des solides calcinés. La calcination est effectuée à 500°C sous flux d'air ($2L.h^{-1}$) pendant 4 heures.

a) Oxydes mixtes calcinés

La Figure 31 rassemble les diffractogrammes de $CeNi_{0,5}O_y$ (c) II, $CeNi_1O_y$ (c)II, $CeNi_1Al_{0,5}O_y$ (c) II et $CeNi_1Zr_{0,5}O_y$ (c) II pour lesquels la phase cérium est majoritaire mais l'oxyde de nickel est également observé. Comme attendu, l'hydroxyde de nickel ($Ni(OH)_2$) n'est plus visible, le traitement sous air à 500°C ayant pour effet la formation de NiO par un départ d'eau.



Tout comme pour les solides séchés, aucune raie attribuable à un réseau cristallin contenant du zirconium ou de l'aluminium n'a été trouvée, en accord avec les études précédentes menées sur des composés similaires [151]. De plus, ces travaux ont mis en évidence la présence d'une phase NiO ayant une structure cubique –fichier JCPDS 44-1159, pour des rapports atomiques Ni/Ce supérieurs ou égaux à 0,4 [151, 152, 161]. En outre, plus la teneur en nickel augmente, plus l'intensité des raies de NiO augmente ce qui est en accord avec les travaux de W.Shan et coll [162]

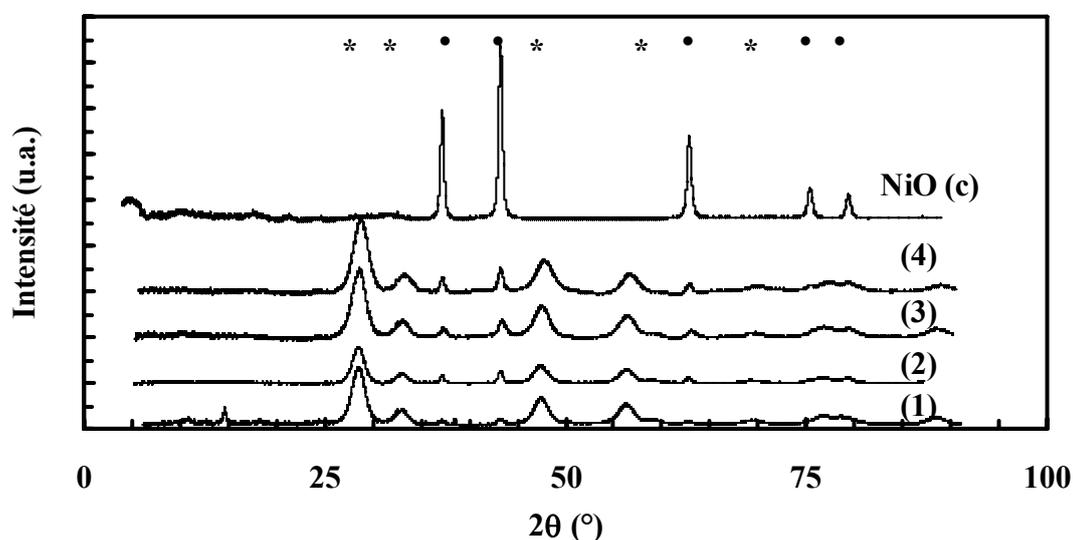


Figure 31: DRX des solides calcinés $\text{CeNi}_{0,5}\text{O}_y$ (c) II (1), CeNi_1O_y (c) II (2), $\text{CeNi}_1\text{Al}_{0,5}\text{O}_y$ (c) II (3) et $\text{CeNi}_1\text{Zr}_{0,5}\text{O}_y$ (c) II (4) et NiO (c) CeO_2 (*) NiO (•)

b) Analyse des positions des raies de CeO_2

Le Tableau 11 présente la position des raies, ainsi que l'écart mesuré par rapport à CeNi_1O_y (c) et la largeur à mi-hauteur des raies des plans réticulaires (111), (200) et (220). Dans des études précédentes [163, 151] un déplacement $\Delta(2\theta^\circ)$ des raies de la phase cérique est observé pour des oxydes mixtes calcinés de type CeNi_xO_y (c). Ce déplacement est maximum pour $x=0,5$ mais retrouve son état initial pour $x=1$ [137, 151 ;161 ;163]. C'est

pourquoi, dans cette étude le déplacement a été calculé par rapport aux plans réticulaires (111), (200) et (220) de $CeNi_1O_y$ (c).

Sur le peu d'échantillons étudiés, il semble que les écarts mesurés sont du même ordre de grandeur que pour les solides séchés (Tableau 10), sauf pour le composé contenant Al, pour lequel à l'état calciné un shift est aussi observé même si c'est uniquement dans deux plans. L'augmentation de 2θ la plus grande est observée en présence de zirconium en accord avec les précédents travaux du laboratoire. Cependant, il est à remarquer que les shifts obtenus sur les échantillons $CeNi_{0,5}O_y$ (c) II et $CeNi_1Zr_{0,5}O_y$ (c) II sont légèrement plus faibles vraisemblablement dû à la préparation en grande quantité. Il est connu que cette évolution va dans le sens de la diminution du paramètre de maille et de la formation de solution solide de cérium-nickel et de cérium-nickel-zirconium [137, 151, 152, 163]. A l'état calciné la présence de solution solide sur des composés ternaires contenant Al a aussi déjà été observée mais avec des teneurs en Ni plus faibles ($x = 0,5$) [136].

Des études mené par S.Xu et coll [164] sur des composés de type Ni/CeO_2 préparés par imprégnation et co-précipitation présentent des raies correspondantes aux plans réticulaires (111), (200) et (220) de CeO_2 à $28,4^\circ$, $32,9^\circ$ et $47,3^\circ$ ont permis de confirmer la structure cubique de type fluorine. De plus, W. Shan et coll [162] ont utilisé la méthode sol-gel pour la synthèse des oxydes mixtes $Ce_{1-x}Ni_xO_2$, dans ce cas pour $x < 0,1$ seule la phase cérique est identifiable alors que pour des teneurs en nickel plus élevées $x > 0,3$ la présence de cristallites amorphes de NiO ou de taille très petite a été mise en évidence. Sur le composé $Ce_{0,7}Ni_{0,3}O_2$ ($x=0,43$) une diminution du paramètre de maille de la phase cérique a également été observée [164]

Tableau 11: Positions des raies attribuées aux plans réticulaires (111), (200) et (220), déplacement de la raie par rapport à la cérique de référence $\Delta(2\theta^\circ)$ et largeur à mi-hauteur β_{hkl} .

Oxyde	Plan (111)			Plan (200)			Plan (220)		
	$2\theta^\circ$	$\Delta(2\theta^\circ)$	β_{111}	$2\theta^\circ$	$\Delta(2\theta^\circ)$	β_{200}	$2\theta^\circ$	$\Delta(2\theta^\circ)$	β_{220}
$CeNi_{0,5}O_y$ (c) II	28,5	+0,01	1,3	33,02	+0,01	1,0	47,48	+0,03	1,9
$CeNi_1O_y$ (c) II	28,49	0	1,2	33,01	0	0,9	47,45	0	1,5
$CeNi_1Al_{0,5}O_y$ (c) II	28,47	-0,02	1,8	33,12	+0,11	1,5	47,56	+0,11	1,9
$CeNi_1Zr_{0,5}O_y$ (c) II	28,72	+0,22	1,9	33,34	+0,32	1,6	47,88	+0,4	2,1

c) Analyse des positions des raies de NiO

Le Tableau 12 présente la position des raies de diffraction correspondant aux plans réticulaires (111), (200) et (220), et la largeur à mi-hauteur des raies correspondantes β_{hkl} . Le déplacement 2θ étant calculé suivant la relation :

$$\Delta(2\theta^\circ) = (2\theta^\circ)_{\text{CeNi}_x\text{M}_z\text{O}_y} - (2\theta^\circ)_{\text{NiO}}$$

L'erreur sur la position des raies est estimée à environ $0,02^\circ$.

Tableau 12: Positions des raies attribuées aux plans réticulaires (111), (200) et (220), déplacement de la raie par rapport à l'oxyde de nickel de référence $\Delta(2\theta^\circ)$ et largeur à mi-hauteur β_{hkl} .

Oxyde	Plan (111)			Plan (200)			Plan (220)		
	$2\theta^\circ$	$\Delta(2\theta^\circ)$	β_{111}	$2\theta^\circ$	$\Delta(2\theta^\circ)$	β_{200}	$2\theta^\circ$	$\Delta(2\theta^\circ)$	B_{220}
NiO (c)	37,22	0	0,3	43,25	0	0,2	62,81	0	0,4
CeNi _{0,5} O _y (c)II	37,6	+0,38	0,7	43,10	-0,15	0,6	62,87	+0,06	0,4
CeNi ₁ O _y (c)II	37,18	-0,04	1,7	43,19	-0,06	0,5	62,76	-0,05	0,7
CeNi ₁ Al _{0,5} O _y (c)II	37,43	+0,21	0,8	43,42	+0,17	0,9	63,16	+0,35	1,0
CeNi ₁ Zr _{0,5} O _y (c)II	37,22	0	0,5	43,26	+0,01	0,6	62,80	-0,10	0,6

L'ajout de cérium, de zirconium et d'aluminium perturbe la position des raies attribuées à NiO, mais de manière différente selon la teneur en Ni et la présence de Al ou Zr. La présence de Al conduit aux plus fortes perturbations, dans tous les plans, alors que la présence de Zr conduit à des valeurs proches de celles obtenues pour NiO(c). Des travaux précédents ont déjà reportés la perturbation entraînée par la présence de Al [136].

4 Influence de la calcination

Dans cette partie, l'influence du traitement sous air à 500°C pendant 5 heures est étudiée de façon systématique.

La Figure 32 présente les diffractogrammes des solides pNiO(s) et NiO(c). La calcination sous air à 500°C a pour effet de transformer la phase cristalline Ni(OH)₂ présente à l'état séché en NiO.

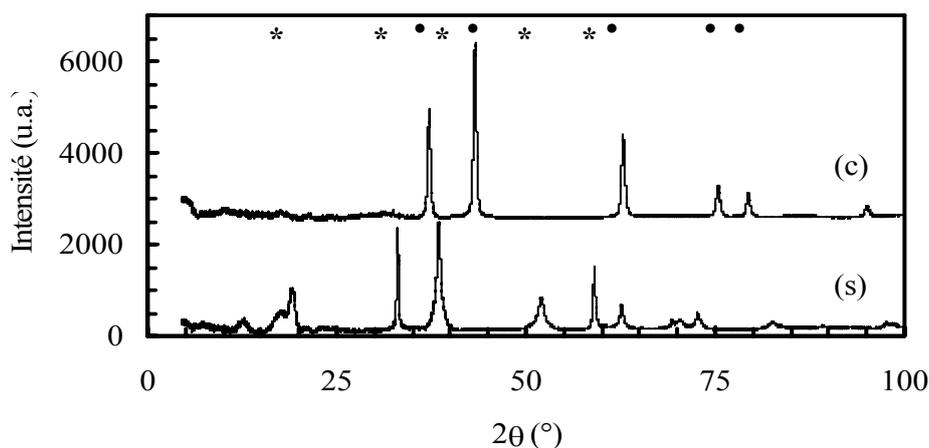


Figure 32 : DRX de pNiO (s) et NiO calciné (c) $Ni(OH)_2$

(*) NiO (•)

La Figure 33 et la Figure 34 comparent les diffractogrammes de solides binaires respectivement $CeNi_{0,5}O_y$ II séché et calciné, et $CeNi_1O_y$ (s) I et (c) II. Pour les solides, $CeNi_{0,5}O_y$ et $CeNi_1O_y$, les raies correspondantes au réseau de NiO apparaissent à l'état calciné. Dans le cas de $CeNi_{0,5}O_y$ II, les raies correspondantes au $Ni(OH)_2$ présentes à l'état séché disparaissent par l'effet de la calcination. Alors que pour $CeNi_1O_y$, $Ni(OH)_2$ n'est pas présent à l'état séché. Il est à rappeler que comme précisé précédemment, $CeNi_{0,5}O_y$ II a été préparé en grande quantité.

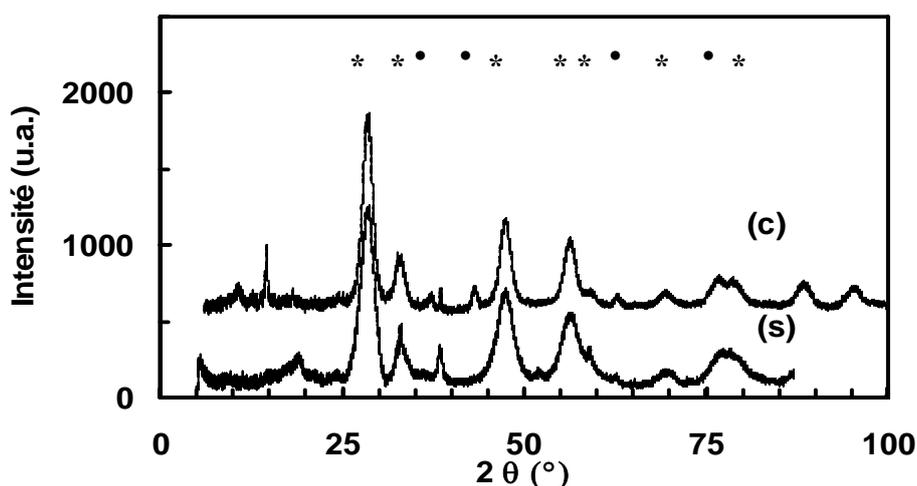


Figure 33: DRX de $CeNi_{0,5}O_y$ II séché et calciné CeO_2

(*) NiO (•)

Dans la partie précédente, il a été observé sur $CeNi_1O_y$ que la calcination a pour effet une diminution de l'aire spécifique, l'évolution de la forme des pores d' « Ink-bottle » à une

forme de pore cylindrique et la diminution du volume microporeux. Une modification de la phase cristalline en présence peut expliquer la diminution de l'aire spécifique.

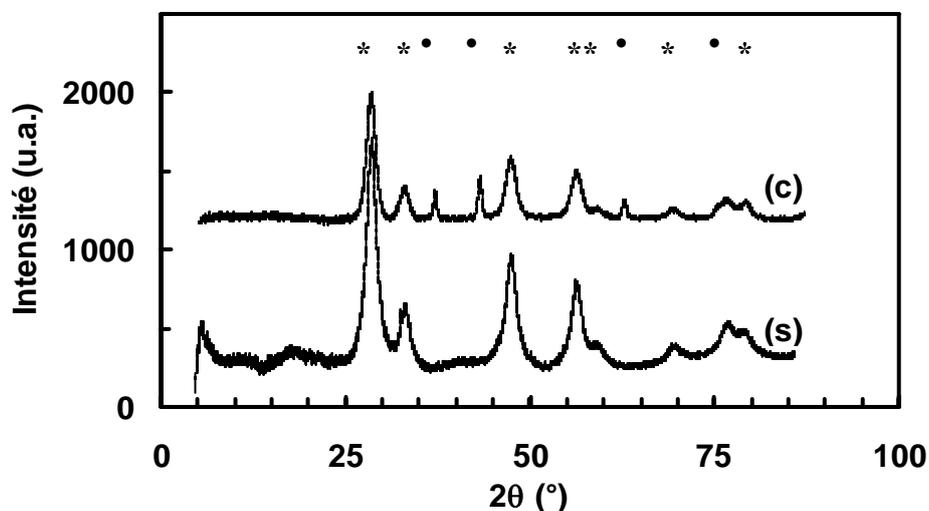


Figure 34: DRX de $CeNi_1O_y$ I séché et calciné CeO (*)

NiO (•)

Le Tableau 13 résume pour les solides binaires, la position des raies des plans réticulaires de CeO_2 (111), (200) et (220) et leur largeur à mi-hauteur. Compte tenu de l'incertitude, il semble qu'une diminution de β_{hkl} soit observée après calcination, pouvant résulter d'une cristallisation plus poussée de la phase CeO_2 . La comparaison entre la position des raies des solides séchés et calcinés ne montre pas une différence significative (erreur estimée à $0,02^\circ$).

Tableau 13: Positions des raies de CeO_2 attribuées aux plans réticulaires (111), (200) et (220) de CeO_2 des solides $CeNi_{0,5}O_y$ et $CeNi_1O_y$.

Oxyde	Plan (111)		Plan (200)		Plan (220)	
	$2\theta^\circ$	β_{111}	$2\theta^\circ$	β_{200}	$2\theta^\circ$	β_{220}
$CeNi_{0,5}O_y$ (s) II	28,53	2,0	33,03	1,0	47,48	1,8
$CeNi_{0,5}O_y$ (c) II	28,5	1,3	33,02	0,9	47,48	1,9
$CeNi_1O_y$ (s) I	28,56	1,7	33,02	1,5	47,46	1,8
$CeNi_1O_y$ (c) II	28,49	1,2	33,02	0,9	47,45	1,9

La Figure 35 et la Figure 36 présentent la comparaison des diffractogrammes des oxydes ternaires mixtes séchés et calcinés contenant de l'aluminium et du zirconium. Comme pour les oxydes mixtes binaires, la calcination conduit à l'apparition de la phase NiO .

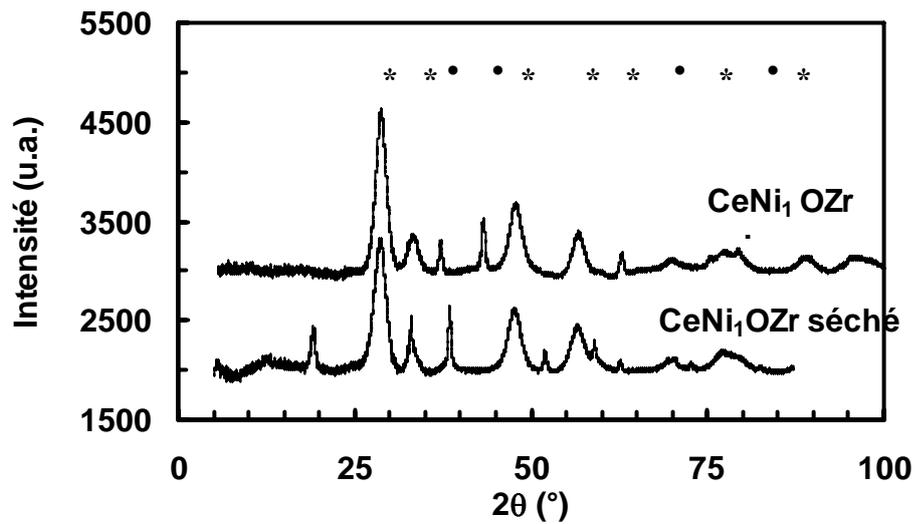


Figure 35: DRX de $CeNi_1Zr_{0,5}O_y$ II séché et calciné CeO_2 (*)

NiO (•)

De plus, le Tableau 14 présente le récapitulatif des positions des raies attribuées aux plans réticulaires (111), (200) et (220) de CeO_2 des oxydes mixtes ternaires ainsi que la largeur des raies correspondantes. Sur le composé contenant Zr, la largeur à mi hauteur des raies est sensiblement la même, ou même pour certains plans une augmentation est observée. En ce qui concerne le solide contenant Al, une cristallisation plus poussée est nettement observée.

Tableau 14: Positions des raies attribuées aux plans réticulaires (111), (200) et (220) de CeO_2 des solides $CeNi_1Zr_{0,5}O_y$ et $CeNi_1Al_{0,5}O_y$

Oxyde	Plan (111)		Plan (200)		Plan (220)	
	$2\theta^\circ$	β_{111}	$2\theta^\circ$	β_{200}	$2\theta^\circ$	β_{220}
$CeNi_1Zr_{0,5}O_y$ (s) II	28,72	1,8	33,16	0,8	47,55	1,8
$CeNi_1Zr_{0,5}O_y$ (c) II	28,72	1,9	33,34	1,6	47,88	2,1
$CeNi_1Al_{0,5}O_y$ (s) I	28,32	3,1	-	-	47,05	3,4
$CeNi_1Al_{0,5}O_y$ (c) II	28,47	1,8	33,12	1,5	47,56	1,9

Pour $CeNi_1Al_{0,5}O_y$ (c) II un affinement des raies est visible ainsi que l'apparition de raies attribuées au réseau cristallin de NiO. Cela indique une meilleure cristallisation de la phase contenant du nickel.

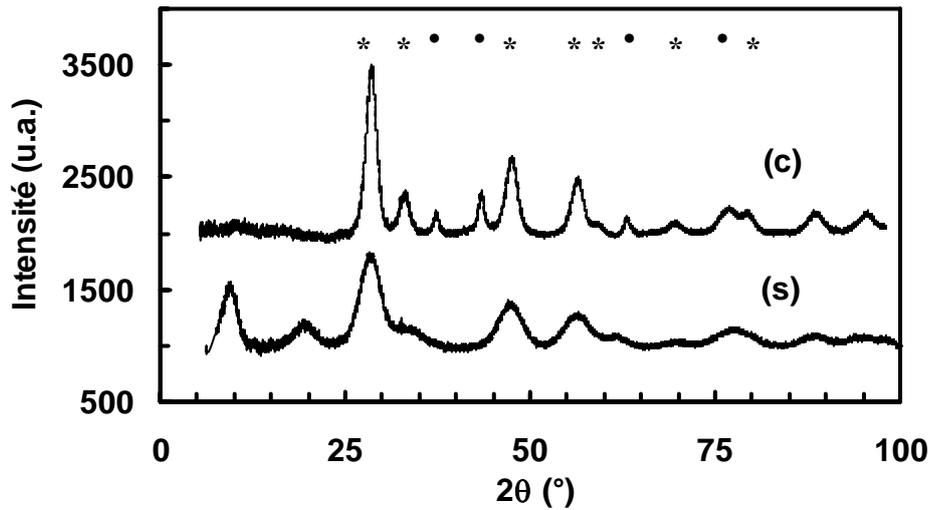


Figure 36: DRX de CeNi₁Al_{0.5}O_y séché et calciné CeO
 (*) NiO (•)

5 Détermination de la taille des cristallites par l'équation de Scherrer

La taille des cristaux (D_{hkl}) des oxydes mixtes peut être estimée à partir de la largeur des raies de diffraction en utilisant la formule de Scherrer (équation 4):

$$\text{Equation 4 : } D_{hkl} = \frac{\lambda}{\beta_{hkl} \cos\theta_{hkl}}$$

β_{hkl} correspond à la largeur à mi-hauteur du raie de diffraction correspondant aux plans réticulaires (hkl) cette valeur a été reportée dans les Tableau 10 à 14.

λ est la longueur d'onde utilisée ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$).

Les raies de diffractions utilisées pour le calcul de la taille des particules sont les raies correspondant aux plans réticulaires de (111), (200) et (220) pour les structures CeO₂ et aux plans réticulaires (111) et (200) de NiO. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 15.

Pour chaque solide séché, la taille des cristallites de CeO₂ est inférieure à la taille des cristallites calculées pour l'oxyde de référence. Pour les solides calcinés, la taille moyenne des particules de CeO₂ est équivalente, à celle des cristallites de l'oxyde simple de référence sauf pour les solides ternaires pour lesquelles elle reste plus faible. La taille des

crystallites de NiO calculée est inférieure à celle de l'oxyde simple correspondant. Dans tous les cas, la taille moyenne des particules de NiO est environ deux fois supérieure à celle de CeO₂ parfois même plus dans le cas de CeNi₁Zr_{0,5}O_y (c) II.

L'étude attentive des résultats montre que le traitement sous air à 500°C pendant 4 heures (calcination) entraîne une nette augmentation de la taille moyenne des particules de CeO₂ pouvant être égale à 50% dans le cas du CeNi₁Al_{0,5}O_y. Seul le solide CeNi₁Zr_{0,5}O_y ne présente pas cette augmentation.

Tableau 15: Tailles de cristallites

Oxyde	Tailles moyennes des particules CeO ₂ (Å)	Tailles moyennes des particules NiO (Å)
CeO ₂ (c)	70	-
CeNi _{0,5} O _y (s) II	50	-
CeNi _{0,5} O _y (c) II	70	140
CeNi ₁ O _y (s) I	55	-
CeNi ₁ O _y (c) II	80	120
CeNi ₁ Al _{0,5} O _y (s) I	30	-
CeNi ₁ Al _{0,5} O _y (c) II	55	110
CeNi ₁ Zr _{0,5} O _y (s) II	50	-
CeNi ₁ Zr _{0,5} O _y (c) II	50	170
NiO (c)	-	> 200

6 Discussion

La phase cristallographique la plus visible est celle de la cérine CeO₂. Pour certains précurseurs étudiés, une phase cristalline correspondant à celle de l'hydroxyde de nickel Ni(OH)₂ a été détectée. Ceci est cohérent avec l'étude menée sur des solides séchés au laboratoire [151]. Dans la présente étude, cette phase n'a pas été détectée sur tous les solides séchés mais seulement sur ceux synthétisés en grande quantité, même pour une faible teneur en Ni. Ce résultat met en avant les conséquences d'une préparation particulière et de la nécessité d'effectuer des analyses sur chaque lot préparé. Par ailleurs, il est possible que pour les solides synthétisés en faible quantité la phase Ni(OH)₂ soit aussi présente mais en trop faible quantité pour être détectée ou à l'état amorphe.

Les tailles des cristallites de CeO₂ et de NiO pour les oxydes simples calcinés préparés dans cette étude sont en accord avec les tailles de cristallites calculées lors des études précédentes réalisées au laboratoire par A.Ponchel, C. Lamonier et H. Zarrou.[137, 151, 152, 163] Par contre dans les oxydes mixtes calcinés, la taille des particules de CeO₂ est légèrement supérieure (50 – 80 Å par rapport à 50 Å), et celle des cristallites de NiO est très supérieure (110 – 170 Å par rapport à 100 Å), à celles observées lors de ces mêmes études. Exception faite des solides contenant de l'aluminium, pour lesquels des valeurs similaires sont obtenues. La calcination a pour effet de cristalliser la phase NiO sous forme de gros cristallites détectables par DRX. Aucune structure cristallographique contenant de l'aluminium ou du zirconium n'a pu être mise en évidence. Par ailleurs, la présence de petites particules de NiO non détectables par DRX a été observée sur des solides similaires, par SPX après décapage ionique [137, 152]. Par conséquent, il est vraisemblable qu'il existe aussi de petites particules de NiO.

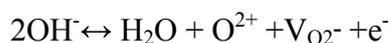
Précédemment, il a été vu que les solides étudiés comportent un diamètre de pores commun à 4 nm (ou 6 nm dans un cas). Pour les teneurs en nickel faibles, les précurseurs ne possèdent qu'un diamètre de pores mais lorsque la teneur en nickel augmente le nombre de diamètres de pores augmente. La calcination a pour effet de créer des pores de diamètre supérieur mais tout en maintenant l'existence du diamètre à 4 nm. Il y a forcément un lien entre l'état du précurseur et l'oxyde obtenu. Il pourrait donc y avoir un lien entre la porosité et la taille des particules obtenues après calcination, en particulier la taille d'un pore peut limiter la taille de particule.

Pour les solides CeNi_{0,5}O_y (s), CeNi₁Zr_{0,5}O_y (s), CeNi₁Zr_{0,5}O_y (c) et CeNi₁Al_{0,5}O_y (c) un déplacement des raies de la phase cérine associées aux plans réticulaires (111), (200) et (220) a été observé lors de cette étude. Ceci est en accord avec les observations faites dans des études précédentes. Ce déplacement a été associé à l'insertion dans la phase cristalline de la cérine d'ions Ni²⁺ et/ou d'ion Zr⁴⁺ créant ainsi une solution solide de cérium-nickel ou de cérium-zirconium-nickel. Dans cette étude, le déplacement le plus important est observé pour le solide CeNi₁Zr_{0,5}O_y en accord avec l'existence bien connue de solution solide de cérine zircon.

Partie B : état partiellement réduit

Les propriétés redox particulières de la cérine rendent ce composé très attractif en catalyse. Pour A. Trovarelli et coll., le paramètre commun de toutes ces applications est la participation d'espèces oxygène de surface et de lacunes anioniques dans les réactions catalytiques [165]. Cet oxyde possède la capacité de stocker l'oxygène sous atmosphère oxydante et de le libérer en milieu réducteur, ce qui lui autorise des écarts importants vis-à-vis de la stoechiométrie CeO_2 . Ainsi, l'oxyde de cérium peut être facilement déficitaire en oxygène tout en conservant sa structure fluorine initiale. Dans ce cas, le solide est du type CeO_{2-x} et se présente sous deux valences : +IV et +III [166]

J. L. G. Fierro et coll. montrent que, sous atmosphère réductrice, le comportement de CeO_2 dépend de la température de réduction [167]. À partir de 225°C , l'analyse thermogravimétrique met en évidence une perte de masse de l'échantillon, ce processus est corrélé au départ d'espèces oxygène du réseau sous forme d'eau et la formation de lacunes anioniques dans la structure initiale. Des mesures de conductivité électrique réalisées sur le composé CeO_2 montrent la création de lacunes anioniques d'oxygène dans la cérine sous hydrogène à 350°C , s'expliquant par la recombinaison de groupements hydroxyles [168] :



La réductibilité des oxydes mixtes CeNi_xO_y calcinés a déjà fait l'objet d'investigations au sein du laboratoire [169]. L'ensemble des résultats obtenus à partir de différentes techniques expérimentales (gravimétrie, RPE, DRX, et SPX) montre que l'incorporation des cations Ni^{2+} dans le réseau de la cérine accélère le processus de réduction de CeO_2 mais l'intensifie également.

A Thermogravimétrie sous H_2

1 Montage et principe

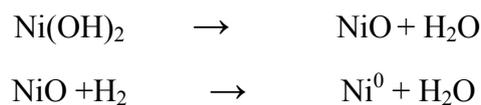
L'analyse des échantillons est effectuée par un analyseur SDT 2960 T.A. L'échantillon de masse connue (entre 20mg et 50mg pour notre étude) est déposé dans un creuset en alumine. Les conditions expérimentales sont : un mélange gazeux de 10%

d'hydrogène dans de l'argon, un gradient de température de $60^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$, entre la température ambiante et 750°C .

2 les solides mixtes binaires à l'état séché

a) Présentation de la perte de masse

La Figure 37 présente les pertes de masse (%) des solides mixtes CeNi_xO_y (s) et du composé pNiO (s). La perte de masse la plus importante est obtenue pour le composé pNiO (s). Comme cela a été vu précédemment, les solides CeNi_xO_y sont constitués à l'état séché d'une phase cérique, de solution solide de cérium et nickel et pour certains solides d'hydroxyde de nickel. La transformation de l'hydroxyde de nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2$ en NiO puis de NiO en Ni^0 conduit à l'élimination d'eau selon les équations suivantes :



Pour une meilleure visualisation des températures générant la perte de masse la dérivée de la courbe a été ajoutée aux figures. Le $\text{CeNi}_{0,5}\text{O}_y$ (s) I présente deux ruptures de pente (correspondants aux pics de la dérivée) à 194°C et à 218°C .

La courbe correspondant au CeNi_1O_y (s) I présente deux points d'inflexions à 193°C et 244°C . Le CeNi_2O_y (s) I présente 3 ruptures de pente à 210°C , à 245°C et à 267°C . Le CeNi_3O_y (s) I présente 3 ruptures de pente à 216°C , à 250°C et à 267°C . Le CeNi_5O_y (s) I montre 2 ruptures de pente à 248°C et 276°C . Le pNiO (s) présente 3 ruptures de pente à 290°C , à 323°C et à 343°C . La dérivée de la perte de masse permet de mettre en évidence plusieurs ruptures de pente.

Il apparaît que les solides CeNi_xO_y (s) présentent sous H_2 en température une perte de masse dans le même domaine que l'hydroxyde de nickel.

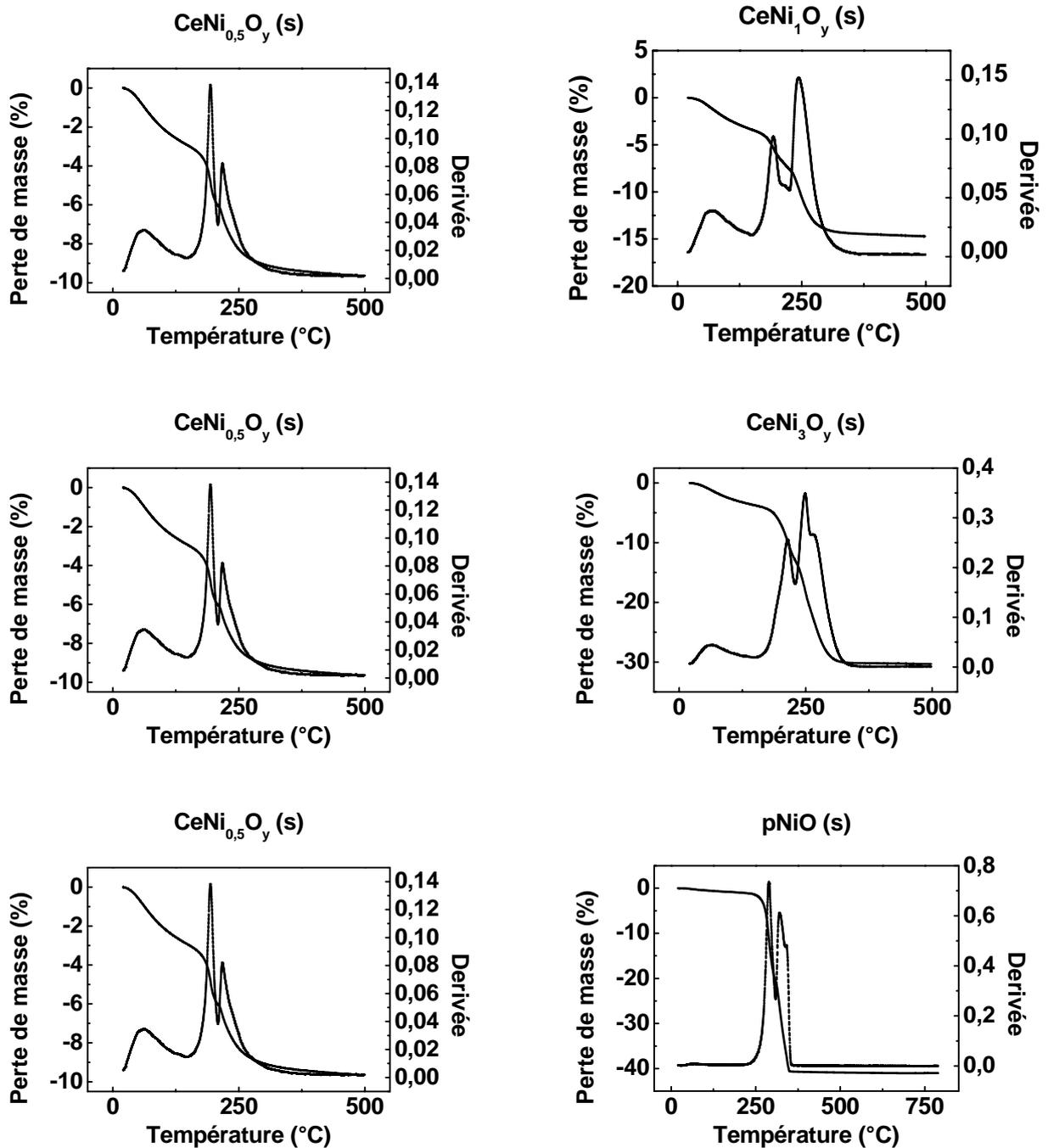


Figure 37: Thermogravimétries sous H_2 des solides $CeNi_xO_y (s)$ I
 ($0,5 \geq x \geq 5$) de et $NiO (s)$

b) Influence de la quantité de nickel

La Figure 38 rassemble toutes les courbes thermogravimétriques sous H_2 obtenues pour les solides binaires séchés ainsi que celles obtenues pour l'hydroxyde de nickel $pNiO(s)$.

L'observation de ces courbes fait apparaître trois zones de températures. Une première perte de masse d'environ 5% pour les solides binaires est obtenue pour une température inférieure à 150°C. Celle-ci pourrait être attribuée à la perte de l'eau physisorbée (zone1).

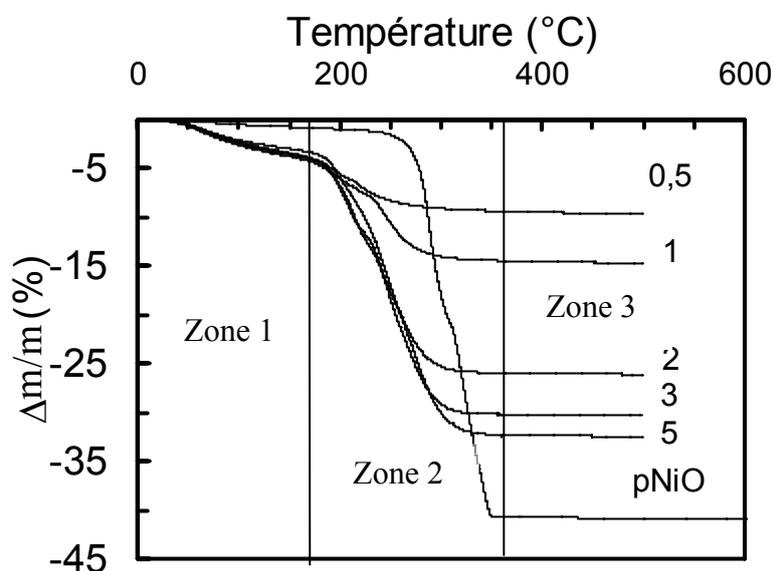
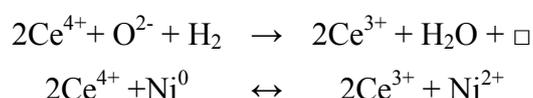


Figure 38: Thermogravimétrie sous H₂ des CeNi_xO_y (s) I (0,5 ≤ x ≤ 5) et pNiO (s)

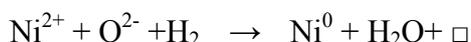
Dans la deuxième zone de températures comprises entre 150°C et 350°C, une perte de masse nettement plus importante est observée, liée à la quantité de nickel en présence. Pour des températures supérieures, la masse reste relativement stable (zone3). Il aurait fallu atteindre des températures allant jusqu'à 800°C pour visualiser la réduction des cations cérium. Il apparaît que la réduction démarre à plus basse température pour tous les solides binaires comparativement à pNiO(s). L'intervalle de température de réduction d'environ 100°C est du même ordre de grandeur pour pNiO(s) et les solides binaires à plus faibles teneurs en nickel. Cet intervalle de températures augmente avec la teneur en nickel pour les solides à base de cérium.

Le Tableau 16 regroupe les résultats obtenus pour les solides binaires séchés ainsi que la perte de masse théorique attendue en considérant la transformation de Ni(OH)₂ en NiO et la réduction de NiO en Ni⁰ selon les équations reportées précédemment. Il est important de noter que la perte de masse rapportée correspond à la zone 2. Les valeurs expérimentales de

pertes de masse sont très proches des valeurs théoriques attendues, mis à part le composé $\text{CeNi}_3\text{O}_Y(\text{s})$, lequel présente un excédent de perte de masse. Donc, les hypothèses prises en considération sont tout à fait cohérentes. D'ailleurs, la Figure 39 montre l'évolution de la perte de masse en fonction de Ni/M_t . Cette figure met en évidence l'augmentation linéaire de la perte de masse en fonction de la teneur en nickel, montrant que ce phénomène est lié majoritairement aux espèces nickel, vraisemblablement dans différents environnements. Il est cependant à rappeler que les espèces nickel en interaction avec des espèces cérium facilitent leur réduction et qu'un système redox a été mis en évidence. C'est d'ailleurs l'interaction forte entre les actions nickel et cérium qui a été utilisée comme argument justifiant le déplacement en température de réduction mais toujours sur des solides calcinés [138]



L'équation de réduction de NiO présentée plus avant peut également s'écrire de la façon suivante:[170]



Cette présentation met en avant la formation de lacunes anioniques lors de la réduction des espèces Ni^{2+} du solide. De plus, la réduction de Ce^{4+} permet aussi de créer des lacunes anioniques.

c) Vitesse de perte de masse

De plus, la vitesse de réduction a été calculée et celle-ci augmente avec la teneur en nickel (Tableau 16). Cette tendance a déjà été remarquée sur des oxydes mixtes binaires calcinés [152, 161].

échantillon	Ni/Mt	Intervalle de t°C de réduction de M ²⁺ (°C)	Vitesse (%.K ⁻¹)	Perte de masse expérimentale (%)	Perte de masse théorique (%)
CeNi _{0,5} O _y (s) I	0,33	180-277	0,059	5	7
CeNi ₁ O _y (s) I	0,54	180-292	0,084	10	11
CeNi ₂ O _y (s) I	0,67	180-286	0,185	20	17
CeNi ₃ O _y (s) I	0,75	180-303	0,201	25	21
CeNi ₅ O _y (s) I	0,83	181-309	0,202	26	26
pNiO (s)	1	262-350	0,463	38	37

Tableau 16 : Intervalles de réduction, vitesses de réduction et pertes de masse observée pour les solides CeNi_xO_y (s) I (0,5 < x < 5) et pNiO (s) traités sous H₂

La Figure 40 présente l'évolution de la vitesse de réduction en fonction de la teneur en nickel. L'ajout de nickel augmente la vitesse de réduction plutôt de façon exponentielle.

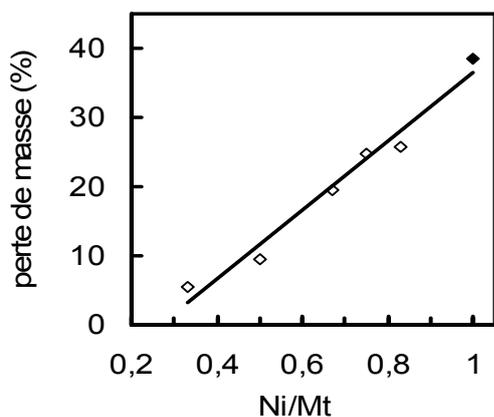


Figure 39 : Perte de masse en fonction de la teneur en nickel de CeNi_xO_y(s) I (◇) et NiO(s) (◆)

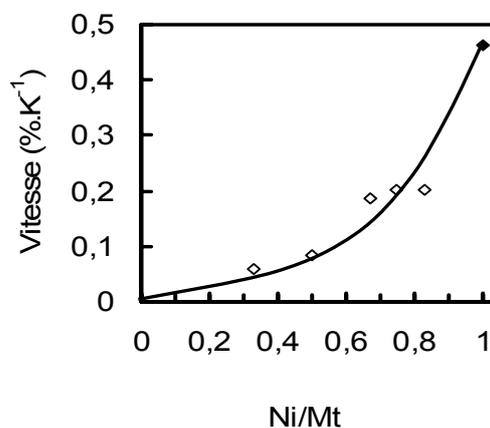


Figure 40: Vitesse de réduction en fonction de la teneur en nickel de CeNi_xO_y(s) I (◇) et NiO(s) (◆)

3 les solides mixtes ternaires

a) Présentation de la perte de masse

Les Figure 41 présentent les pertes de masse (%) des solides mixtes $CeNi_xM_zO_y$ (s) ($M=Al$ ou Zr). La dérivée de la courbe a été ajoutée aux figures. Pour chaque solide, une première perte de masse est observée pour une température inférieure à $150^\circ C$; celle-ci pourrait correspondre à la perte de masse liée à la désorption de l'eau physisorbée (environ 5%).

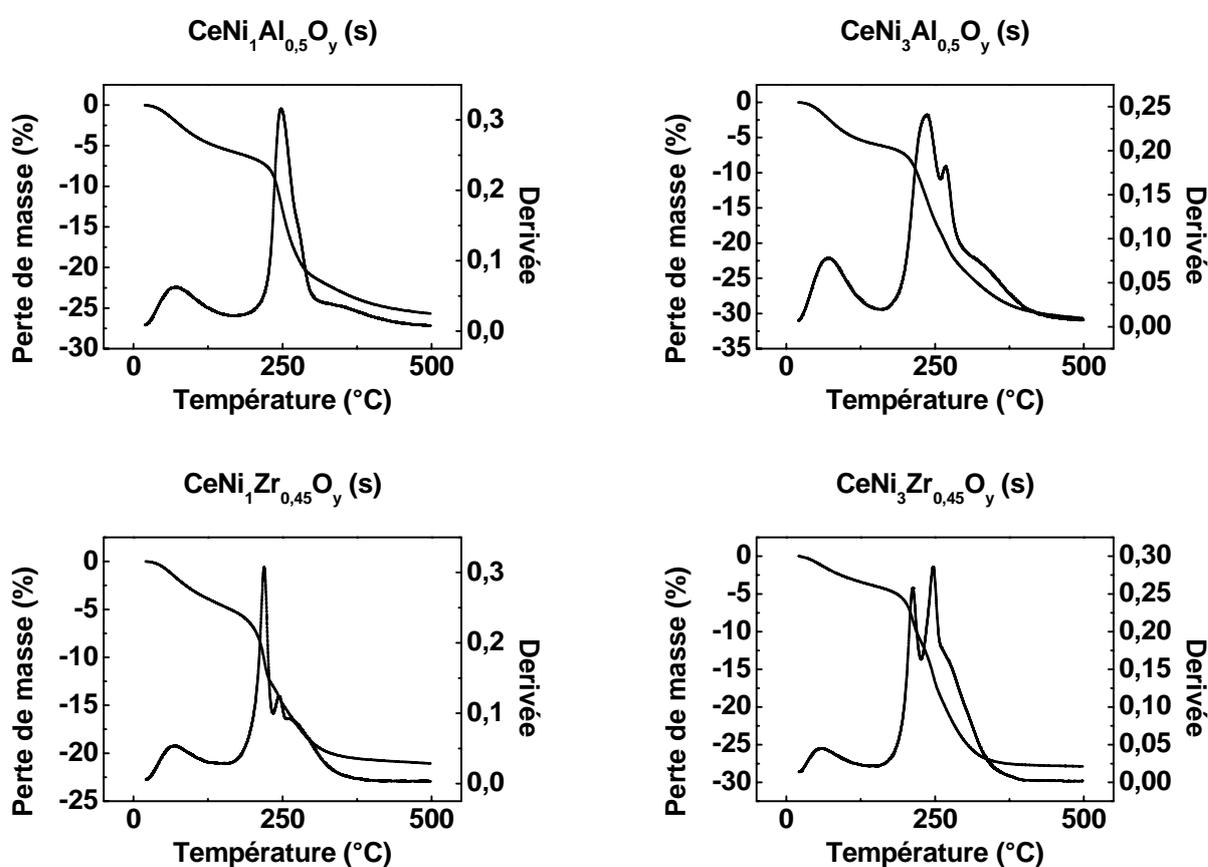


Figure 41: Thermogravimétrie sous H_2 de $CeNi_1Al_{0,5}O_y(s)$ I, $CeNi_3Al_{0,5}O_y(s)$ I, $CeNi_1Zr_{0,5}O_y(s)$ I et $CeNi_3Zr_{0,5}O_y(s)$ I

Dans le cas du $CeNi_1Al_{0,5}O_y(s)$ I, une seule autre rupture de pente est visible à $245^\circ C$. Pour le $CeNi_3Al_{0,5}O_y(s)$ I, deux ruptures de pente sont visibles à $239^\circ C$ et à $270^\circ C$. Dans le cas des solides contenant de l'aluminium, il est important de noter que la stabilisation n'est pas finie pour $500^\circ C$. Pour les oxydes mixtes ternaires contenant du zirconium, trois

ruptures de pentes sont visibles. Pour $x=1$, les températures sont 220°C , 246°C et 270°C et pour $x=3$ les températures sont 213°C , 248°C et 290°C .

La Figure 42 rassemble les courbes thermogravimétriques sous H_2 des solides mixtes ternaires. L'observation des courbes montre que les solides contenant du zirconium ont des températures de début de réduction identiques aux solides binaires. Dans le cas des solides contenant de l'aluminium, en particulier celui à forte teneur en nickel, la température de début de réduction est plus basse, la perte de masse se stabilise très lentement et n'est pas terminée dans le domaine étudié.

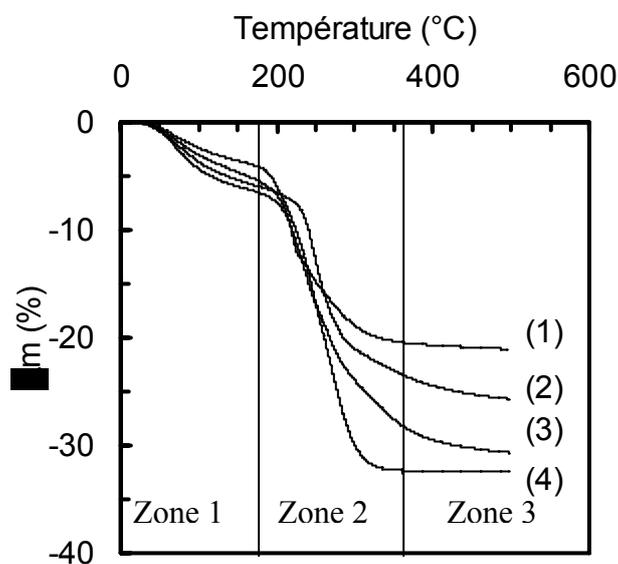


Figure 42: thermo-
gravimétrie sous H_2 de $\text{CeNi}_1\text{Zr}_{0,5}\text{O}_y$
(s) I (1), $\text{CeNi}_1\text{Al}_{0,5}\text{O}_y$ (s) I (2),
 $\text{CeNi}_3\text{Al}_{0,5}\text{O}_y$ (s) I (3) et
 $\text{CeNi}_1\text{Zr}_{0,5}\text{O}_y$ (s) I (4)

Le Tableau 17 rassemble les résultats obtenus pour les solides ternaires séchés. La réduction débute à des températures plus basses comparativement à pNiO(s) . L'intervalle de température de réduction est supérieur à celui de pNiO(s) , et il augmente légèrement avec la teneur en nickel. La comparaison entre les valeurs de pertes de masse expérimentales et théoriques montre que comme pour les solides binaires séchés, les solides mixtes ternaires présentent une perte due à la transformation de Ni(OH)_2 et de NiO . Cette perte de masse est légèrement supérieure sur les ternaires. La Figure 43 montre que les solides ternaires s'alignent quasiment sur les solides binaires lorsque la perte de masse est reportée en fonction de Ni/M_T .

Au système rédox mis en évidence dans les solides calcinés. (Ce^{4+} , Ni^{2+}) et appliqué aux précurseurs, il faut ajouter l'influence du zirconum, du fait de la présence de la solution solide Ce-Ni-Zr.[139]



Ce phénomène, avec les équations redox présentes précédemment, augmente la création de lacunes anioniques.

b) Vitesse de perte de masse

De plus, la vitesse de réduction a été calculée et celle-ci augmente avec la teneur en nickel. Pour une comparaison plus aisée avec les oxydes mixtes binaires correspondants, les valeurs obtenues pour ceux-ci ont été rajoutées au Tableau 17.

Tableau 17: Intervalles de réduction, vitesses de réduction et pertes de masse observée pour $\text{CeNi}_x\text{M}_z\text{O}_y$ (s) ($M=\text{Al}$ ou Zr et $x=1 ; 3$) et pour les oxydes binaires correspondants traités sous H_2

échantillon	Ni/Mt	Intervalle de $t^{\circ}\text{C}$ de réduction de M^{2+} ($^{\circ}\text{C}$)	Vitesse ($\%.\text{K}^{-1}$)	Perte de masse expérimentale (%)	Perte de masse théorique (%)
CeNi_1O_y (s) I	0,54	180-292	0,084	10	11
CeNi_3O_y (s) I	0,75	180-303	0,201	25	21
$\text{CeNi}_1\text{Al}_{0,5}\text{O}_y$ (s) I	0,41	175-309	0,112	15	11
$\text{CeNi}_3\text{Al}_{0,5}\text{O}_y$ (s) I	0,66	157-309	0,122	19	12
$\text{CeNi}_1\text{Zr}_{0,5}\text{O}_y$ (s) I	0,39	180-317	0,102	14	9
$\text{CeNi}_3\text{Zr}_{0,5}\text{O}_y$ (s) I	0,66	180-327	0,146	22	16

L'évolution de la vitesse de perte de masse en fonction de la proportion de nickel des solides ternaires suit la courbe obtenue pour les solides binaires (Figure 44).

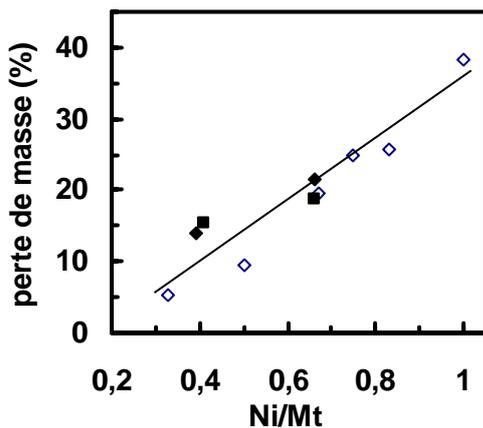


Figure 43: Perte de masse en fonction de la teneur en nickel de $CeNi_xO_y(s) I$ (◇), $CeNi_xAl_{0.5}O_y(s) I$ (◆) et $CeNi_xZr_{0.5}O_y(s) I$ (▲)

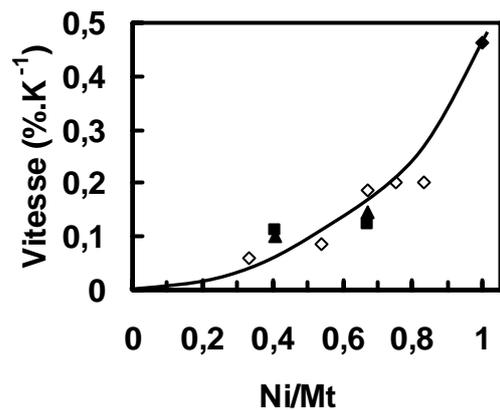
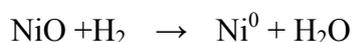


Figure 44: Vitesse de réduction en fonction de la teneur en nickel de $CeNi_xO_y(s) I$ (◇), $CeNi_xAl_{0.5}O_y(s) I$ (■) et $CeNi_xZr_{0.5}O_y(s) I$ (▲)

4 Solides calcinés

Les Figure 45 présentent les courbes thermogravimétriques sous H_2 et leur courbe dérivée obtenues sur les solides calcinés sous air à $500^\circ C$ pendant 4 heures. Les courbes de thermogravimétrie sous H_2 des oxydes calcinés présentent une perte de masse, et trois zones de températures sont obtenues comme précédemment sur les solides séchés et déjà reporté sur des solides calcinés de formulation similaire [150, 163]. Pour chaque solide, une première perte de masse est observée pour une température inférieure à $150^\circ C$, celle-ci correspond à la perte de l'eau physisorbée.

Dans le Tableau 18, sont regroupés les intervalles de températures correspondant à la zone de réduction de NiO, les pertes de masse totales ainsi que les vitesses de perte de masse. La perte de masse théorique est calculée de la même manière que dans des études précédentes grâce à la réaction suivante engendrant une perte de masse de 21,4% [161, 163]:



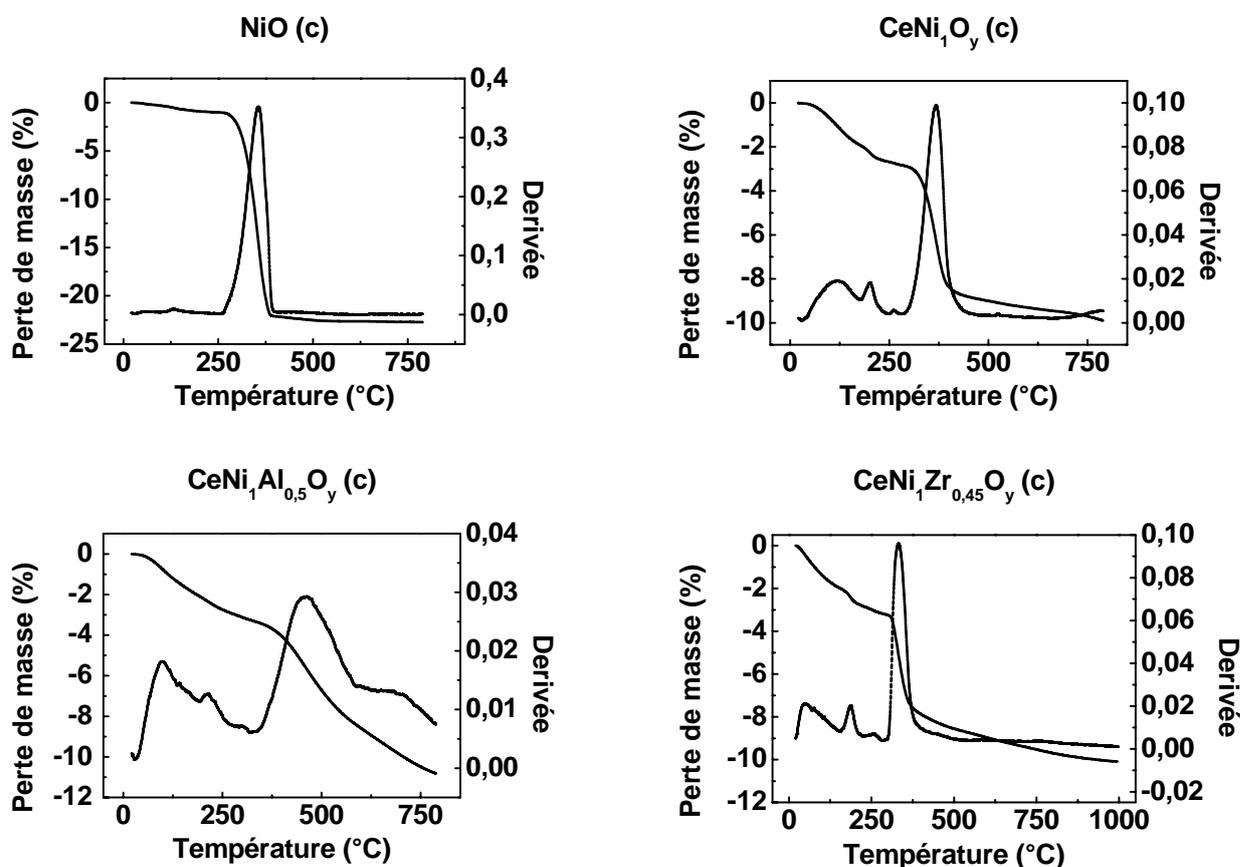


Figure 45 : Thermogravimétries sous H_2 de NiO (c), $CeNi_1O_y$ (c) I, $CeNi_1Al_{0,5}O_y$ (c) II et $CeNi_1Zr_{0,5}O_y$ (c) II

La Figure 46 présente les courbes thermogravimétriques sous H_2 de $CeNi_1O_y$ (c) II, $CeNi_1Al_{0,5}O_y$ (c) II et $CeNi_1Zr_{0,5}O_y$ (c) II afin de mettre en évidence l'influence de l'ajout de zirconium et d'aluminium. Comme l'oxyde simple présente une perte de masse très supérieure aux autres oxydes mixtes calcinés, il n'a pas été ajouté sur la Figure 46. L'observation des courbes montre que l'ajout de zirconium ne modifie pas la température de début de réduction alors que l'ajout d'aluminium l'augmente. Cependant, des travaux précédents ont montré des températures de début de réduction similaires pour des composés $CeM_{0,5}Ni_xO_y$ (avec $M = Al$ ou Zr) [150]. La perte de masse expérimentale obtenue est en accord avec celle attendue, seul le solide contenant Zr présente une perte de masse légèrement plus faible.

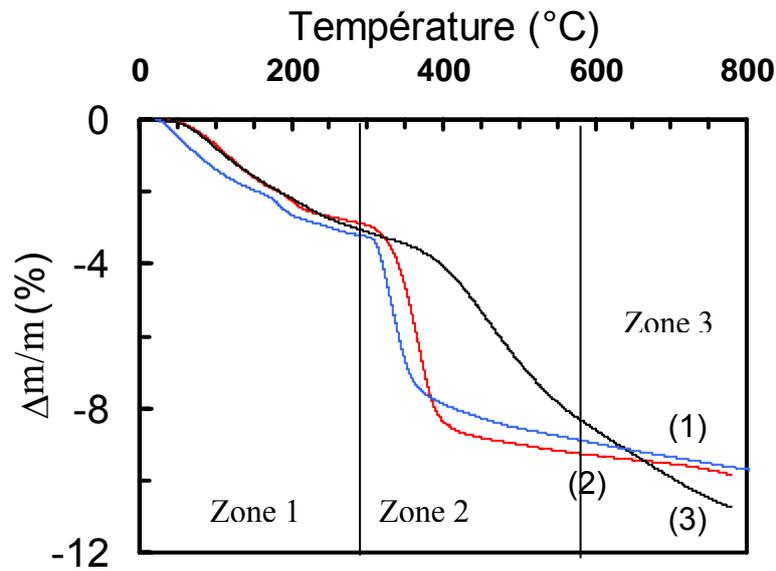


Figure 46: Thermogravimétries sous H_2 de $CeNi_1Zr_{0,5}O_y(c)$ II (1), $CeNi_1O_y(c)$ II (2) et $CeNi_1Al_{0,5}O_y(c)$ II (3)

Il a été reporté précédemment que la réduction de cations Ni^{2+} en forte interaction avec des cations Ce^{4+} et Zr^{4+} facilite leur réduction par l'existence d'un système redox. Les cations en forte interaction peuvent se trouver en solution solide et/ou à l'interface des particules de NiO et CeO_2 ou en solution solide de cerium nickel (et zirconium). Ce phénomène permet d'augmenter la quantité de lacunes anioniques créées [170].

Le Tableau 18 présente aussi la vitesse de réduction. Il apparaît que le composé ternaire contenant Zr présente une vitesse équivalente au binaire correspondant, alors que l'ajout d'aluminium diminue la vitesse de perte de masse. Comparativement aux solides séchés cette vitesse est diminuée d'environ un facteur 2, différence observée aussi entre $NiO(c)$ et $pNiO(s)$ (Tableau 18 et Tableau 16). Cependant, il semble que globalement la vitesse de perte de masse évolue en fonction de la teneur en Ni de la même manière que ce qui a été observé pour les solides séchés.

Tableau 18: Intervalles de réduction, vitesses de réduction et pertes de masse observée pour les oxydes calcinés

Echantillon	Ni/Mt	Intervalle de t°C de réduction de M ²⁺ (°C)	Vitesse (%.K ⁻¹)	Perte de masse expérimentale (%)	Perte de masse théorique (%)
CeNi ₁ Al _{0,5} O _y (c) II	0,41	339-596	0,019	4,97	6,5
CeNi ₁ O _y (c) II	0,47	315-413	0,044	5,56	6,5
NiO (c)	1	273-387	0,184	21	21,4
CeNi ₁ Zr _{0,5} O _y (c) II	0,38	315-406	0,044	4,41	5,76

5 Conclusion

Pour les solides séchés, une relation linéaire entre la perte de masse et la teneur en nickel a été trouvée et permet de confirmer la présence de Ni(OH)₂ dans les solides mixtes précurseurs. Toutefois, la présence d'un troisième cation (Zr⁴⁺ et Al³⁺) augmente la perte de masse. Pour les solides calcinés, la perte de masse expérimentale est proche de la perte de masse calculée tenant compte de la réduction de NiO. Dans les deux cas la perte de masse observée dans la zone étudiée est liée à l'espèce nickel.

L'analyse par thermogravimétrie sous H₂ des oxydes mixtes présente 3 zones de pertes de masse :

- Zone1 : Pour des températures inférieures à 150°C, la perte de masse est due à la perte de l'eau physisorbée. Cette perte est plus importante pour les solides séchés (environ 5%) que pour les solides calcinés (2-3%)
- Zone2 : Pour des températures comprises entre 150°C et 600°C, la perte de masse est liée à la réduction du nickel. La plupart des solides présentent plusieurs points d'inflexions, qui pourraient être liés à des espèces nickel dans des environnements différents. De plus, cette zone correspond à l'intervalle de création des lacunes anioniques par élimination sous forme d'eau d'espèces O²⁻ du réseau.

- Zone3 : Pour des températures de traitement sous H₂ supérieures à 600°C, les pertes de masses observées correspondent à la réduction de la cérine.

L'étude des vitesses de perte de masse montre que pour les solides mixtes, la vitesse de perte de masse augmente en fonction de la teneur en nickel, plutôt de façon exponentielle. De plus, la teneur en nickel influence également l'intervalle de perte de masse du nickel (zone2). La température de début de perte de masse diminue pour de faible teneur en nickel. Ces différents aspects confirment l'existence d'interaction forte entre le cérium et le nickel, et une température plus basse de réduction pour le Ni en solution.

B Réduction en température programmée

Diverses études de réduction en température programmée TPR (Temperature Programmed Reduction) sur les oxydes mixtes à base de cérium et de nickel ont été réalisées. W. Shan et coll. [171] ont montré que les paramètres tels que la taille des particules, la surface spécifique, la méthode de synthèse et la température de calcination, influencent le profil de réduction du composé $Ce_{1-x}Ni_xO_2$. Dans cette étude, 5 pics de réductions ont été notés (α_1 , α_2 , β , δ et σ). Il a été proposé que α_1 et α_2 correspondent à la réduction d'oxygène adsorbé (200°C-300°C) et que β et δ correspondent à la première et à la seconde étape de réduction de NiO (300°C-600°C); finalement, σ a été attribué à la réduction de CeO_2 . La réduction de NiO se fait suivant l'équation:



Pour des teneurs en nickel faibles et des tailles de particules importantes, de l'ordre de 110Å, le pic δ n'est plus visible. Cette disparition a été attribuée à la difficulté de réduire Ni^{2+} incorporé dans la solution solide de cérium–nickel. De plus, l'intensité relative des pics α_1 , α_2 a été étudiée et reste inchangée pour les teneurs de nickel comprises entre 0,05 et 0,5 [172].

Des études menées au laboratoire sur des composés de type $CeNi_xM_zO_y$ ($0,5 \leq x \leq 5$ et $M = Al$ ou Zr , et $z = 0$ ou $0,5$) ont montré qu'il existe une relation linéaire entre la quantité de nickel et la quantité d'hydrogène consommé. Sur les solides $CeNi_xO_y$ deux pics d'adsorption sont observés, le premier à 264°C et le second à 385°C [137, 150, 152, 170]. Le pic à 264°C est plus grand à faible teneur en Ni. Pour des quantités de nickel telles que $x > 2$, un shift est observé vers les hautes températures pour le second pic jusqu'à 440°C dont les teneurs en nickel sont supérieurs. Il a été proposé que ces deux pics correspondent à la réduction d'espèces nickel dans différents environnements. Le premier pic a été attribué à du nickel en solution solide et/ou dans des petites particules de NiO toujours présentes même pour les faibles teneurs. Le second pic augmentant avec la teneur en nickel a été attribué à la réduction de nickel dans de plus grosses particules de NiO.

1 Montage et principe

La réduction en température programmée (temperature programmed reduction TPR), permet d'étudier la réduction des phases par l'hydrogène suivie par la consommation de l'hydrogène en fonction de la température. Les analyses ont été effectuées dans les conditions

suivantes : Les échantillons ont été dégazés sous argon à 200°C (20°C/min), débit d'argon : 3L.h⁻¹ pendant 1 heure pour éliminer toute trace d'eau physisorbée, puis refroidis jusqu'à la température ambiante. L'échantillon est ensuite mis sous flux d'hydrogène et d'argon (5% d'hydrogène), la montée en température s'effectue de la température ambiante jusqu'à 800°C à une vitesse constante de 10°C.min⁻¹. La consommation d'hydrogène est mesurée à l'aide d'un catharomètre (TCD) et le nombre de moles d'hydrogène est obtenu par intégration du signal.

2 Les solides binaires séchés

a) Présentation de la consommation d'H₂

La consommation de l'hydrogène en fonction de la température pour les solides binaires séchés est présentée Figure 47. La position des différents pics est reportée dans le Tableau 19.

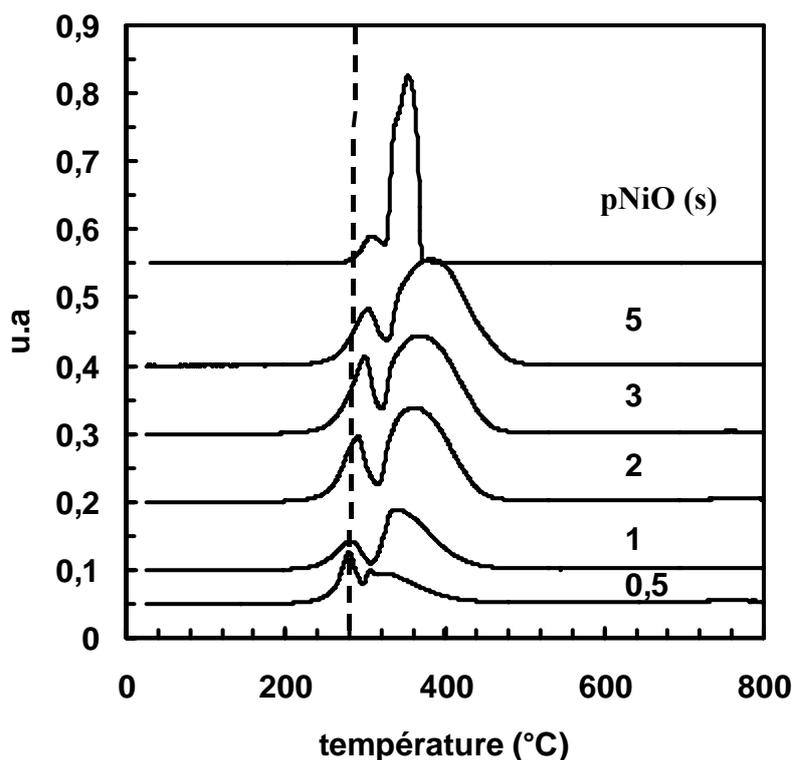


Figure 47: Consommation d'hydrogène en fonction de la température de $CeNi_xO_y$ (s) I et de $pNiO$ (s)

Comme pour la perte de masse, l'intensité du signal augmente avec la teneur en nickel pour chaque solide, la quantité d'hydrogène consommé est reportée dans le Tableau 20. Pour chaque solide, deux pics de réduction sont visibles. Pour des teneurs faibles en nickel, le premier pic à 280°C est le plus intense, tandis que pour les teneurs en nickel importantes, le deuxième pic augmente. Les pics sont déplacés vers des températures plus élevées pour les teneurs les plus importantes.

b) Influence de la quantité de nickel

Le Tableau 19 montre les positions des deux pics de consommation d'hydrogène tandis que la Figure 48 montre l'évolution de la position de ces pics en fonction de la teneur en nickel.

Tableau 19: Position des pics de consommation d'hydrogène pour les oxydes binaires séchés et de l'oxyde simple

échantillon	Pic 1 (°C)	Pic 2 (°C)
CeNi _{0,5} O _y (s) I	280	306-326
CeNi ₁ O _y (s) I	282	341
CeNi ₂ O _y (s) I	291	362
CeNi ₃ O _y (s) I	299	369
CeNi ₅ O _y (s) I	303	382
pNiO (s)	313 ^a	353

^a faible intensité

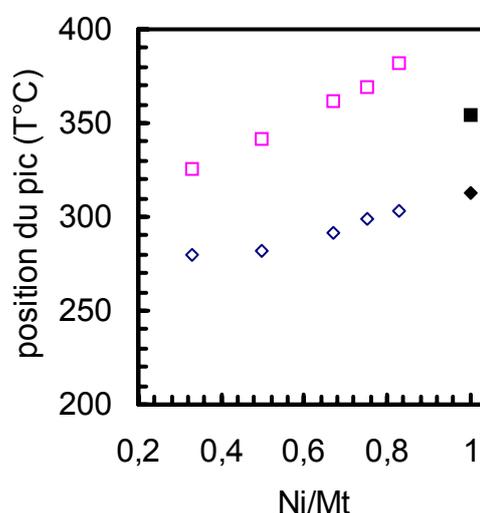


Figure 48 : Position des pics de consommation (pic 1 : \diamond et pic 2 : \square) d'hydrogène pour les oxydes binaires séchés (symbole creux) et de l'oxyde simple (symbole plein)

La Figure 49 présente l'évolution linéaire de la quantité totale d'H₂ consommé en fonction de la teneur en nickel. Comme cela a été observé précédemment par ATG ces résultats montrent que dans cette gamme de températures, c'est la réduction du nickel qui est concernée. Comme plusieurs pics sont observés, les résultats montrent l'existence de différents types de nickel. De plus, par ATG, il a été observé que l'intervalle de réduction des

espèces nickel est augmenté par rapport à pNiO (s) (180°C -277°C à 262°C-350°C). Ce phénomène est aussi observé par TPR et montre une forte interaction entre le cérium et le nickel dans ces solides.

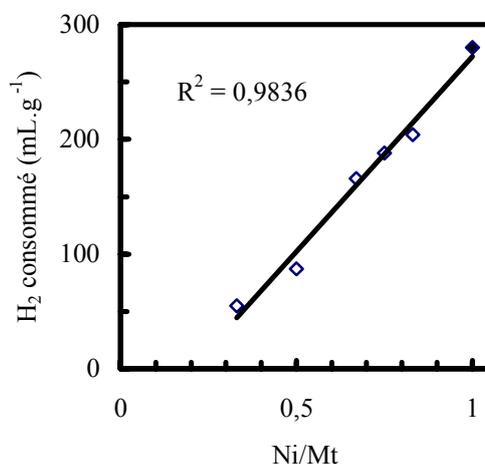


Figure 49 : Evolution de la quantité d'hydrogène consommée pour les solides CeNi_xO_y (s) (symbole creux) et pNiO (s) (symbole plein)

Il a été vu précédemment par DRX que pNiO(s) correspond à de l'hydroxyde de nickel Ni(OH)₂ ; celui-ci ne nécessite pas d'H₂ pour être transformé en NiO, qui, sous H₂, est réduit pour donner du nickel métallique Ni°. Donc le pic principal vu par TPR à 354°C correspond à la réduction de NiO en Ni°, mais en partant de Ni(OH)₂.

La DRX des solides CeNi_xO_y(s) a montré des shifts de la phase cérique pour des teneurs allant jusqu'à x = 5 en accord avec la présence de solution solide de cérium et nickel. Pour des teneurs en nickel élevées une phase hydroxyde de nickel est également observée ; celle-ci est d'autant plus importante que la teneur en nickel, est grande. Il est à noter que la phase Ni(OH)₂ est aussi observée pour de faibles teneurs en nickel mais quand le solide a été préparé en grandes quantités (série II). Ici, les résultats sont reportés sur des solides de la série I c'est-à-dire pour des préparations de l'ordre de 3 – 6g.

Pour les solides binaires, le premier pic TPR obtenu à 280°C pour de faibles teneurs en nickel peut donc être attribué à du nickel en solution solide. Le pic à température plus

élevée augmentant avec la teneur correspond à la température de transformation de Ni(OH)₂ suivie de la réduction de NiO (354°C).

Le Tableau 20 présente les quantités d'hydrogène consommé en mL.g⁻¹ et en mmol.g⁻¹ par les solides, et le rapport de l'hydrogène consommé par rapport à la teneur en nickel obtenu par microanalyse, H_{tot}/Ni représente la quantité totale d'hydrogène consommée, H₁/Ni et H₂/Ni représentent respectivement la quantité d'hydrogène consommée pour le pic 1 et pour le pic 2.

Tableau 20: Quantité totale consommée de H₂, intervalle de température de consommation de H₂, de H₁/Ni, de H₂/Ni et de H_{tot}/Ni pour les solides de types CeNi_xO_y(s)

échantillon	H ₂ cons, (mL/g)	H ₂ cons, (mmol/g)	Intervalle de température de cons. de H ₂ (°C)	H _{tot} /Ni	H ₁ /Ni	H ₂ /Ni
CeNi _{0,5} O _y (s) I	55	2,4	250-418	2,0	0,7	1,3
CeNi ₁ O _y (s) I	87	3,9	250-434	1,9	0,4	1,5
CeNi ₂ O _y (s) I	166	7,4	252-450	2,4	0,5	1,8
CeNi ₃ O _y (s) I	188	8,4	255-458	2,2	0,5	1,7
CeNi ₅ O _y (s) I	204	9,1	264-466	2,0	0,4	1,6
pNiO (s)	280	12,8	300-404	1,9	0,2	1,7

La réduction totale de Ni(OH)₂ en Ni⁰ nécessite 2H₂, donc la valeur théorique attendue pour H_{tot}/Ni est de 2. Les résultats obtenus sont en bon accord avec cette valeur. Sur deux solides CeNi₂O_y(s) CeNi₃O_y(s), la valeur obtenue est toutefois supérieure, montrant que davantage d'hydrogène est consommé que nécessaire, en accord avec une interaction entre les cations cérium et nickel.

Le Tableau 20 présente aussi le rapport H₁/Ni et H₂/Ni (rapport atomique calculé par rapport à la quantité de nickel, mesuré par microanalyse) pour les pics 1 et 2. Pour le premier pic le rapport H₁/Ni maximum de 0,7 est trouvé pour le solide CeNi_{0,5}O_y(s)I, en accord avec une proportion d'espèces nickel en solution solide plus grande. Pour 1 ≤ x ≤ 5, le rapport H₁/Ni est de l'ordre de 0,5, et il a été vu en DRX que la solution solide est maintenue pour ces teneurs en Ni élevée. Pour le second pic, le rapport H₂/Ni présente un minimum pour le solide CeNi_{0,5}O_y(s), il augmente jusqu'à x= 2 puis se stabilise à environ 1,7, en accord avec une proportion en Ni(OH)₂ plus grande à plus forte teneur en nickel.

3 Les solides mixtes ternaires séchés

a) Présentation de la consommation de H₂

La Figure 50 présente la consommation d'hydrogène en fonction de la température pour CeNi₁Zr_{0,5}O_y(s) I et CeNi₁Al_{0,5}O_y(s) I, les résultats obtenus sur les solides CeNi₁O_y(s) I et pNiO(s) ont été ajoutés à titre de comparaison. La position des pics de consommation, la quantité d'hydrogène consommé et les rapports H_{tot}/Ni, H₁/Ni et H₂/Ni sont reportés dans le Tableau 21.

L'allure de la courbe TPR obtenue sur les solides binaires et contenant du zirconium sont assez proches, dans le sens où 2 pics bien distincts (environ 290°C et 350°C) sont observés, même s'ils sont de proportions différentes. Lorsque les pointes des pics sont comparées, l'ajout de zirconium à CeNi₁O_y retarde un peu la consommation de l'hydrogène d'environ 15°C pour les deux pics de consommation d'hydrogène. Pour le solide contenant de l'aluminium, le premier pic à 350°C correspond au pic de pNiO(s) et un second pic très large est observé à 446°C

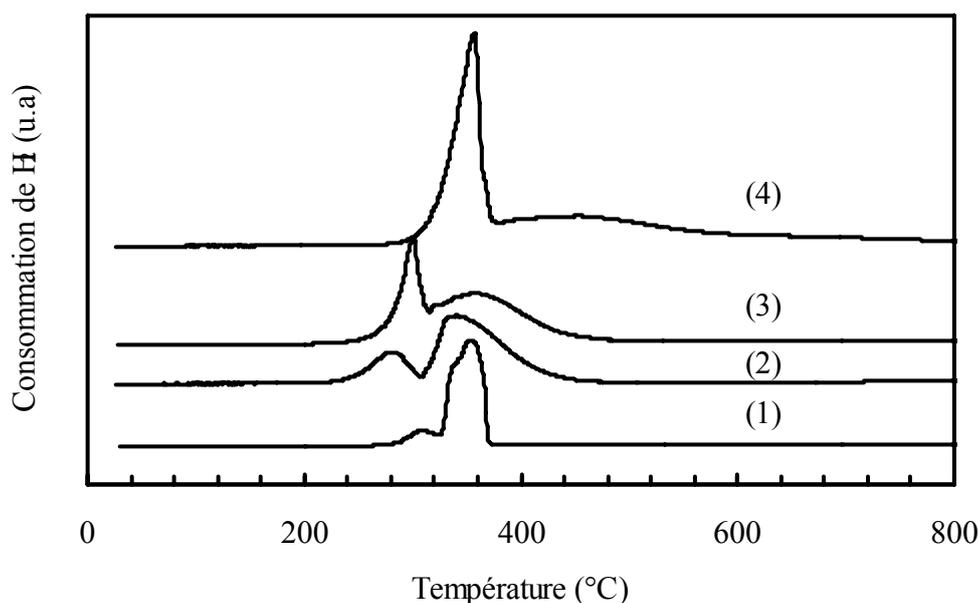


Figure 50 : consommation d'hydrogène en fonction de la température du pNiO(s) (divise par 2) (1) CeNi₁O_y(s) I (2), CeNi₁Zr_{0,5}O_y(s) I (3) et CeNi₁Al_{0,5}O_y(s) I (4)

La Figure 51 présente la consommation d'hydrogène pour les solides CeNi₃Zr_{0,5}O_y(s) I et CeNi₃Al_{0,5}O_y(s) I, ainsi que la courbe correspondant au composé CeNi₃O_y(s) I, pour une meilleure visualisation de l'influence de l'ajout de zirconium ou d'aluminium. Les courbes TPR obtenues présentent cette fois 2 pics, marqués pour tous les

composés. L'observation des courbes de consommation d'hydrogène montre que pour $x=3$, l'ajout de zirconium modifie peu la position des pics. Par contre, l'ajout d'aluminium retarde la consommation d'hydrogène de 60°C pour les deux pics par rapport à $CeNi_3O_y(s)$ I.

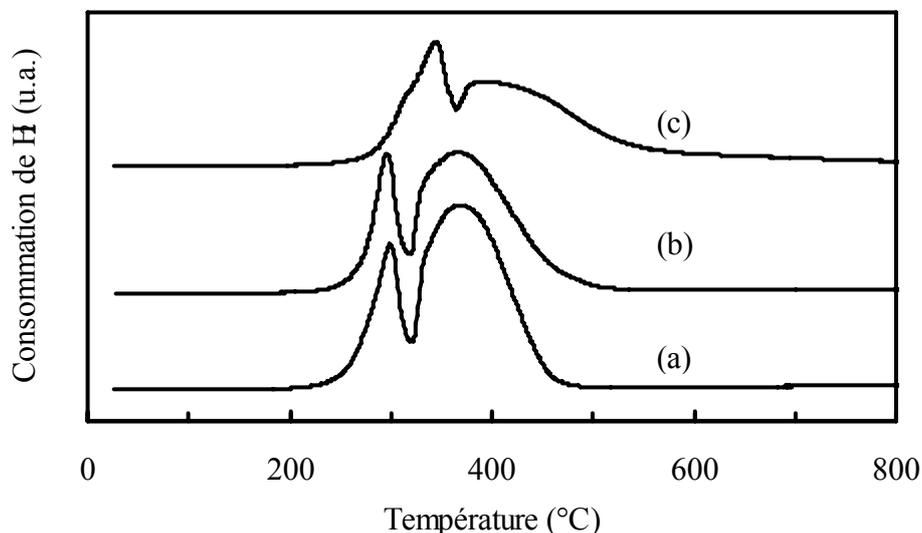


Figure 51: consommation d'hydrogène en fonction de la température du $CeNi_3O_y(s)$ I (a), $CeNi_3Zr_{0,5}O_y(s)$ I (b) et $CeNi_3Al_{0,5}O_y(s)$ I

Par ATG, les intervalles de réductions du nickel mesurés pour les solides $CeNi_xM_{0,5}O_y(s)$ sont plus larges que pour les solides binaires séchés correspondants. Dans le cas des solides contenant du zirconium, l'intervalle de température augmente d'environ 30°C. Par TPR un intervalle similaire est observé, au maximum une différence de 30°C est obtenue à plus forte teneur en nickel. Dans le cas des solides contenant de l'aluminium, la stabilisation du signal de perte de masse n'est toujours pas obtenue à 800°C pour l'ATG, et la même tendance est observée en TPR.

Pour les solides contenant du zirconium, par analogie avec les solides mixtes binaires, le pic de consommation d'hydrogène à basse température (290°C) peut être attribué à la réduction des espèces nickel en solution solide, en accord avec leur présence déduite des résultats de DRX. Il apparaît que pour $x = 1$, la présence de zirconium permet d'obtenir une plus forte insertion d'espèces nickel en solution solide. Même si la proportion en nickel est plus faible dans le composé ternaire $CeNi_1M_{0,5}O_y(s)$ ($Ni/M_T = 0,4$) par rapport au composé binaire $CeNi_1O_y(s)$ ($Ni/M_T = 0,55$), la différence est toujours observée en comparant avec une proportion plus faible comme sur $CeNi_{0,5}O_y$ ($Ni/M_T = 0,33$) (Figure 47). Dans le cas des solides $CeNi_xAl_{0,5}O_y(s)$ I, le pic le plus important correspond à celui observé avec pNiO(s)

c'est-à-dire à Ni(OH)₂. Le pic obtenu à plus haute température (410-450°C) est plus difficilement attribuable, car les résultats de DRX n'ont montré que la présence de la phase cérine.

Tableau 21: Quantités d'hydrogène consommé, position des pics de consommation, rapports H_{total}/Ni , H_1/Ni et H_2/Ni .

échantillon	H ₂ cons. (mL/g)	H ₂ cons. (mmol/g)	Pic 1 (°C)	Pic 2 (°C)	Intervalle de température de cons. de H ₂	H _{total} /Ni	H ₁ /Ni	H ₂ /Ni
CeNi ₁ Al _{0,5} O _y (s) I	120	5,3	351	446	300-620	3,0	1,2	1,8
CeNi ₃ Al _{0,5} O _y (s) I	157	7	334	412	275-568	2,0	0,7	1,8
CeNi ₁ Zr _{0,5} O _y (s) I	105	4,6	298	354	258-454	3,9	0,6	3,3
CeNi ₃ Zr _{0,5} O _y (s) I	159	7	293	372	252-488	1,9	0,2	1,7

Pour les solides CeNi₃M_{0,5}O_y(s), le rapport H_{tot}/Ni est environ égal à 2. L'hydrogène consommé dans ces cas correspond à celui nécessaire à la réduction du nickel. Mais dans le cas des solides CeNi₁M_{0,5}O_y(s), le rapport H_{tot}/Ni est supérieur ou égal à 3; ce rapport est très supérieur à celui attendu. Il a déjà été obtenu pour des solides semblables calcinés, et explicité par une insertion d'hydrogène plus grande résultant de la réduction d'autres cations grâce aux équations rédox [152].

Le Tableau 21 résume le rapport H₁/Ni et H₂/Ni (rapport atomique calculé par rapport à la quantité de nickel mesuré par microanalyse) pour les pics 1 et 2. Il est important de remarquer que, comme décrit plus avant, les pics 1 et 2 ne sont pas attribués aux mêmes espèces nickel suivant les composés (zirconium ou aluminium). Pour le premier pic, le rapport H₁/Ni maximum est trouvé pour les solides CeNi_xAl_{0,5}O_y(s), lié à la vraisemblable présence d'hydroxyde de nickel. Le rapport H₁/Ni pour le solide CeNi₁Zr_{0,5}O_y(s) présente une valeur du même ordre de grandeur que pour les solides binaires attribué aux espèces nickel en solution solide.

4 Les solides mixtes calcinés

La Figure 52 regroupe les courbes de consommation d'hydrogène en fonction de la température de $\text{CeNi}_1\text{Al}_{0,5}\text{O}_y(\text{c})$ II, $\text{CeNi}_1\text{Zr}_{0,45}\text{O}_y(\text{c})$ II, $\text{CeNi}_1\text{O}_y(\text{c})$ II et $\text{NiO}(\text{c})$. La courbe correspondant au $\text{NiO}(\text{c})$ est composée d'un unique pic de consommation et celui-ci est dissymétrique.

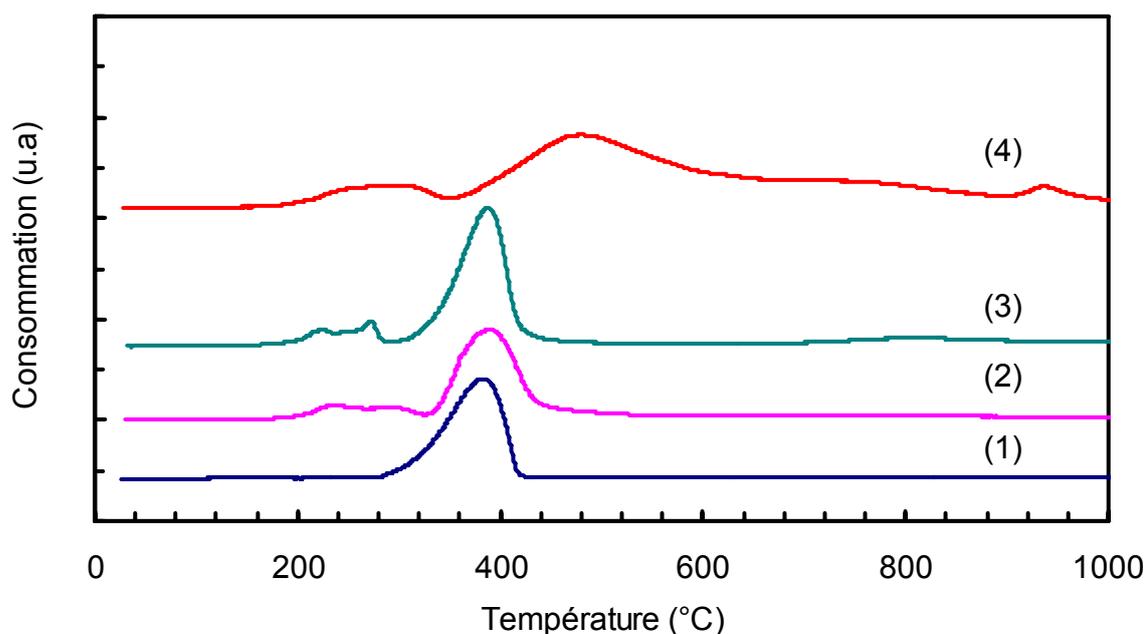


Figure 52: Consommation d'hydrogène en fonction de la température de $\text{NiO}(\text{c})$ (divisé par 2) (1), $\text{CeNi}_1\text{O}_y(\text{c})$ II (2), $\text{CeNi}_1\text{Zr}_{0,5}\text{O}_y(\text{c})$ II (3) et $\text{CeNi}_1\text{Al}_{0,5}\text{O}_y(\text{c})$ II (multiplié par 2) (4)

Le Tableau 22 présente le récapitulatif des résultats obtenus. Il apparaît que la température de début de consommation d' H_2 est plus basse sur les solides calcinés comparés aux mêmes solides à l'état séché. La Figure 53 montre que tout comme reporté précédemment pour les solides séchés, une relation linéaire est obtenue entre la consommation d' H_2 par TPR et la proportion en nickel des solides. Ainsi, l'hydrogène consommé est utilisé majoritairement pour réduire les espèces nickel. Ce résultat a déjà été obtenu sur des composés binaires et ternaires calcinés et dans une gamme de teneurs en nickel plus large [137, 149, 170]. Ces études ont proposées que les espèces nickel en solution solide et/ou des petites particules de NiO donnent un pic de réduction à plus basse température que celles issues de gros cristallites de NiO . De plus, le nickel en solution solide dans la phase cérique devrait donner un pic de réduction à la même température que le solide soit séché ou calciné, s'il se trouve dans le même environnement. Compte tenu des résultats

obtenus sur les solides séchés, nos résultats permettent de proposer que les pics aux basses températures (280-300°C) correspondent aux espèces Ni en solution solide. La solution solide est en effet présente sur tous les composés à base de cérium calcinés, même ceux contenant de l'aluminium (DRX).

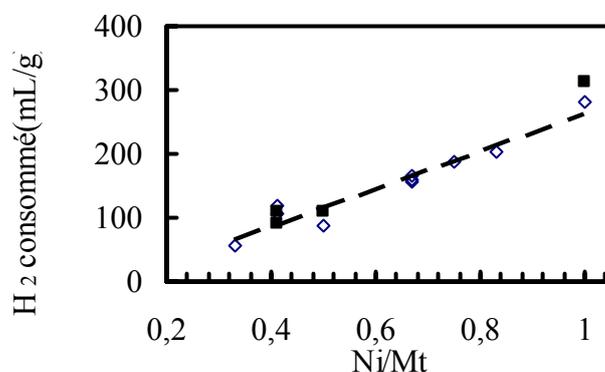


Figure 53 : Quantité d'hydrogène consommé pour tous les solides séchés (symbole creux) et calcinés (symbole plein) en fonction de Ni/Mt

Sur les solides CeNi_1O_y (c) II, $\text{CeNi}_1\text{Zr}_{0,5}\text{O}_y$ (c) II et $\text{CeNi}_1\text{Al}_{0,5}\text{O}_y$ (c) II, le pic à environ 380°C est dyssymétrique et nettement plus important que les premiers pics. Il correspond à la réduction des particules de NiO, suggérant que les espèces nickel se trouvent en majorité dans cette phase, mais peut-être avec des tailles de particules différentes. En effet, des études précédentes ont montré, par décapage ionique sur des solides CeNi_1O_y $\text{CeNi}_1\text{Zr}_{0,5}\text{O}_y$ calcinés, la présence de petits cristallites de NiO (10 – 15 Å) non visible par DRX [136, 137, 170]. Même si, dans le présent travail, les solides ont été préparés en grande quantité et que des différences existent certainement entre les solides obtenus, ne serait-ce que par l'obtention de résultats en TPR différents, la présence de petits cristallites peut tout de même être envisagée.

Pour les solides $\text{CeNi}_x\text{M}_{0,5}\text{O}_y$ (c), le rapport H_{tot}/Ni est supérieur à 2, comme cela a déjà été observé précédemment, en accord avec une insertion d'hydrogène dans la phase cérique et une réduction possible d'autres cations que ceux Ni^{2+} grâce à un système redox. L'hydrogène consommé dans ces cas est supérieur à celui nécessaire à la réduction du nickel. Un rapport H_{tot}/Ni de 2 est bien obtenu sur le solide NiO (c), ce rapport est celui attendu et correspondant à la consommation de l'hydrogène nécessaire à la réduction du nickel.

Tableau 22: Résultats TPR obtenus pour les oxydes calcinés

Echantillon	Ni/Mt	H ₂ consommé (mL/g)	H ₂ consommé (mmol/g)	pic	Intervalle de température de consommation de H ₂	H _{tot} /Ni
CeNi ₁ Al _{0,5} O _y (c) II	0,41	108	4,7	275-479-664-940	188-700	2,7
CeNi ₁ O _y (c) II	0,5	108	4,7	228-270-383	197-450	2,3
NiO (c)	1	312	13,6	383	285-434	2
CeNi ₁ Zr _{0,45} O _y (c) II	0,41	92	4	250-301-392	178-480	2,5

5 Conclusion

L'ensemble des résultats obtenu par TPR pour les solides montre que la consommation d'hydrogène dépend de façon linéaire de la quantité de nickel présent dans les solides qu'ils soient séchés ou calcinés. Ainsi, c'est majoritairement la réduction des espèces Ni qui est visualisée. Toutefois, pour certains solides, en majorité les oxydes mixtes (calcinés), la quantité d'hydrogène consommé est supérieure à celle nécessaire à la réduction de NiO. Le phénomène observé peut être attribué à la réduction d'autres cations grâce à l'existence du système rédox et à l'insertion d'hydrogène dans les solides. Ce phénomène redox a été explicité précédemment, mais il peut être rappelé que la réduction des cations Ni²⁺ en interaction forte avec des cations de nature différente facilite la réduction de ceux-ci (Ce⁴⁺, Zr⁴⁺), tout en provoquant la réoxydation des espèces Ni.

On observe, pour les précurseurs, deux pics marqués de consommation d'hydrogène, le premier pic, aux environs de 280°C, a été attribué à la présence d'espèces nickel en solution solide (cérine ou cérine zirconie), et le deuxième pic de consommation a été attribué à la réduction de NiO (ex Ni(OH)₂) en Ni°. Dans le cas des précurseurs binaires, la proportion d'hydrogène consommé lors de la réduction du nickel contenu dans la solution solide (H₁/Ni) par rapport à l'hydrogène total consommé est maximum pour le solide CeNi_{0,5}O_y(s) I.

Pour les oxydes étudiés, deux pics de consommation d'hydrogène sont également visibles, grâce aux études antérieures et aux constatations faites sur les précurseurs d'oxydes, il a été possible d'associer le premier pic à la réduction du nickel en solution solide.

L'ajout de zirconium déplace peu la température des pics alors que la présence de Al déplace les pics vers les hautes températures.

C Porosité de $CeNi_1O_y$ (s) traité sous H_2

L'influence du traitement sous flux d'hydrogène pur sur la surface du solide a été étudiée sur un échantillon de $CeNi_1O_y$ (s) I pour trois températures de traitement choisies. : 200°C ,300°C et 450°C. Il est à noter que le traitement n'a pas été réalisé in-situ et que les échantillons ont été remis à l'air avant l'analyse de la porosité. Dans cette partie, les évolutions de la forme des isothermes, puis celle de la répartition poreuse seront analysées.

1 Présentation des courbes isothermes et de la répartition poreuse

La Figure 54 à 55 présentent les courbes isothermes d'adsorption et de désorption du solide $CeNi_1O_y$ (s) I traité sous flux d'hydrogène à 200°C ,300°C et 450°C pendant 4 heures. Les isothermes sont de types IV. Pour chaque température de traitement, la forme des isothermes d'adsorption et de désorption montre un caractère mésoporeux du solide et une forme de pore cylindrique.

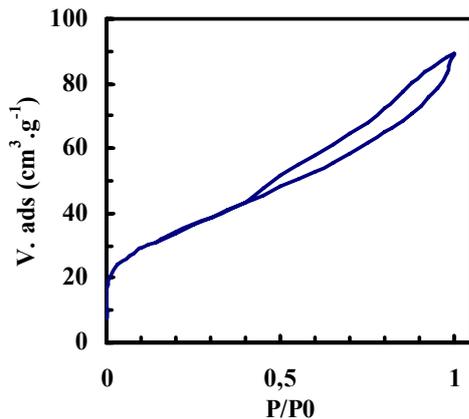


Figure 54: Isothermes d'adsorption et de désorption du $CeNi_1O_y(s)$ I traité sous H_2 à 200°C

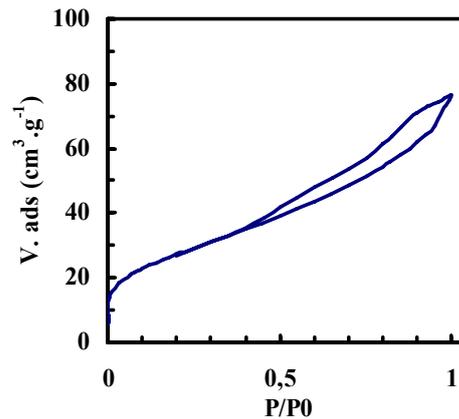


Figure 55: Isothermes d'adsorption et de désorption du $CeNi_1O_y(s)$ I traité sous H_2 à 300°C

La Figure 57 rassemble les isothermes d'adsorption et de désorption du solide $CeNi_1O_y(s)$, traité sous hydrogène à différentes températures de traitement (ligne continue) et non traité, afin de visualiser plus aisément l'influence du traitement. Ainsi, il apparaît, que lors du traitement sous hydrogène, la forme des pores évolue d'une forme « Ink-bottle » à une forme cylindrique.

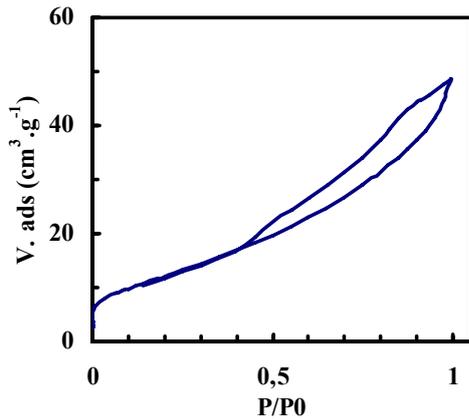


Figure 56: Isothermes d'adsorption et de désorption du $CeNi_1O_y(s)$ traité sous H_2 à $450^\circ C$

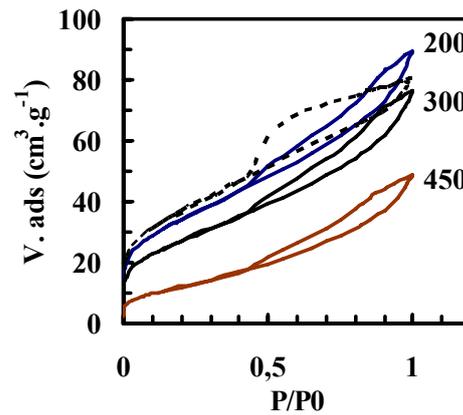


Figure 57: Isothermes d'adsorption et de désorption du $CeNi_1O_y(s)$ traité sous H_2 à $200^\circ C$, $300^\circ C$ et $450^\circ C$ (-) et non traité (--)

Les Figure 58 à 59 présentent le volume adsorbé d'azote en fonction du diamètre des pores (nm) pour le $CeNi_1O_y(s)$ traité à $200^\circ C$, $300^\circ C$ et $450^\circ C$. Contrairement au solide non traité, qui ne présentait qu'un diamètre moyen à 4nm, les solides partiellement réduits présentent 3 diamètres moyens de pores. Les positions exactes de ces diamètres sont reportées dans le Tableau 23.

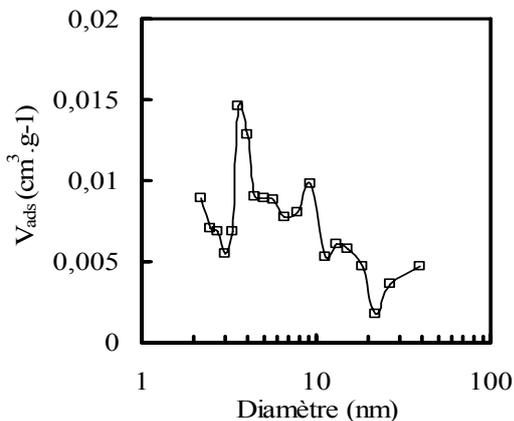


Figure 58: Distribution poreuse de $CeNi_1O_y(s)$ traité sous H_2 à $200^\circ C$

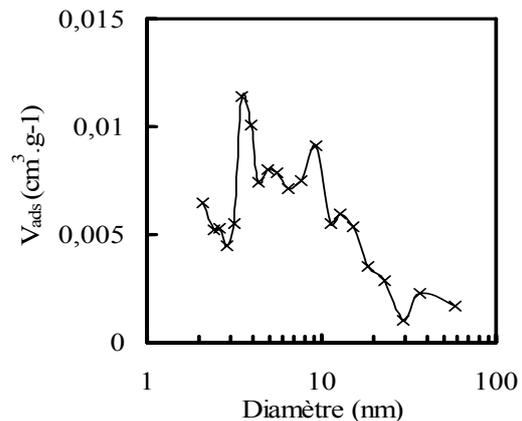


Figure 59: Distribution poreuse de $CeNi_1O_y(s)$ traité sous H_2 à $300^\circ C$

La présence de trois diamètres moyens et l'évolution du caractère « Ink-bottle » au caractère cylindrique des isothermes d'adsorption et de désorption suggèrent qu'il se produit

une détérioration des pores lors du traitement sous hydrogène pour des températures de 200°C à 450°C.

Pourtant, les solides présentent tous un diamètre moyen aux environs de 4 nm et pour la température de traitement de 450°C, ce diamètre diminue. La Figure 61 rassemble les répartitions poreuses pour le $CeNi_1O_Y$ (s) I traité à 200°C, 300°C et 450°C. L'augmentation de la température de traitement sous flux d'hydrogène entraîne la diminution de l'intensité du pic d'adsorption correspondant au diamètre moyen de 4nm, ce diamètre moyen est le seul visible pour le $CeNi_1O_Y$ (s) I. Le traitement sous hydrogène a pour effet de créer 2 diamètres moyens supplémentaires aux environs de 9nm et 12,5nm, donc de créer des pores de diamètres plus grands.

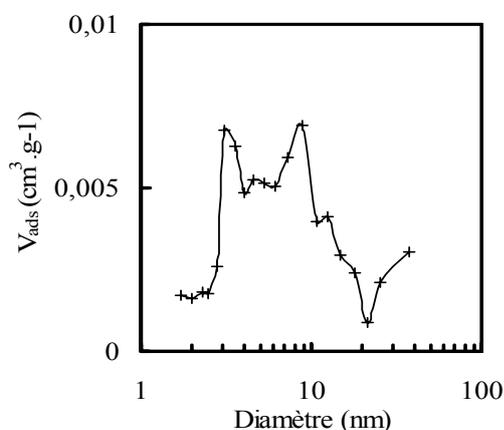


Figure 60: Distribution poreuse de $CeNi_1O_Y$ (s) I traité sous H_2 à 450°C

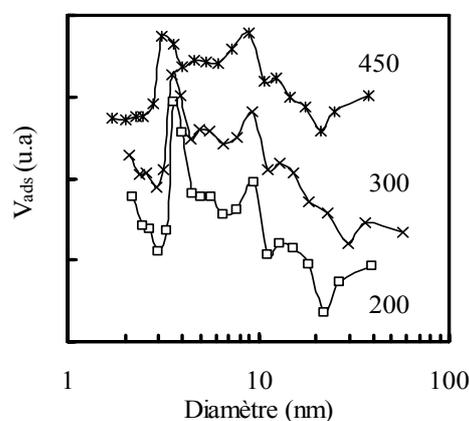


Figure 61: Distribution poreuse de $CeNi_1O_Y$ (s) I traité sous H_2 à 200°C, 300°C et 450°C

2 Bilan porosité

Le Tableau 23 résume l'aire spécifique mesurée, les positions des diamètres moyens pour le solide traité sous H_2 ainsi que pour le solide correspondant séché, le volume total adsorbé, le volume d'azote adsorbé dans les micropores (diamètre ≤ 2 nm) ainsi que la proportion de gaz adsorbé dans les mésopores et micropores.

Il apparaît que le volume poreux total est optimum pour un traitement sous H_2 à $T_T=200^\circ C$. Il est cependant du même ordre de grandeur sur le solide non traité et traité sous H_2

jusqu'à $T_T = 300^\circ\text{C}$. Pour la température de traitement de 450°C , ce volume diminue fortement.

Il a été vu précédemment que le solide est majoritairement mésoporeux. Dans le Tableau 23, ce résultat est conforté par le pourcentage de mésopores par rapport aux micropores. La proportion de mésopores est environ de 60% et celle des micropores de 40% sauf après traitement à 450°C , où la proportion de mésopores augmente à 70%.

Les solides traités sous H_2 présentent 3 diamètres moyens, le premier aux environs de 4 nm, le second aux environs de 9,2 nm et le troisième à 12,9 nm. Les diamètres moyens 1 et 2 diminuent légèrement lorsque la température de réduction augmente.

Tableau 23: Bilan des diamètres poreux (nm), du volume total et de la proportion entre les mésopores et micropores pour les différentes températures de traitement sous H_2 .

Echantillon *	A.S. ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Diamètre 1 (nm)	Diamètre 2 (nm)	Diamètre 3 (nm)	$V_{\text{poreux total}}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{micro} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	% Micro	% Méso
CeNi_1O_y (s) I	119	4			0,12	0,050	42,4	57,6
CeNi_1O_y 200 T_T I	123	3,6	9,4	12,9	0,13	0,046	38,4	61,6
CeNi_1O_y 300 T_T I	99	3,5	9,3	12,9	0,11	0,036	36,4	63,6
CeNi_1O_y 450 T_T I	45	3,1	8,9	12,5	0,07	0,015	28,6	71,4

* lot différent du solide présenté Tableau 6 et 7

Le volume contenu dans les mésopores évolue de la même manière que le volume poreux total, c'est donc le volume poreux des micropores qui est reporté dans le tableau 27. Celui-ci diminue avec la température de traitement sous H_2 , comme l'aire spécifique du CeNi_1O_y (s) I traité à des températures supérieures à 200°C . Ces résultats ont été reportés sous forme de figures. La Figure 62 montre l'évolution de l'aire spécifique en fonction de la température de traitement. L'aire spécifique diminue lorsque le solide est traité à une température supérieure à 200°C . A titre de comparaison, sur la Figure 62, le point 0 correspond au solide non traité sous hydrogène. La Figure 63 montre l'évolution du volume des micropores du CeNi_1O_y I en fonction de la température de traitement. Plus la température de traitement est élevée, plus le volume des micropores diminue. Le volume maximum est obtenu pour le CeNi_1O_y I non traité. Le traitement sous flux d'hydrogène a pour effet de diminuer la proportion de micropores présents dans le solide. Toutefois cette diminution est

faible pour les températures de traitement de 200°C et 300°C, mais très marquée pour la température de traitement de 450°C.

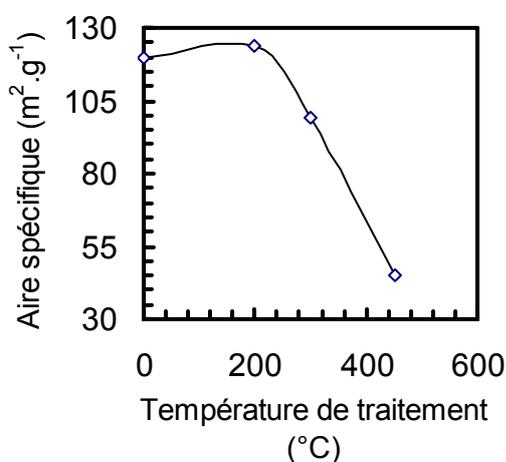


Figure 62: Evolution de l'aire spécifique du $CeNi_1O_Y$ (s) I en fonction de la température de traitement sous H_2 .

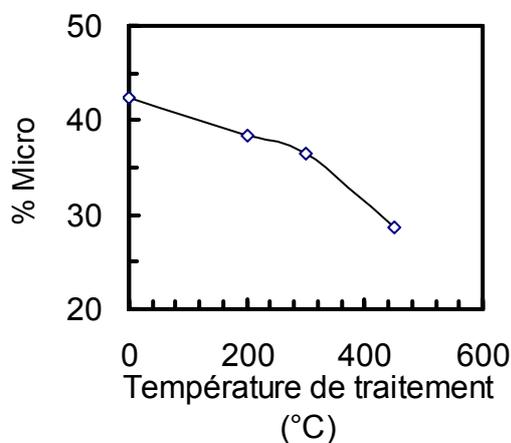


Figure 63: Evolution de la proportion de micropore du $CeNi_1O_Y$ (s) I en fonction de la température de traitement sous H_2 .

D Discussion

L'évolution du solide lors du traitement sous hydrogène a été étudiée par thermogravimétrie sous flux d'hydrogène et par réduction thermo-programmée. Ces deux méthodes ont permis de montrer plusieurs points:

- La perte de masse et la consommation d'hydrogène sont proportionnelles à la teneur en nickel du solide étudié. Dans le cas des précurseurs, la perte de masse correspond à la réduction de $Ni(OH)_2$ et dans le cas des composés calcinés, celle-ci correspond à la réduction de NiO .
- La présence de cérium permet de diminuer la température de début de perte de masse ainsi que de consommation d'hydrogène, en accord avec l'interaction forte existante entre les cations nickel et les autres cations, et le système rédox mis en évidence dans les études précédentes.[138]

- La présence de plusieurs pics de consommation d'hydrogène ainsi que de plusieurs ruptures de pentes lors de la perte de masse est attribuée à la réduction du nickel dans différents environnements. Cette étude a permis d'attribuer le premier pic à la réduction du nickel contenu dans la solution solide (cérine ou cérine zircon)

Tous ces éléments permettent de supposer la coexistence de nickel dans différents environnements des petites particules de NiO, de grosses particules de NiO et du nickel contenu dans la solution-solide et une forte interaction entre le cérium et le nickel. Ceux-ci sont réduits à des températures comprises entre 200°C et 400°C (solution solide) entraînant grâce au système rédox la réduction des autres cations présents dans cette solution.

L'influence du traitement sous flux d'hydrogène sur la structure poreuse a aussi été étudiée. Le solide reste majoritairement mésoporeux. La proportion de mésopores est d'environ 60% et celle des micropores de 40% sauf après traitement à 450°C, où la proportion de mésopores augmente à 70%. Les solides traités sous H₂ présentent 3 diamètres moyens, le premier aux environs de 4 nm, le second aux environs de 9,2 nm et le troisième à 12,9 nm. Les diamètres moyens diminuent légèrement lorsque la température de réduction augmente. Il est important de remarquer que le diamètre moyen à 4 nm est préservé. De plus, pour une température de traitement de 200°C, l'aire spécifique et le volume poreux total sont optimums, et légèrement plus grands que sans traitement.

Chapitre 3 : Réservoir d'hydrogène

L'hydrogène est un vecteur d'énergie très prometteur même si son mode de stockage reste problématique. Les conditions requises pour la commercialisation de tels procédés sont draconiennes et nécessitent une capacité de stockage de 6,5% massique ainsi qu'un temps de stockage et déstockage rapide pour un prix raisonnable. Dans ces conditions, la voie du stockage solide reste une voie prometteuse.

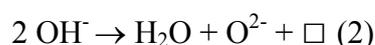
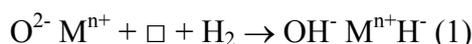
Les oxydes mixtes à base de cérium-nickel semblent être de bons candidats pour satisfaire les conditions de stockage massique imposées par le DOE. En effet, le stockage volumique de ces solides est équivalent au stockage volumique de l'alliage correspondant. Mais la cinétique d'adsorption et de désorption directe de l'hydrogène n'a pas été étudiée.

Par ailleurs, il a été vu dans la littérature que l'ajout d'aluminium et de zirconium modifie la cinétique de l'hydrogénation pour les composés intermétalliques, ils peuvent donc jouer un rôle sur les résultats obtenus.

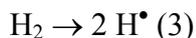
Les oxydes mixtes calcinés ont été largement étudiés au laboratoire pour leurs propriétés hydrogénantes et leurs capacités à stocker l'hydrogène. Un dosage chimique a été mis au point au laboratoire faisant intervenir l'hydrogénation de l'isoprène en absence d'hydrogène gazeux et il est décrit en annexe. Ce dosage permet de quantifier l'hydrogène réactif et extractible stocké dans le solide après un traitement sous hydrogène de 12 heures [141-146]. Les étapes suivantes ont été appliquées :

- 1) le traitement du solide sous flux d'hydrogène à une température de traitement T_T
- 2) la consommation de l'hydrogène à 150°C dans un mélange gazeux hélium+isoprène ($P_{\text{isoprène}}=6$ torr)

Il a été proposé que le traitement thermique par l'hydrogène a pour effet de créer des lacunes anioniques par une perte d'eau, et d'insérer de l'hydrogène sous forme d'hydrure par rupture hétérolytique de H_2 (équation 1):



L'insertion d'hydrogène par rupture homolytique a aussi été envisagée pour des solides à teneur en nickel élevée [149] (équation2).



Pendant la deuxième étape, l'hydrogène stocké dans le solide est extrait grâce à l'isoprène. La quantité d'hydrogène est calculée grâce à l'activité catalytique du solide.

Dans la présente étude, l'adsorption et la désorption direct de l'hydrogène par les oxydes mixtes ont été tout d'abord étudiées et font l'objet de la première partie de ce chapitre. Un montage a été mis au point avec une analyse par spectrométrie de masse et par chromatographie phase gazeuse dans certain cas.

La deuxième partie de ce chapitre présente les résultats de dosage chimique de l'hydrogène obtenus pour les solides mixtes séchés et calcinés. Les différents paramètres étudiés sont l'influence de la quantité de nickel, de la température de pré-traitement, de la calcination, de l'ajout d'aluminium et de l'ajout de zirconium sur le stockage de l'hydrogène.

A Adsorption et désorption d'hydrogène

1) Montage et principe

La consommation d'hydrogène des solides CeNi_1O_y (c) II, $\text{CeNi}_1\text{Al}_{0.5}\text{O}_y$ (s) I, $\text{CeNi}_1\text{Al}_{0.5}\text{O}_y$ (c) II et $\text{CeNi}_1\text{Zr}_{0.45}\text{O}_y$ (c) II a été suivie par un spectromètre de masse OMNISTAR 301. La Figure 64 présente le montage mis en place pour étudier l'adsorption de l'hydrogène par les oxydes mixtes. Le solide (100mg) est placé dans un flux d'hydrogène pur à 50°C dans le réacteur (4) qui est un réacteur en verre muni d'un verre fritté. Le circuit total est purgé dans un premier temps de toute trace d'eau et d'air en utilisant les robinet 2 et 2' pour isoler le réacteur. Dans un second temps les robinets 3 et 3' sont fermés et les robinets 2 et 2' sont ouverts pour purger le réacteur. La montée en température est de 18°C.min⁻¹ et la température de traitement de 200°C ou 300°C est réalisée par le four (1). Le gaz est analysé en continu par spectrométrie de masse. Pour éviter une accumulation d'eau dans le circuit, un manchon chauffant (T=110°C) est placé en fin de circuit.

Dans la première partie de ce paragraphe, l'évolution qualitative de l'adsorption d'hydrogène lors de la montée en température ainsi que pendant la stabilisation sera étudiée. Simultanément à l'adsorption de l'hydrogène, un dégagement d'eau et de CO₂ est observé. Afin de présenter les différents signaux correspondant à H₂, H₂O et CO₂ sur la même figure,

le signal de H₂ est présenté suivant une échelle linéaire, par contre les signaux de H₂O et de CO₂, qui sont beaucoup plus faibles, sont présentés sur le même axe mais suivant une échelle logarithmique. Le 2nd axe des ordonnées correspond à la température de traitement. L'axe des abscisses correspond à la durée de l'expérience. Le temps 0 correspond au début de la montée en température et le solide est sous flux d'hydrogène pur (2L.h⁻¹). Sur l'axe des abscisses, le temps reporté en valeurs négatives correspond au temps durant lequel la température est stable à 50°C, avant le démarrage de l'expérience en montée en température. De 0 min à 18 min la température augmente jusqu'à 200°C ou 300°C puis la température est maintenue en fonction du temps.

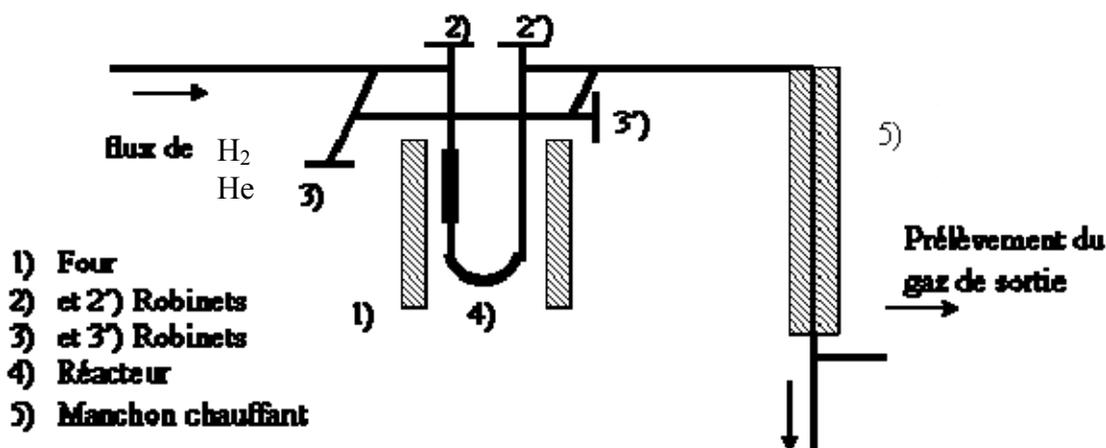


Figure 64: Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la mesure de l'adsorption et la désorption d'hydrogène

Afin d'étudier la désorption directe de H₂ du solide, une fois le réacteur isolé, le circuit est purgé sous flux d'hélium et la température est ramenée à 50°C. Le réacteur est purgé par un gaz inerte (hélium). Il est considéré que le circuit et le réacteur sont purgés quand l'intensité du signal de H₂ mesurée par le spectromètre de masse est très faible (de l'ordre de 10⁻¹²A). Ensuite la température est augmentée jusqu'à 450°C puis maintenue à cette valeur, l'analyse est alors effectuée en fonction du temps. L'expérience prend fin lorsque les signaux correspondant à H₂ et H₂O sont stabilisés à leur niveau initial.

L'évaluation de la quantité d'hydrogène adsorbé et désorbé est effectuée après l'étalonnage du signal. Ceci est décrit en annexe.

A.1 Adsorption de l'hydrogène

1 Oxyde mixte binaire

a) CeNi_1O_y calciné

La Figure 65 présente l'adsorption d'hydrogène ainsi que la désorption d'eau lors du traitement du solide CeNi_1O_y (c) sous flux d'hydrogène pour une température de traitement de 300°C .

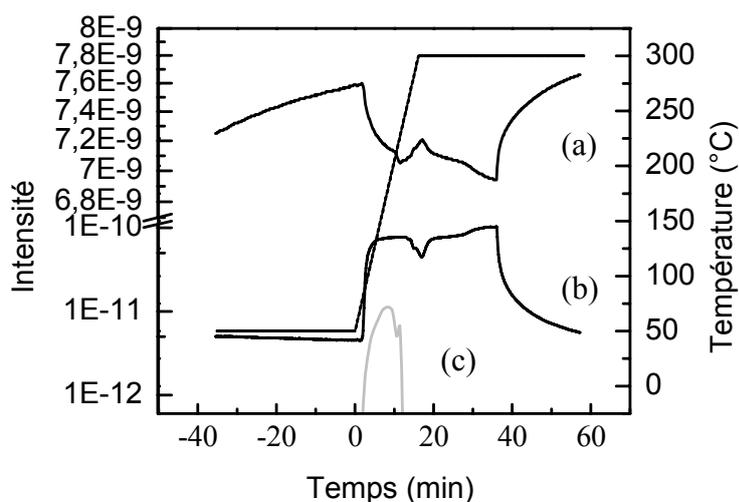


Figure 65: Adsorption de l'hydrogène (a) et désorption d'eau (b) et de CO_2 , (c) du CeNi_1O_y (c) II lors d'un traitement sous H_2 pour une température de 300°C (--)

L'observation du signal de l'hydrogène montre que l'adsorption de l'hydrogène débute vers 90°C et qu'elle augmente avec la température. Après avoir atteint la température de 300°C , une adsorption d'hydrogène est encore observée pendant 20 min, puis celle-ci décroît rapidement jusqu'à ce que le signal retrouve son niveau initial. La durée totale de l'adsorption est de 49 min (et de 35 min sans prendre en compte la décroissance qui suit l'optimum d'adsorption).

Simultanément à l'adsorption, une désorption d'eau est observée, mais de manière très faible au vu des ordres de grandeurs des signaux (échelle différente pour l'axe y). Une certaine quantité d' H_2 peut être utilisée lors de l'élimination de ces composés mais ne peut pas rendre compte de la totalité de l'hydrogène adsorbé. Il est important de noter qu'un

dégagement de CO₂ est aussi détecté lors de la montée en température, ce dernier est généralement observé sur des solides ayant été exposés à l'air.

Lors de la montée en température un optimum d'adsorption d'hydrogène est visible pour T=225°C. Cette température correspond à un pic de désorption pour H₂O et CO₂. L'expérience de TPR, correspond quant à elle aussi à l'adsorption d'hydrogène et la température de début d'adsorption a été mesurée à 228°C. Ici le début d'adsorption est vu à 90°C mais un optimum est observé à 225°C.

Une faible perte de masse (H₂O) est observée en ATG dès que le solide subit un traitement thermique, celle-ci a été attribuée à de l'eau physisorbé. Par spectrométrie de masse une élimination d'eau est bien observée dès la montée en température (90°C). Lors de l'expérience d'ATG sur ce même solide, la température de début de perte de masse, dans la zone de réduction de NiO, a été mesurée à 315°C. Ici, la montée en température est arrêtée et maintenue à 300°C, donc en dessous de la température de réduction des espèces nickel. Cependant, de l'eau continue à être éliminée.

Rappelons aussi que des résultats différents peuvent être obtenus du fait que les conditions opératoires de ces expériences sont différentes (masse, composition du gaz, vitesse de montée en température, solide préalablement dégazé sous argon pendant 1h à 200°C).

2 Oxyde mixte ternaire

a) CeNi₁Al_{0,5}O_y séché

La Figure 66 présente les signaux correspondant à H₂ (a), H₂O (b) et CO₂ (c) lors du traitement à une température de 300°C sous flux d'hydrogène pur pour le solide CeNi₁Al_{0,5}O_y (s) I.

L'adsorption d'H₂ apparaît à partir de T=117°C lors de la montée en température (jusqu'à 300°C). Une augmentation de l'adsorption d'hydrogène est visualisée jusqu'à 300°C, puis celle-ci se stabilise pendant 35 min. Un léger maximum d'adsorption est visible lors de la stabilisation à 300°C après 18 min, mais ce phénomène peut être lié à la stabilisation de la température du four. L'adsorption totale d'hydrogène est considérée comme durant 48 min, mais de toute évidence un phénomène avec une cinétique lente se poursuit, et celui-ci est difficilement quantifiable. Par TPR la température de début d'adsorption a été mesurée à 300°C mais selon un mode opératoire différent.

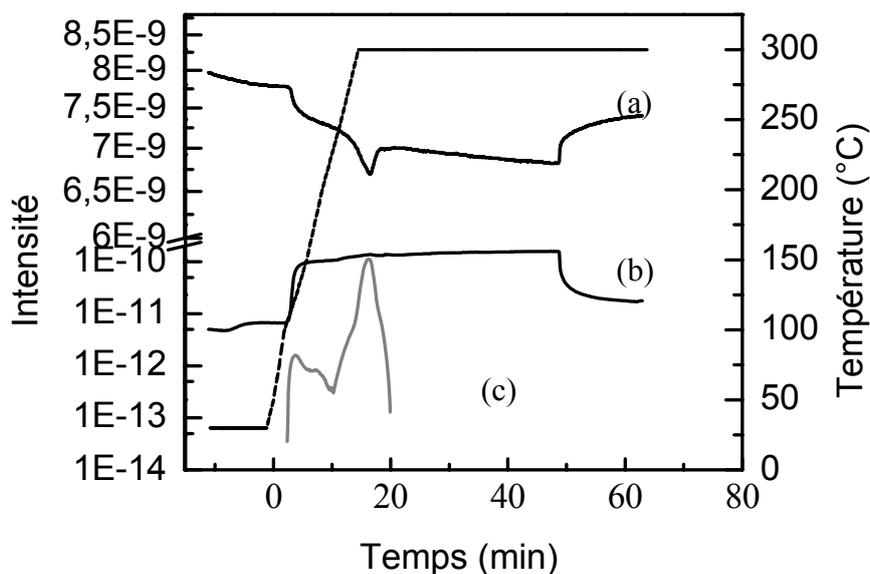


Figure 66: Adsorption de l'hydrogène (a) et désorption d'eau (b) et de CO₂ (c) du CeNi₁Al_{0.5}O_y (s) I lors d'un traitement sous H₂ pour une température de 300°C (--)

Tout comme sur le solide analysé précédemment, un dégagement d'eau est détectable pendant toute la durée de l'adsorption de l'hydrogène. Aucun optimum n'est visible pour la désorption d'eau. Par ATG, une perte de masse a été observée dès la montée en température, avec une rupture de pente à 175°C liée à la réduction de nickel. Le signal attribué au CO₂ est visible pendant la montée en température mais il décroît rapidement. Un optimum est visible à 18 min, il correspond exactement au maximum d'adsorption de l'hydrogène.

b) CeNi₁Al_{0.5}O_y calciné

La Figure 67 rassemble les signaux attribués aux produits (H₂ (a), H₂O (b) et CO₂ (c)) obtenus lors du traitement sous flux d'hydrogène du solide CeNi₁Al_{0.5}O_y (c) II à une température de traitement de 300°C.

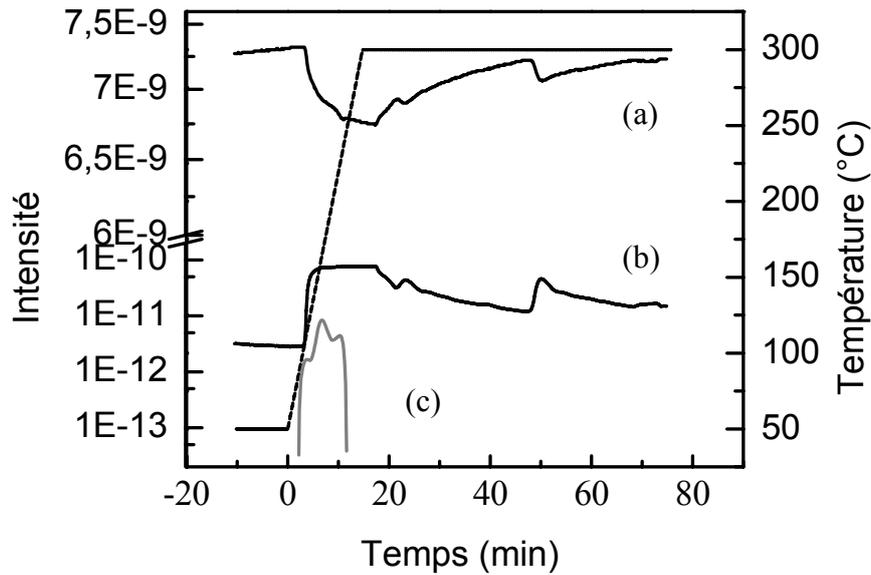


Figure 67: Adsorption de l'hydrogène (a) et désorption d'eau (b) et de CO₂ (c) du CeNi₁Al_{0,5}O_y (c) II lors d'un traitement sous H₂ pour une température de 300°C (--)

L'hydrogène est majoritairement adsorbé lors de la montée en température, contrairement au solide séché où l'adsorption d'hydrogène continue pendant la stabilisation en température. L'adsorption d'hydrogène décroît globalement après la stabilisation de la température avec une légère ré-adsorption vers la 50^{ème} minute peut être due à une instabilité de la température. Le début de l'adsorption d'hydrogène est observé à 94°C et la durée totale de l'adsorption est de 70 minutes. L'expérience de TPR sur ce solide, quant à elle, a montré que la température de début de consommation d'H₂ est de 188°C.

La désorption d'eau s'effectue de manière parallèle à l'adsorption de l'hydrogène. Pendant la montée en température, une désorption de CO₂ est aussi visible en très faible quantité avec un optimum de désorption pour T=150°C. L'expérience d'ATG sur ce même solide, avait déjà montré une perte de masse dès la montée en température avec une rupture de pente à 339°C liée à la réduction du nickel. Ici, la température appliquée est inférieure (300°C), et clairement la désorption d'eau est visualisée.

c) CeNi₁Zr_{0,45}O_y calciné

La Figure 68 présente l'adsorption d'hydrogène observée lors de la montée en température et la stabilisation à 300°C, ainsi que la désorption d'eau et de CO₂.

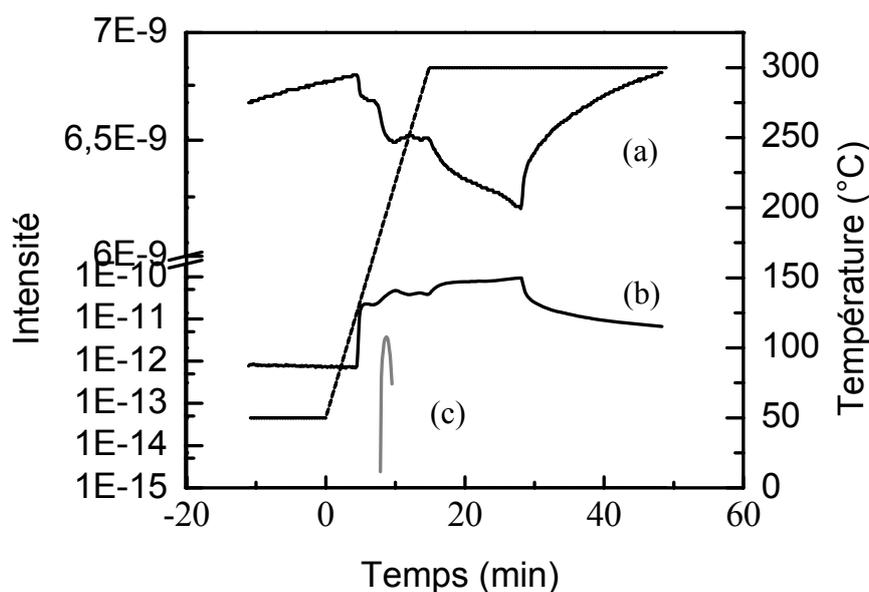


Figure 68: Adsorption de l'hydrogène (a) et désorption d'eau (b) et de CO₂ (c) du CeNi₁Zr_{0,5}O_y (c) II lors d'un traitement sous H₂ pour une température de 300°C (--)

L'adsorption d'hydrogène débute pour une température de 130°C, augmente jusqu'à 200°C puis se stabilise jusqu'à la fin de la montée en température. Lorsque celle-ci est stabilisée, la quantité d'hydrogène augmente à nouveau pendant 17 min avant de décroître. La durée totale de l'adsorption est de 50 minutes. Par TPR, la température de début de consommation d'H₂ a été mesurée à 178°C.

Le début de désorption d'eau est obtenu pour une température de 137°C et la durée totale de désorption est de 30 minutes. La quantité d'eau désorbée atteint rapidement un palier. Une brève désorption de CO₂ est visible lors de la montée en température. L'expérience d'ATG sur ce même solide, avait déjà montré une perte de masse dès la montée en température avec une rupture de pente à 332°C liée à la réduction des espèces nickel.

3 Résultats

Les résultats concernant l'adsorption de l'hydrogène sont reportés dans le Tableau 24. La méthode de calcul est décrite en annexe. La température de début d'adsorption de l'hydrogène est notée T_{ads}H₂ et la température de début de désorption d'eau est notée T_{dés}H₂O.

Tableau 24: Evaluation de n_{H_2} , température d'adsorption de l'hydrogène, désorption de l'eau et temps de réaction par spectrométrie de masse

Solide	$T_{\text{ads}} H_2$ (°C)	$T_{\text{dés}} H_2O$ (°C)	Durée totale cons. H_2 (min)	n_{H_2} (mmol.g ⁻¹)	H % _{mass} ^b
CeNi ₁ O _y (c) II	94	90	49	40	4
CeNi ₁ Al _{0,5} O _y (s) I ^a	114-117	112-118	47-48	46-65	4,6-6,5
CeNi ₁ Al _{0,5} O _y (c) II	94	90	42	30	3,0
CeNi ₁ Zr _{0,5} O _y (c) II ^a	130-137	120-135	35-40	22	2,2

^a Expérience effectuée deux fois.

^b % massique calculé sans correction de perte de masse

Les solides CeNi₁Al_{0,5}O_y (s) I et CeNi₁Zr_{0,5}O_y (c) II ont été testés deux fois, l'écart de température de début d'adsorption d'H₂ est au maximum de 7°C et de début de désorption d'H₂O de 15°C. Dans tous les cas l'adsorption de l'hydrogène est accompagnée d'un dégagement d'eau. Comme reporté précédemment, le tableau montre que l'adsorption d'hydrogène correspond à la désorption d'eau, ce qui est en accord avec les équations 1 et 2 (introduction du chapitre). Dans le cas du solide CeNi₁Al_{0,5}O_y la calcination semble diminuer la température de début d'adsorption d'environ 20°C. Par contre, la présence de zirconium semble retarder l'adsorption de l'hydrogène d'environ 40°C par rapport à l'oxyde binaire calciné et l'oxyde ternaire contenant de l'aluminium. Ce n'est pas ce phénomène qui avait été observé par TPR.

La durée totale de l'adsorption est légèrement plus grande pour l'oxyde mixte binaire d'environ 50 minutes, et la durée minimum a été observée pour l'oxyde mixte ternaire contenant du zirconium. Elle reste cependant du même ordre de grandeur pour les solides étudiés. La quantité d'hydrogène adsorbé est maximale pour le solide CeNi₁Al_{0,5}O_y I séché (65 mmol.g⁻¹ et 46 mmol.g⁻¹). Cette expérience ayant été faite deux fois, les valeurs obtenues montrent la grande incertitude sur le résultat, et c'est plutôt un ordre de grandeur qui doit être retenu. Le résultat le plus faible est obtenu sur le solide CeNi₁Zr_{0,5}O_y (c) II.

A.2 Thermo-désorption de l'hydrogène

1 Présentation des expériences

L'étude de la thermo-désorption d'H₂ a été effectuée grâce au montage présenté précédemment. Chaque solide est préalablement traité sous flux d'hydrogène (pur) puis le

circuit est purgé sous hélium. L'analyse est réalisée lorsque le circuit est totalement purgé. La programmation en température est effectuée de la température ambiante jusqu'à 450°C puis celle-ci est stabilisée à 450°C.

La désorption de l'hydrogène, est étudiée sur un solide traité sous flux d'hydrogène (2L/h) à 200°C ou 300°C avec une durée de traitement de 10 heures ou environ 1h. Le Tableau 25 présente les conditions de traitement et les solides étudiés. L'analyse des gaz de sortie a été suivie par spectrométrie de masse (SM) et dans certains cas par chromatographie en phase gazeuse (CPG) comme précisé. A titre d'exemple quelques évolutions de désorption sont présentées sur un choix de solides.

La Figure 69 présente la désorption d'hydrogène obtenue par spectrométrie de masse sur le solide $CeNi_1Zr_{0.5}O_y(s)$, (63 mg) prétraité sous H_2 à $T_T = 200^\circ C$. La désorption de l'hydrogène commence vers 100°C et s'arrête vers 400°C (avant l'arrêt de la montée en température). La température où la désorption est la plus importante est 350°C.

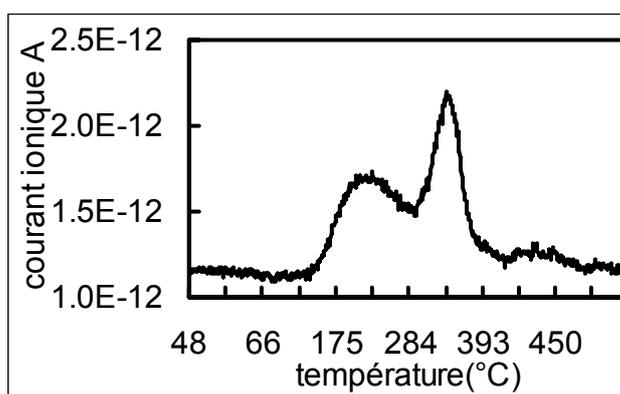


Figure 69: courbe obtenue par spectrométrie de masse sur le solide $CeNi_1Zr_{0.5}O_y(s)$, de masse 63 mg prétraité sous H_2 à $T_T=200^\circ C$

Pour $T_T=300^\circ C$ et un temps de traitement de 10h, l'analyse de l'hydrogène est faite par spectrométrie de masse et par chromatographie en phase gazeuse. Les courbes d'étalonnages sont déterminées après chaque expérience. Il y a une bonne concordance entre les deux méthodes d'analyse, pourtant la chromatographie en phase gazeuse ne permet pas de suivre l'évolution de la désorption en continu. La Figure 70 et la Figure 71 présentent les résultats obtenus sur le solide $CeNi_1Zr_{0.5}O_y(s)$,

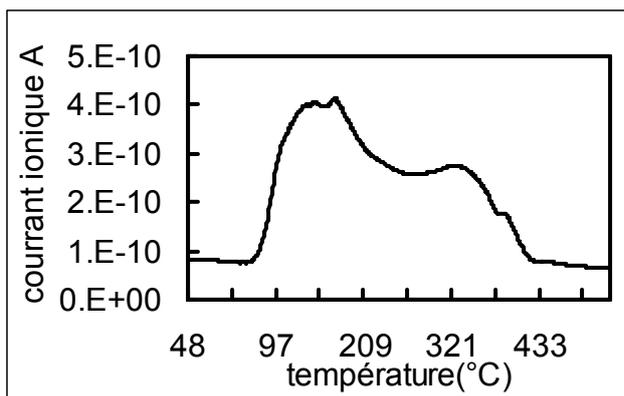


Figure 70: Signal obtenue par SM sur le solide $CeNi_1Zr_{0,5}O_y$ (s), avec une masse de 100 mg à $T_T=300^\circ C$

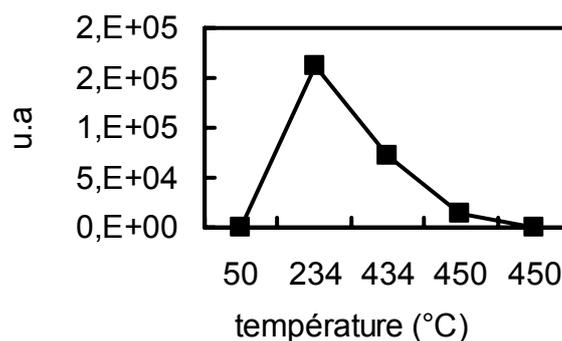


Figure 71: Signal obtenue par CG sur le solide $CeNi_1Zr_{0,5}O_y$ (s), avec une masse de 100 mg à $T_T=300^\circ C$

La Figure 72 présente le signal obtenu dans le cas du solide $CeNi_1Al_{0,5}O_y$ (s) I traité à $300^\circ C$ pendant 48 min. La température de début de désorption d'hydrogène est de $95^\circ C$ et la température de fin de désorption est de $413^\circ C$; la durée de désorption d'hydrogène est d'environ 20 min et la désorption est terminée avant la fin de la montée en température. La température de début de désorption d'eau est de $382^\circ C$ et cette désorption dure environ 20min pendant le palier à $450^\circ C$.

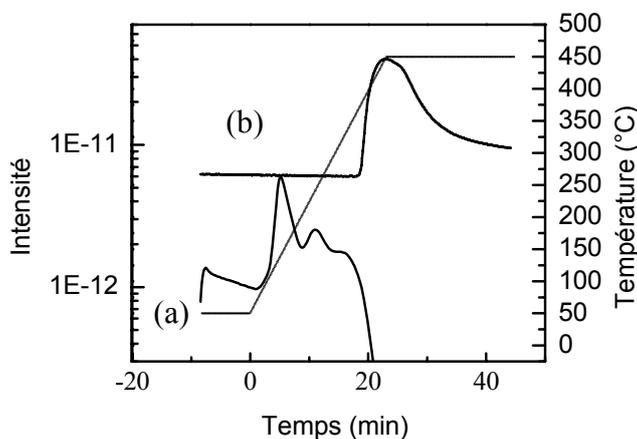


Figure 72 : Désorption de l'hydrogène (a) et de l'eau (b) du $CeNi_1Al_{0,5}O_y$ (s) I lors d'un traitement sous H_2 pour $T_T= 300^\circ C$ (--)

2 Analyse de la désorption d'hydrogène

Le Tableau 25 présente les résultats obtenus sur les différents solides étudiés en thermo-désorption de l'hydrogène (calculé suivant la méthode décrite en annexe). Il apparaît que des conclusions peuvent être tirées indépendamment du solide. Pour une température de pré-traitement de 200°C, la quantité d'hydrogène mesurée par SM est de l'ordre de 0,01%_{massique} (0,06 mmol/g) à 0,02 %_{massique}. Pour une température de pré-traitement de 300°C la quantité d'hydrogène désorbé est comprise entre 0,06%_{massique}. (0.3 mmol/g) et 0,1%_{massique}. Pour $T_T = 300^\circ\text{C}$ et un traitement de 1h la quantité trouvée (0,03-0,04 %_{massique}) est inférieure à celle issue d'un traitement de 10h, mais supérieure à la valeur obtenue pour un traitement $T_T = 200^\circ\text{C}$.

Les quantités mesurées par chromatographie en phase gaz (CPG) sont compatibles avec celles mesurées par spectrométrie de masse (SM). L'erreur a été évaluée à 0,01%_{mass SM} et 0,03 %_{mass GC}

Tableau 25: Etude de la désorption de l'hydrogène et de l'eau (SM). Quantité d' H_2 désorbé (SM et CPG) et adsorbé pour comparaison.

Conditions expérimentales	Solide	Nbr d'exp	début H_2 ($^\circ\text{C}$)	Fin H_2 ($^\circ\text{C}$)	début H_2O ($^\circ\text{C}$)	fin H_2O ($^\circ\text{C}$)	H_2 dés- % _{mass SM} *	% _{mass GC} *	H_{2ads} % _{mas} ^a
m=60mg $T_T=200^\circ\text{C}$ $T_{traitement}=10h$	CeNi ₁ Zr _{0,5} O _Y (s)	4	80-92	380-437	80-85	450	0,01-0,02		
m=100mg $T_T=300^\circ\text{C}$ $T_{traitement}=10h$	CeNi ₁ Zr _{0,5} O _Y (s)	8	62-76	381-450	134-181	450	0,06-0,1	0,08-0,1	
	CeNi ₃ Al _{0,5} O _Y I (s)	1	69	407	330	450	0,08		
	CeNi ₁ Al _{0,5} O _Y I (s)	1	76	381	181	450	0,06	0,1	
m=100mg $T_T=300^\circ\text{C}$ $T_{traitement}<1h$	CeNi ₁ Al _{0,5} O _Y (s) I	2	74-95	413-450	120-382	450	0,03-0,04		4,6-6,5
	CeNi ₁ O _Y (c) I	1	109	450	450	450	0,04		4,0
	CeNi ₁ Zr _{0,5} O _Y (c) II	2	85-109	450	447-450	450	0,03-0,04		2,2
	CeNi ₁ Al _{0,5} O _Y (c) II	1	80	428	387	450	0,05		3,0

^a. % massique calculé sans correction de perte de masse

Ce tableau montre que la désorption d'hydrogène moléculaire est visible pour des températures basses (inférieures à 100°C ou légèrement supérieures) et s'arrête quand la température est stabilisée à 450°C (on arrête de chauffer à 450°C). La température de début de désorption pour l'eau est très variable d'une expérience à l'autre, mais les difficultés pour analyser l'eau sont bien connues.

Les résultats d'adsorption d'hydrogène (% massique) qui ont été reportés précédemment ont été ajoutés dans ce tableau à titre de comparaison. Les temps de traitement, de ces expériences, sous flux d'hydrogène, sont reportés dans le Tableau 24. Il ressort de cette comparaison qu'une très faible proportion d'H₂ est désorbé par rapport à celle adsorbée (environ 1%).

Une étude récente reporte sur des composés binaires à base de cérium et nickel à l'état séché une désorption d'H₂ de l'ordre de 0,24% massique en effectuant une montée en température jusqu'à 600°C [159]. Les auteurs ont attribués la désorption de H₂ à la présence de Ni métallique. Les résultats obtenus dans la présente étude restent inférieurs à cette valeur et sont en bon accord car le traitement sous H₂ à basse température sur nos solides, en particulier à 200°C, ne favorise pas l'apparition de cette espèce [135]. Le traitement sous H₂ à 300°C même pendant 1h, augmente vraisemblablement la proportion de Ni⁰, avec pour résultat une augmentation de l'H₂ désorbé, et ceci est encore accentué après un traitement de 10h.

3 Conclusion

La consommation d'hydrogène a été étudiée par spectrométrie de masse et montre que parallèlement à une consommation d'hydrogène un départ d'eau est observée. Ceci est en accord avec la création de lacunes anioniques.

La consommation d'hydrogène est importante lors de la montée en température et se poursuit lors de la stabilisation en température montrant que l'insertion de l'hydrogène se poursuit lors du traitement en fonction du temps à une température donnée. La quantité d'hydrogène consommé pendant ce traitement dépend de la composition du solide. Celle-ci est, pour la plupart des solides, du même ordre de grandeur que celle mesuré sur ces solides par dosage chimique dans des études précédentes est reportée dans la partie bibliographique.

La désorption de l'hydrogène a été suivie par spectrométrie de masse et, dans certains cas, par chromatographie en phase gazeuse. Pour tous les solides, la quantité

d'hydrogène désorbée est de l'ordre de 0,05 %_{masse} pour une température de prétraitement de 300°C et de l'ordre de 0.01 %_{masse} pour $T_T = 200^\circ\text{C}$. Ceci a été attribué à la présence de nickel métallique présent en plus grande quantité pour les solides traités sous H_2 à $T_T = 300^\circ\text{C}$ et montre que pour la désorption directe de l'hydrogène la température de pré-traitement est un facteur important. Dans tout les cas, la désorption de l'hydrogène s'accompagne d'un départ d'eau.

La comparaison entre la quantité d'hydrogène consommé et désorbé montre qu'une petite partie, environ 1% de l'hydrogène consommé, désorbe sous forme H_2 par l'action de la température.

B Dosage chimique de l'hydrogène

Une méthode de dosage chimique de l'hydrogène a été mise au point au laboratoire et largement utilisée pour caractériser des catalyseurs très divers. La plupart de solides à base de cérium-nickel sont calcinés. Les résultats obtenus ont été développés dans le chapitre bibliographique.

1 Principe

La quantité extractible d'hydrogène réactif (noté : H*) contenu dans les oxydes mixtes à base de nickel, a été déterminée par cette méthode de dosage. Dans un premier temps le solide est traité sous flux d'hydrogène pur. Ensuite, le circuit est mis sous flux d'hélium afin de le purger de toute trace d'hydrogène sans qu'il y ait de remise à l'air. Puis l'hydrogénation de l'isoprène (methyl-2 but1.3-diène) est analysée en absence d'hydrogène en phase gaz. L'activité d'hydrogénation décroît en fonction du temps. La décroissance de l'activité d'hydrogénation est mesurée jusqu'à épuisement complet des espèces hydrogène. L'activité d'hydrogénation relative au temps t est définie par l'équation 5 :

$$\text{HYD}_{\text{rel}} = \frac{\text{HYD}_t}{\text{HYD}_0} \quad (5)$$

Le calcul de l'activité prend en compte 4 produits hydrogénés susceptibles d'être formés lors de la réaction :

- l'isobutane → double hydrogénation
- le méthyle-2 but-2-ène (2MB2) → mono hydrogénation et isomérisation
- le méthyl-2 but-1-ène (2MB1) → mono hydrogénation
- le méthyl-3 but-1-ène (3MB1) → mono hydrogénation

La Figure 73 présente l'évolution de l'activité d'hydrogénation relative (HYD_t) obtenue sur le CeNi₁O_y (s) I traité sous flux d'hydrogène à 200°C puis testé à 150°C sous flux d'hélium+isoprène (6 torr). Cette figure est présentée à titre d'exemple de ce qui a été observé lors de toutes les expériences de cette partie.

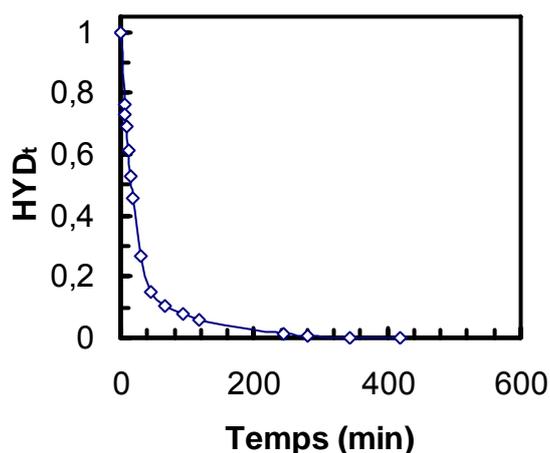


Figure 73: Activité relative lors de l'hydrogénation de l'isoprène pour le CeNi_1O_y (s) I traité sous flux d'hydrogène à 200°C

Sous flux d'hélium, l'hydrogène qui permet d'hydrogéner l'isoprène provient du solide, la Figure 73 montre la diminution de l'activité d'hydrogénation dans ce cas. L'intégration de cette courbe permet de déterminer H^* grâce à l'équation suivante [173]:

$$H^* = d \cdot \text{Intégrale} \cdot (P_{\text{HC}}/P_{\text{T}}) \cdot M_{\text{H}_2}/m_{\text{cata}} \cdot 1/V_{\text{M}}$$

H^* : quantité d'hydrogène extractible ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)

Intégrale : Intégrale de $f(\text{HYD}_t)$ en fonction du temps

d = Débit d'hélium

P_{HC} : Pression partielle de l'isoprène (6 torr)

P_{T} : Pression totale (760 torr)

M_{H_2} : masse molaire de l'hydrogène

M_{cata} : masse de catalyseur

V_{M} : Volume molaire

2 Oxyde simple

Dans des études précédentes, il a été montré que l'oxyde simple de cérium ne présente pas d'activité d'hydrogénation de l'isoprène suivant nos conditions expérimentales.

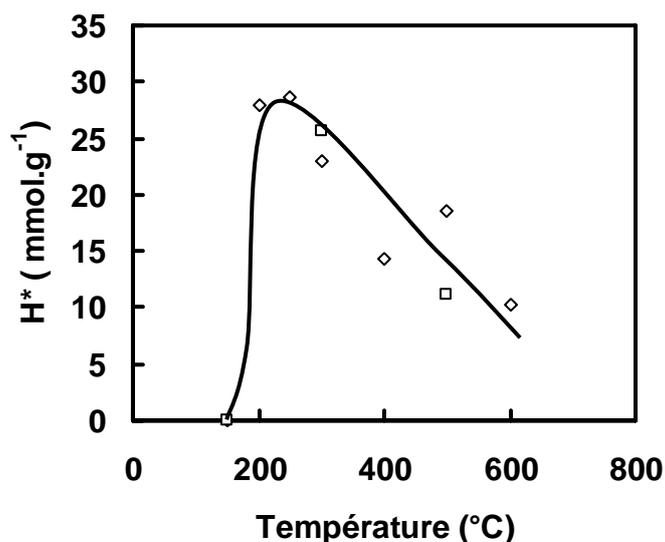


Figure 74 : Quantité d'hydrogène réactif (H^*) extrait par isoprène en fonction de la température de traitement (T_T) pour le NiO (s) (□) et NiO (c) (◇).

La Figure 74 présente les quantités d'hydrogène réactif (H^*) obtenues pour le précurseur de l'oxyde simple de nickel pNiO(s) (hydroxyde de nickel) et pour NiO(c) en fonction de la température de traitement (T_T). L'optimum est obtenu pour une température de pré-traitement de 250°C et est égal à 28,6 mmol.g⁻¹. La quantité d'hydrogène décroît après 250°C jusqu'à 10 mmol.g⁻¹ pour une température de pré-traitement de 600°C. Les solides séchés et calcinés ne présentent pas de différence notable. De toute évidence, la température de pré-traitement sous flux d'hydrogène est un facteur très important pour le stockage de l'hydrogène. L'étape de calcination ne semble pas utile pour le stockage de l'hydrogène.

3 Solides Binaires

a) Influence de la teneur en nickel

Les études précédentes ont mis en évidence le stockage de l'hydrogène pour les oxydes mixtes binaires calcinés. Dans cette partie, une série de solides binaires séchés a été testée pour $0,15 \leq x \leq 5$. Les résultats sont présentés dans le Tableau 26 pour deux températures de pré-traitement $T_T=200^\circ\text{C}$ et 300°C :

Tableau 26: Quantité d'hydrogène (mmol.g⁻¹) mesurées sur des solides CeNi_xO_y (s) ayant subis un traitement sous H_2 à une température T_T

T_T	CeNi _{0,15} O _y (s)	CeNi _{0,5} O _y (s) I	CeNi _{0,7} O _y (s)	CeNi ₁ O _y (s) I	CeNi ₂ O _y (s) I	CeNi ₃ O _y (s) I	CeNi ₅ O _y (s) I
200	12,4	28	27,2	33	23,2	29,5	32,1
300	16,6	27,7	27	35	29,2	29,5	26

La quantité maximale obtenue pour les oxydes binaires séchés est de 35 mmol.g⁻¹ pour le CeNi₁O_y (s) I à une température de pré-traitement de 300°C sous hydrogène pur. Les plus petits réservoirs d'hydrogène sont observés pour les teneurs en nickel faible.

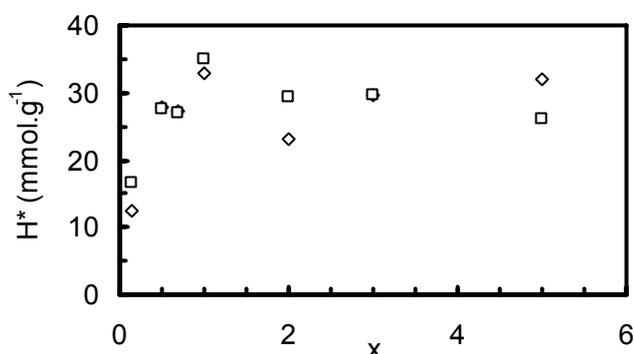


Figure 75: H^* en fonction de la quantité de nickel $x=Ni/Ce$ pour les T_T sous H_2 de 200°C (\diamond) et 300°C (\square)

La Figure 75 montre l'évolution de la quantité d'hydrogène stockée dans les solides binaires séchés en fonction de la teneur en nickel pour les deux températures de pré-traitement. La quantité d'hydrogène stocké dans les solides augmente en fonction de la teneur en nickel pour les teneurs en nickel inférieure à 1, tout comme cela a déjà été observé sur les solides calcinés [141-150]. Pour $x>1$ la quantité d'hydrogène stockée est sensiblement la même.

b) CeNi₁O_y séché

Le CeNi₁O_y (s)I présente les meilleurs résultats obtenus pour la série de solides mixtes binaires. Ce solide a donc été analysé de manière plus approfondie et la courbe complète (en pointillé) de l'évolution du stockage de l'hydrogène en fonction de la température de pré-traitement (T_T) est présentée Figure 76. Pour une meilleure visualisation de l'effet de l'ajout du cérium, la courbe obtenue pour NiO (trait continu) a été ajoutée.

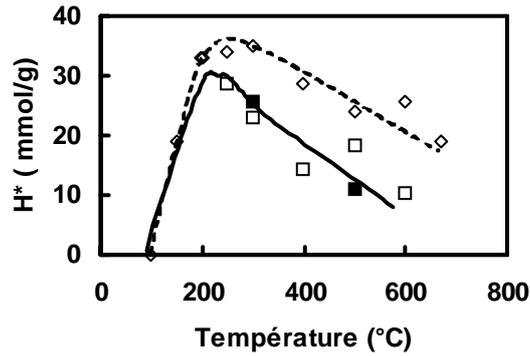


Figure 76: Stockage de l'hydrogène en fonction de T_T pour les solides $CeNi_1O_y(s)$ I (◇) et $NiO(c)$ (□) et $pNiO(s)$ (■)

L'optimum de stockage de l'hydrogène est obtenu pour $T_T=300^\circ C$ et est égal à 35mmol.g^{-1} . La quantité d'hydrogène stocké décroît pour des températures de traitement élevées, jusqu'à 19mmol.g^{-1} pour une température de pré-traitement sous flux d'hydrogène de $670^\circ C$. Cette décroissance est moins marquée que dans le cas de NiO .

Ainsi, l'ajout de cérium augmente légèrement la capacité du solide à stocker l'hydrogène, mais, cela permet surtout de mieux stabiliser la capacité de stockage de l'hydrogène avec l'augmentation de la température de pré-traitement.

c) Influence de la calcination

Le $CeNi_1O_y(s)$ présente les meilleurs résultats obtenus pour la série de solides mixtes binaires. Ce solide a donc été calciné pour observer l'influence de la calcination sur les performances du solide. Les études précédentes menées au laboratoire ont été effectuées sur des solides calcinés. La Figure 77 montre l'évolution de la quantité d'hydrogène mesurée dans le solide $CeNi_1O_y$ séché et calciné en fonction de la température de pré-traitement sous hydrogène pur (T_T).

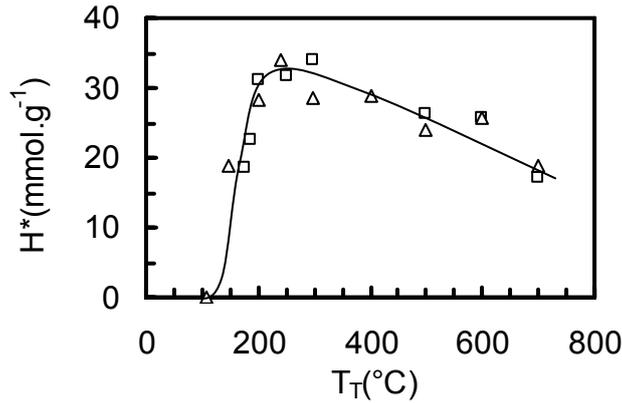


Figure 77: Quantité d'hydrogène stockée dans le $CeNi_1O_y$ (s) I (□) et $CeNi_1O_y$ (c) II (Δ)

La comparaison des résultats montre que les deux courbes sont superposables, ce qui suggère que la calcination n'est pas une étape déterminante pour la création de réservoirs d'hydrogène.

Dans la première partie de ce chapitre, la quantité d'hydrogène consommée lors des expériences d'adsorption a été évaluée à 40 mmol.g^{-1} sur $CeNi_1O_y$ (c) pour $T_T = 300^\circ\text{C}$ (Tableau 24), la quantité d'hydrogène mesurée par dosage chimique utilisant le test catalytique pour une même température de traitement sous hydrogène est de 28 mmol.g^{-1} . Ceci pouvant s'expliquer par le fait que l'hydrogène consommé pendant la réduction est aussi en partie éliminé par la perte d'eau.

4 Les oxydes mixtes ternaires

a) Influence de l'ajout de d'aluminium

Le Tableau 27 présente les résultats obtenus pour les solides mixtes ternaires contenant de l'aluminium, $CeNi_1Al_{0,5}O_y$ (s) I, $CeNi_1Al_{0,5}O_y$ (c) II et $CeNi_3Al_{0,5}O_y$ (s) I pour deux températures de traitement sous hydrogène. Pour les solides mixtes ternaires séchés, le meilleur réservoir d'hydrogène est le $CeNi_1Al_{0,5}O_y$ (s) I pour une température de traitement de 300°C . Cependant pour une température T_T de 300°C les solides séchés et calcinés donnent quasiment le même résultat, comme déjà observé précédemment.

Tableau 27: Quantités d'hydrogène (mmol.g-1) pour $T_t=200^\circ\text{C}$ et 300°C

solide	$T_T=200^\circ\text{C}$	$T_T=300^\circ\text{C}$
CeNi ₁ Al _{0,5} O _y (s) I	28,5	34,2
CeNi ₁ Al _{0,5} O _y (c) II	21,5	34,4
CeNi ₃ Al _{0,5} O _y (s) I	27,3	28,8

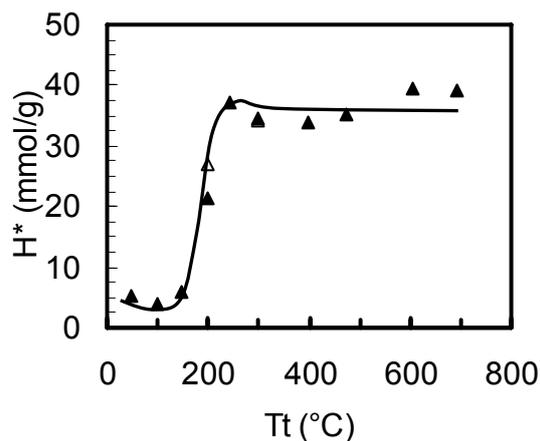


Figure 78: Stockage de l'hydrogène en fonction de T_T pour le CeNi₁Al_{0,5}O_y (c) II (▲) et CeNi₁Al_{0,5}O_y (s) I (Δ)

La Figure 84 présente les résultats obtenus pour le CeNi₁Al_{0,5}O_y (c) II en fonction de la température de pré-traitement T_T . La courbe présente un optimum pour la température de pré-traitement de 250°C puis la quantité d'hydrogène stocké se stabilise pour les températures de pré-traitement supérieures aux environs de 40 mmol.g^{-1} soit un pourcentage en masse d'hydrogène de 4%. De plus l'ajout de l'aluminium permet le stockage de l'hydrogène pour des températures inférieures à 150°C . La quantité d'hydrogène extractible pour une température de pré-traitement de 50°C est égale à 5.1 mmol.g^{-1} .

La comparaison des valeurs obtenues avec les solides mixtes binaires correspondants montre qu'il y a peu de différence entre les solides contenant de l'aluminium et les solides binaires (cf Tableau 26: CeNi_xO_y (s) I, pour $x=1$ à $T_T=200^\circ\text{C}$ $H^*=33 \text{ mmol.g}^{-1}$ et $T_T=300^\circ\text{C}$ $H^*=35 \text{ mmol.g}^{-1}$; pour $x=3$ à $T_T=200^\circ\text{C}$ $H^*=29,5 \text{ mmol.g}^{-1}$ et $T_T=300^\circ\text{C}$ $H^*=29,5 \text{ mmol.g}^{-1}$).

Pour observer l'influence de l'ajout d'aluminium, les courbes obtenues sur les solides binaires calcinés et NiO en fonction de la température de pré-traitement T_T ont été regroupées dans la Figure 79. L'effet bénéfique de l'aluminium est visible à plusieurs niveaux :

- Premièrement cela permet l'hydrogénation de l'isoprène en absence d'hydrogène gazeux pour de faibles températures de pré-traitement ($T_T \leq 150^\circ\text{C}$).
- Deuxièmement, l'ajout de l'aluminium permet une amélioration de la quantité d'hydrogène stocké pour une température de pré-traitement de 250°C par rapport à l'oxyde simple de nickel et une légère augmentation par rapport à l'oxyde binaire. Les valeurs

obtenues sont respectivement $28,6 \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$ pour l'oxyde simple, $34 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ pour l'oxyde mixte binaire et $37,2 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ pour l'oxyde mixte ternaire.

- Et troisièmement, l'aluminium permet la stabilisation de la quantité d'hydrogène stocké pour les températures de pré-traitement supérieures à 250°C aux environs d'une température de pré-traitement de 700°C la quantité d'hydrogène stocké dans l'oxyde simple de nickel est de $10,4 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, de $19 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ pour l'oxyde binaire et de $39,2 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ pour le $\text{CeNi}_1\text{Al}_{0,5}\text{O}_y$ (c) II.

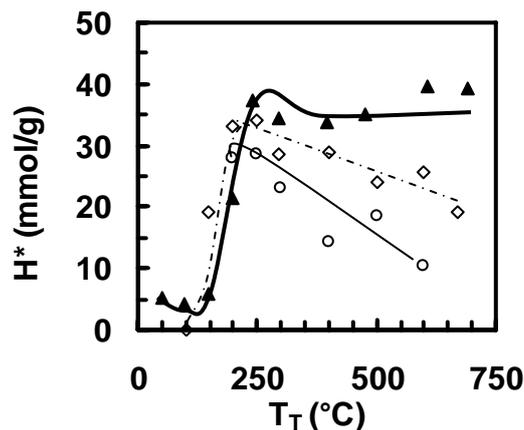


Figure 79 : Stockage de l'hydrogène en fonction T_T pour le NiO (c) (○), le CeNi_1O_y (c) II (◇) et le $\text{CeNi}_1\text{Al}_{0,5}\text{O}_y$ (c) II (▲)

b) Influence de l'ajout de zirconium

Le Tableau 28 présente les quantités d'hydrogène mesurées par le test d'hydrogénation de l'isoprène en absence d'hydrogène gazeux sur les solides ternaires contenant du zirconium. Dans le cas des solides séchés, le résultat est identique pour les deux teneurs en nickel pour $T_T = 200^\circ\text{C}$. Pour $T_T = 300^\circ\text{C}$, une différence importante de près d'un tiers de plus est observée pour le solide calciné comparativement au solide séché, mais comme peu de T_T ont été analysées pour le solide séché, cette analyse peut être sujette à caution.

Tableau 28: Quantités d'hydrogène (mmol.g^{-1}) pour $T_T=200^\circ\text{C}$ et 300°C

solide	$T_T=200^\circ\text{C}$	$T_T=300^\circ\text{C}$
$\text{CeNi}_1\text{Zr}_{0,5}\text{O}_y$ (s) I	32,8	22
$\text{CeNi}_1\text{Zr}_{0,5}\text{O}_y$ (c) II	37,4	39,4
$\text{CeNi}_3\text{Zr}_{0,5}\text{O}_y$ (s) I	32,8	

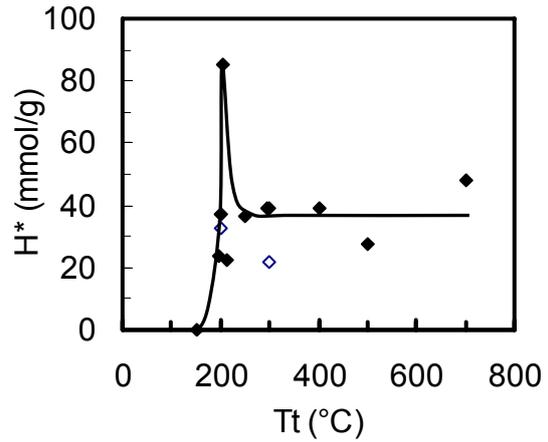


Figure 80 Stockage de l'hydrogène en fonction de la température de pré-traitement (T_T) pour les solides $\text{CeNi}_1\text{Zr}_{0,5}\text{O}_y$ (c) II (\blacklozenge) et $\text{CeNi}_1\text{Zr}_{0,5}\text{O}_y$ (s) II (\diamond)

La Figure 80 présente l'évolution de la quantité d'hydrogène stocké dans le $\text{CeNi}_1\text{Zr}_{0,5}\text{O}_y$ (c) en fonction de la température T_T . Pour des températures de pré-traitement comprises entre 150°C et 207°C la taille du réservoir d'hydrogène augmente très fortement de 0 mmol.g^{-1} jusqu'à 85 mmol.g^{-1} ce qui équivaut à un pourcentage massique de 8,5% en hydrogène (par rapport à la masse totale du catalyseur). Pour des températures de pré-traitement supérieures, la quantité d'hydrogène stocké dans le $\text{CeNi}_1\text{Zr}_{0,5}\text{O}_y$ (c) II diminue brutalement jusqu'à un palier d'environ 40 mmol.g^{-1} . Il a été trouvé dans des études précédentes que l'ajout de Zr permettait d'augmenter fortement la capacité du solide à stocker l'hydrogène [150]. Un stockage en hydrogène inférieur est obtenu ici, mais il est à rappeler que le solide étudié n'a pas exactement la même formulation chimique ($\text{Zr/Ce} = 0,4$ cf Tableau 4) et que celui-ci a été préparé en grande quantité (200 g). Cependant l'allure générale de la courbe en fonction de T_T est retrouvée.

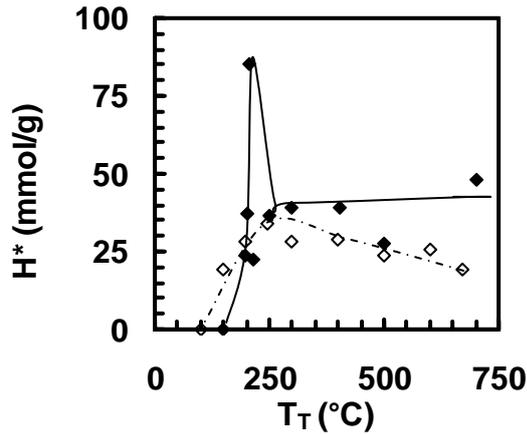


Figure 81: Stockage de l'hydrogène en fonction de la température de pré-traitement (T_T) pour les solides $CeNi_1O_y$ (c) II (\diamond) et $CeNi_1Zr_{0,5}O_y$ (c) II (\blacklozenge)

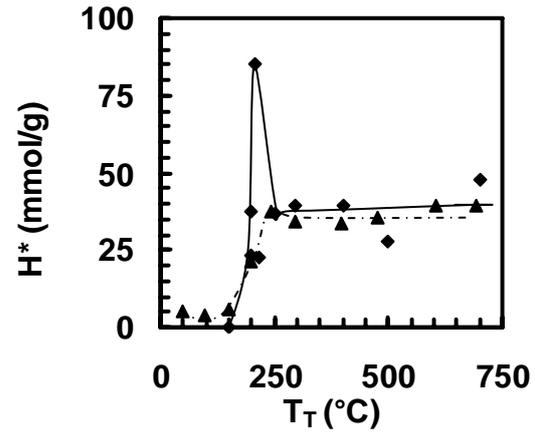


Figure 82: Stockage de l'hydrogène en fonction de la température de pré-traitement (T_T) pour les solides $CeNi_1Al_{0,5}O_y$ (c) II (\blacktriangle) et $CeNi_1Zr_{0,5}O_y$ (c) II (\blacklozenge)

La Figure 81 permet de visualiser les courbes obtenues pour les solides $CeNi_1Zr_{0,5}O_y$ (c) II et $CeNi_1O_y$ (c) II. Les courbes obtenues montrent que le zirconium permet à l'oxyde mixte de diminuer la température de traitement de 50°C pour l'obtention de l'optimum, tout comme cela avait été observé dans des études précédentes. Il permet aussi d'augmenter la capacité de stockage de l'oxyde pour les températures de pré-traitement supérieures à 200°C.

L'étude de la Figure 82 montre que l'ajout de zirconium par rapport à un ajout d'aluminium dans les oxydes mixtes permet aussi de diminuer la température de traitement de 50°C pour l'obtention de l'optimum ainsi que l'augmentation forte de la capacité de l'oxyde à stocker l'hydrogène pour $T_T = 207^\circ\text{C}$. Ainsi le meilleur résultat de stockage est obtenu sur ce solide traité à environ 200°C. Cependant, il présente une quantité d'hydrogène inférieure à celle reportée dans des études précédentes. Ce résultat peut être expliqué par la plus faible proportion de solution solide détectée par DRX dans ce solide par rapport à celui décrit dans la littérature.

5 Influence du temps de pré-traitement

La taille du réservoir d'hydrogène a été analysée sur $CeNi_1Al_{0,5}O_y$ (c) II pour une température de traitement de 300°C mais selon deux durées de traitement : 12h et 50 min. En effet, dans la première partie de ce chapitre, concernant l'adsorption de l'hydrogène par le $CeNi_1Al_{0,5}O_y$ (c) II, la quantité qui a alors été trouvée est de $30 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ avec une durée de

l'adsorption de 42 minutes. Afin de vérifier que l'adsorption de l'hydrogène observée correspond à la saturation du solide en hydrogène, un dosage chimique a été réalisé après que le solide ait été traité dans les conditions suivantes :

- montée en température de $18^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$
- stabilisation de la température à 300°C
- durée totale de l'expérience (en tenant compte de la montée en température) de 50min
- stabilisation rapide de la température à 150°C sous flux d'hydrogène

La dernière étape dure au maximum 10 minutes, pendant cette période il est possible que l'incorporation de l'hydrogène continue, cependant la durée maximum de traitement du solide est d'une heure.

Pour un traitement de 50 min, l'expérience a été effectuée deux fois, et, la taille du réservoir trouvé est de $25,3 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ et de $25,6 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, montrant la bonne reproductibilité de l'expérience. Lorsque le traitement sous H_2 dure 12h à $T_1=300^{\circ}\text{C}$ la quantité d'hydrogène extractible a été reportée précédemment dans le Tableau 27, elle est de $34,4 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$. Par conséquent une différence d'environ un tiers est obtenue suite au traitement de 50 min par rapport au traitement de 12h. Ce qui montre que l'insertion de l'hydrogène se fait essentiellement au début du traitement.

Pour affiner cette étude, la distribution des produits obtenus lors de l'hydrogénation de l'isoprène peut être analysée. La Figure 83 présente la répartition des produits obtenues pour le solide $\text{CeNi}_1\text{Al}_{0,5}\text{O}_y$ (c) II pour une $T_1= 300^{\circ}\text{C}$ sous H_2 durant 12 h et la Figure 84 présente la répartition des produits pour une durée de traitement de 50min.

La comparaison de ces deux figures montre que le solide prétraité pendant 12h, comparativement au solide traité 50 min, fait apparaître des optima des différents produits sur une gamme de temps plus large et que à l'optimum de chacun des produits:

- le pourcentage de méthyl-2but-2-ène (2MB2) est légèrement supérieur : 62% par rapport à 56%.
- le pourcentage des deux monoènes (méthyl-2-but-1-ène (2MB1)et méthyl-3-but-1-ène (3MB1)) est aussi légèrement supérieur: 55% comparé à 47%.

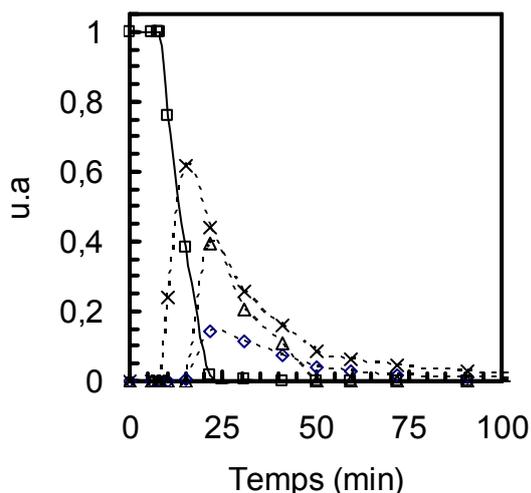


Figure 83 : Evolution des produits lors de l'hydrogénation de l'isoprène pour le $CeNi_1Al_{0,5}O_y$ (c) II traité sous flux d'hydrogène à $300^\circ C$ pendant 12h

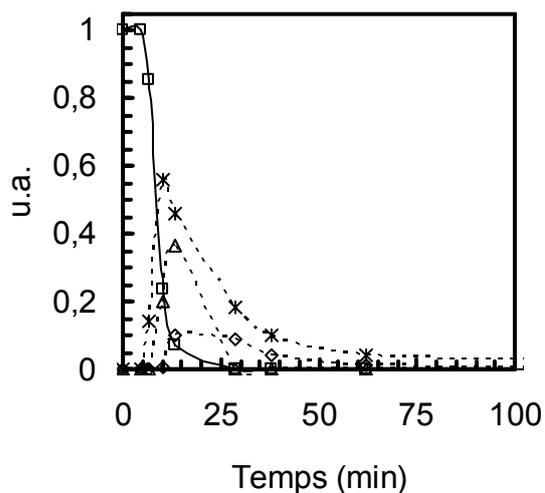


Figure 84 : Evolution des produits lors de l'hydrogénation de l'isoprène pour le $CeNi_1Al_{0,5}O_y$ (c) II traité sous flux d'hydrogène à $300^\circ C$ pendant 50min

Isobutane (\square) ; 2MB2 ($*$) ; 2MB1 (Δ) ; 3MB1 (\diamond)

Lors d'études précédentes il a été montré que la répartition des produits est liée à la présence de sites actifs différents. Ces sites ont été notés $^xM-^yM'$ (M et M' sont des cations qui peuvent être de nature identique ou différente) et disposant d'un nombre spécifique d'insaturations de coordination (i.e. lacunes anioniques) sur chaque cation (respectivement x et y). La présence d'un cation possédant 3 insaturations de coordination est nécessaire à l'obtention d'une réaction d'hydrogénation, ce site est noté 3M . Le degré d'insaturation du second cation M' oriente la sélectivité des produits. Le Tableau 29 présente la correspondance entre les différents sites et les produits formés.

Tableau 29: Correspondance entre les sites actifs et produits issus de la réaction d'hydrogénation de l'isoprène

Site	$^3M-^3M'$	$^3M-^2M'$	$^3M-^1M'$ ou $^3M-^0M'$	
produits	isopentane	2MB2	2MB1	3MB1

L'évolution des produits montre la diminution rapide des sites de type $^3M-^3M'$ responsables de la double hydrogénation de l'isoprène en isopentane, et présents initialement. L'apparition des optima en monoènes (methyl-2-but-2-ène, methyl-2-but-1-ène et méthyl-3-but-1-ène) a été reliée à la transformation de ces sites par le blocage progressif du degré

d'insaturation sous flux d'hélium, avec la création de sites $^3M-^2M'$ puis $^3M-^1M'$ et $^3M-^0M'$. Les réservoirs d'hydrogène présentent des propriétés importantes de diffusion des espèces hydrogène H^* de la masse du solide jusqu'à la surface et à la surface jusqu'au site d'hydrogénation où l'isoprène est hydrogéné.

Donc globalement le degré d'insaturation de la surface après un traitement de 12h est légèrement supérieur par rapport au traitement de 50 min. Cependant, les différents sites sont déjà créés au bout de 50 min apparemment en proportion identique, et c'est leur nombre qui continue à augmenter lentement avec le temps de prétraitement sous H_2 .

6 Correspondance entre la surface et le stockage de l'hydrogène

a) Influence de l'aire spécifique

Le Tableau 30 récapitule la surface spécifique et le dosage chimique de l'hydrogène (H^*) obtenus pour les solides séchés. La Figure 85 présente l'évolution de H^* en fonction de la surface spécifique pour des solides présentant des aires spécifiques supérieures à $70 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

Tableau 30: Aires spécifiques et quantités d'hydrogène maximales obtenues pour $CeNi_xO_y(s)$

Solide	Aire spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	H^* ($\text{mmol}.\text{g}^{-1}$)
$CeNi_{0,5}O_y(s) I$	101	28
$CeNi_1O_y(s) I$	135	35
$CeNi_2O_y(s) I$	131	29,1
$CeNi_3O_y(s) I$	119	29,5
$CeNi_5O_y(s) I$	111	32,1
$CeNi_1Zr_{0,5}O_y(s) I$	131	33,7
$CeNi_3Zr_{0,5}O_y(s) I$	133	37
$CeNi_1Al_{0,5}O_y(s) I$	75	37,2

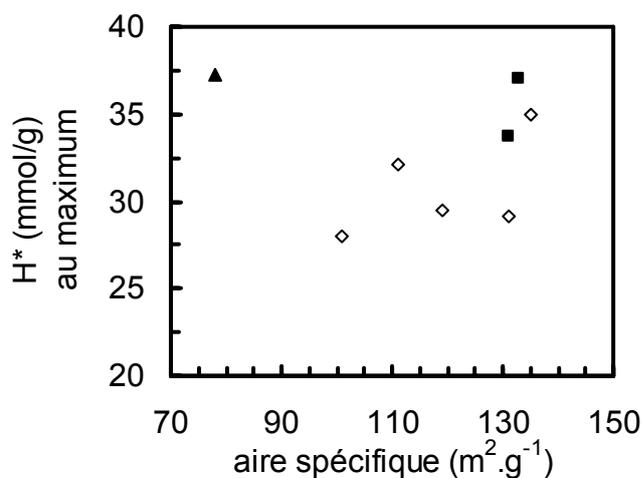


Figure 85: Quantité d'hydrogène en fonction de l'aire spécifique des oxydes mixtes binaires $CeNi_xO_y(s) I$ (◇), des ternaires $CeNi_xAl_{0,5}O_y(c) II$ (▲) et $CeNi_xZr_{0,5}O_y(s) I$ (■)

Les résultats sont dispersés et montrent qu'il n'y a pas de lien direct entre l'activité catalytique et la surface spécifique. Ce résultat a déjà été observé et publié sur des catalyseurs oxydes à base de cuivre [141] En prenant en compte les solides présentant les aires spécifiques les plus faibles ($3 - 4 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) la dispersion est d'autant plus importante. Mais il

est important de noter que les aires spécifiques ont été mesurées avant traitement sous H₂ en température et que bien entendu celle-ci peut varier avec ce traitement. Surtout sur les composés contenant Al qui après calcination (donc après un traitement en température) voient leurs aires spécifiques augmentées.

b) Influence de la porosité

Il est également intéressant d'analyser l'influence éventuelle de la porosité. En effet, la quantité d'hydrogène mesurée grâce au test isoprène est semblable quelque soit la quantité de nickel contenu dans le solide, quand $x \geq 1$ et pour une température de prétraitement de 200°C et 300°C.

i) Pore commun

Si l'activité du solide est liée à la porosité, il peut exister un type de pore spécifique en lien avec la réaction. Dans ce cas celui-ci doit être trouvé sur chaque solide quand $x \geq 1$ et T_T compris entre 200°C et 300°C.

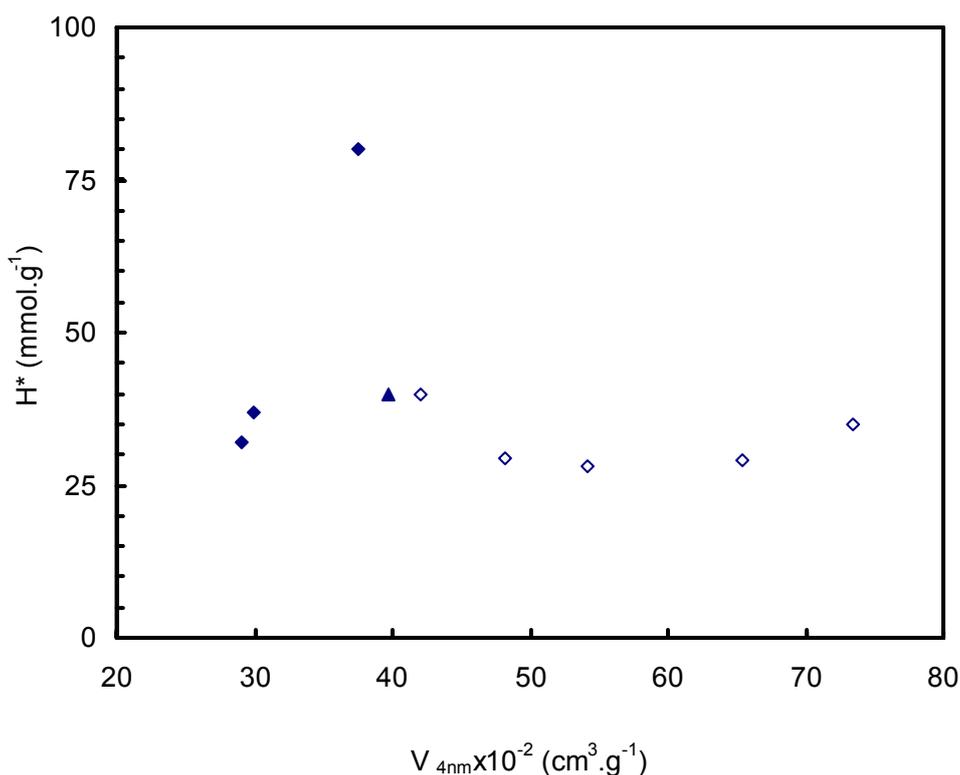


Figure 86 :Quantité d'hydrogène en fonction du volume contenu dans le pore de diamètre 4 nm des oxydes mixtes binaires $CeNi_xO_y$ (s) I (◇), du $CeNi_xAl_{0,5}O_y$ (s) I (▲) et du $CeNi_xZr_{0,5}O_y$ (s) I (◆) I

La Figure 86 présente l'évolution de la quantité d'hydrogène réactif dosé par isoprène en fonction du volume des pores de diamètre de 4 nm. Pour presque tous les solides la quantité d'hydrogène réactif optimale est comprise entre 30 mmol.g⁻¹ et 40 mmol.g⁻¹, alors que des volumes très variables sont obtenus couvrant une gamme assez large. Le composé contenant Zr présente une concentration en H* plus grande, ceci pour une température de traitement très spécifique. Mais une concentration en H* similaire aux autres solides est obtenue sur une gamme de températures T_T très large. Il ressort de ces résultats que le paramètre qui semble important est que tous les solides présentent un diamètre de pores commun à 4nm.

ii) Porosité totale

Il a été vu précédemment que les solides sont majoritairement mésoporeux avec une présence de micropores. Il pourrait être envisagé que l'hydrogène soit stocké sous diverses formes dans un ou plusieurs types de pores. Pour modéliser l'insertion d'hydrogène on peut émettre des hypothèses sur la quantité d'hydrogène pouvant être stockée en surface du solide ainsi que dans le volume poreux. Les calculs effectués sont basés sur la masse de solide mesurée après dégazage et en considérant l'absence d'interaction entre le solide et l'hydrogène.

Le pourcentage massique τ est calculé suivant:

$$\tau = m_x / (m_x + m_{cata})$$

m_x : masse d'hydrogène calculée par l'hypothèse x

m_{cata} : masse de solide après dégazage, ici 1g

La Figure 87 présente la représentation schématique des différentes hypothèses émises dans cette partie. Le schéma représente un micropore et un mésopore de type cylindrique, leurs formes ont été choisies de façon arbitraire. Chaque hypothèse est développée par la suite.

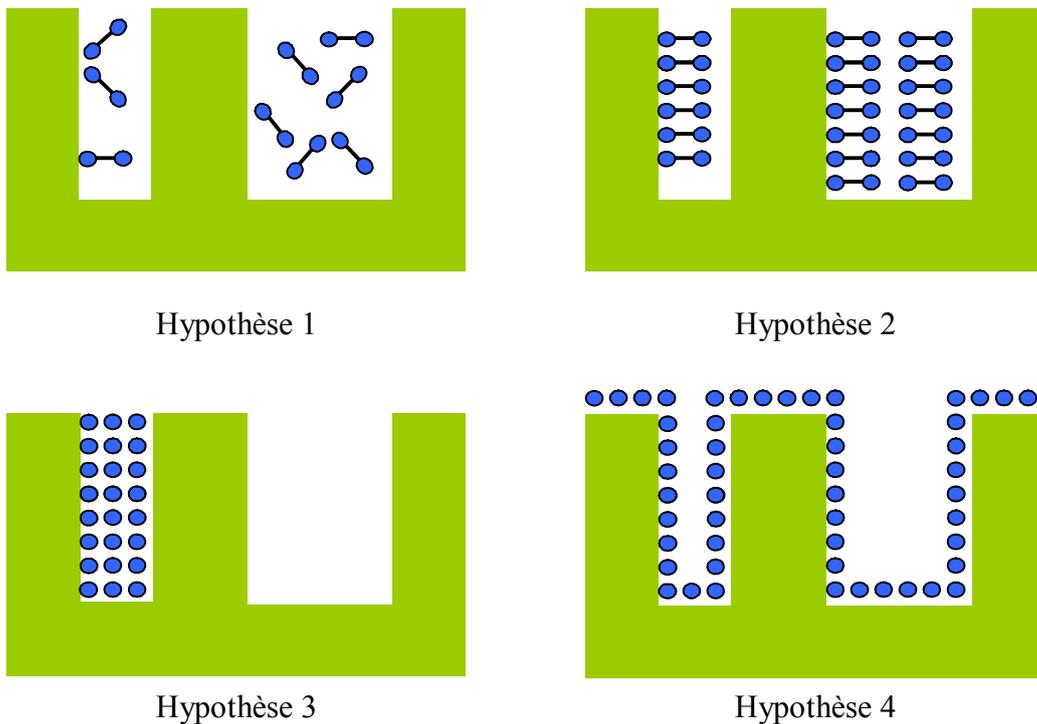


Figure 87 : Schématisation des hypothèses

Hypothèse 1 : l'hydrogène est sous forme gazeuse dans le volume total poreux

Le calcul de la masse d'hydrogène gazeux contenu dans le volume poreux total, est basé sur l'équation des gaz parfaits dans les conditions standard. Dans ces conditions le volume molaire de l'hydrogène est 22,4 L soit 22400 ml pour une masse de 2g.

$$m_1 = (V_{\text{poreux}} * M_{\text{H}_2}) / 22400$$

m_1 : masse calculée d'hydrogène gazeux (g) (hypothèse1)

V_{poreux} : Volume poreux total mesuré (ml)

M_{H_2} : masse molaire de H_2 (g/mol)

La Figure 88 présente l'évolution de la quantité d'hydrogène gazeux contenu dans le volume poreux total mesurée en fonction de Ni/M_T . La masse m_1 augmente de façon linéaire. La masse maximale trouvée est 1,7 μg soit un pourcentage massique τ_1 de 0,002% pour CeNi_5O_y ($\text{Ni}/M_T=0,83$).

Le pourcentage massique d'hydrogène mesuré, sur le $CeNi_1O_y$, par dosage chimique (isoprène) est de l'ordre de 3% après un traitement sous flux de H_2 à $200^\circ C$. Tandis que l'hydrogène mesuré par thermo-désorption est de $0,01\%_{\text{massique}}$ pour ce même solide.

Hypothèse 2: l'hydrogène est sous forme liquide dans le volume total poreux

Le calcul de la masse d'hydrogène liquide contenu dans le volume poreux, est basé sur la masse volumique de l'hydrogène qui est de $70,973\text{g/L}$

$$m_2 = M_V \times V_{\text{pore}}$$

M_V : Masse volumique de l'hydrogène liquide (g/L)

V_{pore} : Volume poreux (L)

m_2 : Masse d'hydrogène calculée (g) (hypothèse2)

La Figure 89 présente la quantité d'hydrogène liquide pouvant être contenue dans le volume poreux total mesuré. La masse m_2 augmente linéairement. La masse maximale trouvée est $13,2\text{ mg}$ soit un pourcentage massique τ de $1,32\%$ pour $CeNi_5O_y$. La masse trouvée est très inférieure à la masse d'hydrogène mesurée par le test isoprène et supérieure à celle déterminée par thermo-désorption.

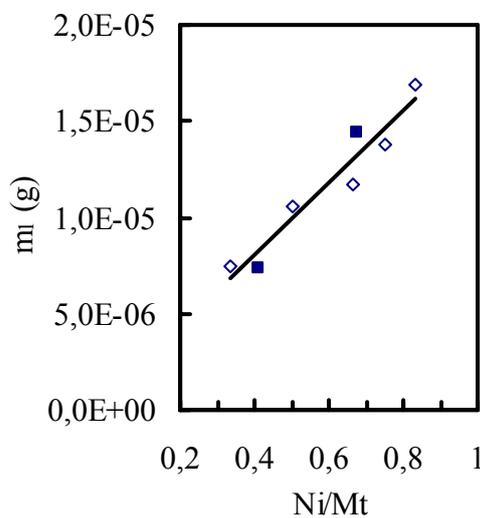


Figure 88: m_1 pour des solides $CeNi_xO_y$ (s) I (◇) et $CeNi_xZr_{0,5}O_y$ (s) I (■) en fonction de Ni/Mt.

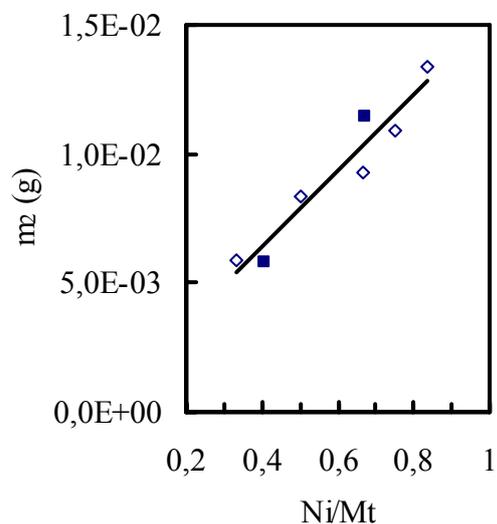


Figure 89: m_2 pour des solides $CeNi_xO_y$ (s) I (◇) et $CeNi_xZr_{0,5}O_y$ (s) I (■) en fonction de Ni/Mt.

Hypothèse 3 : l'hydrogène est sous forme condensée dans le volume des micropores

Le calcul de la masse d'hydrogène condensé contenue dans le volume des micropores, est basé sur le volume occupé par un atome d'hydrogène en prenant en compte. Pour cette hypothèse, seuls les micropores ont été retenus mais il est évident que la participation des mésopores entraînerait une augmentation de m_3 calculée. Etant donné que la distance minimum entre deux atomes d'hydrogène est de 74,14 pm [174]. L'atome d'hydrogène est contenu dans un cube de 0,74Å de côté. Le volume molaire d'hydrogène condensé est 0,24 cm³.

$$m_3 = M_V \times V_{\text{micro pore}}$$

M_V : Masse volumique de l'hydrogène liquide (g/L)

$V_{\text{micropore}}$: Volume des micropores (L)

m_3 : Masse d'hydrogène calculée (g)

Les résultats sont présentés dans la Figure 90. La masse m_3 présente une allure similaire à celle de la Figure 11 qui présente l'évolution de l'aire spécifique des solides en fonction de Ni/M. La masse maximale trouvée est 0,42 g.

Hypothèse 4 ; l'hydrogène est sous forme condensée sur la surface totale

Le calcul de la masse d'hydrogène condensé sur la surface totale, est basé sur la surface occupée par un atome d'hydrogène. La surface occupée par un atome d'hydrogène est $S = (0,24 \cdot 10^{-10})^2$ soit $S_{H_2} = 5.76 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2$.

$$m_4 = S_T \cdot 2 / S_{H_2}$$

m_4 : Masse d'hydrogène calculé (g)

S_T : Surface poreuse total m^2

S_{H_2} : Surface occupée par un atome d'hydrogène m^2

Les résultats sont présentés dans la Figure 91. La masse m_3 présente une allure similaire à celle de la Figure 11 qui présente l'évolution de l'aire spécifique des solides en fonction de Ni/M. La masse maximale trouvée est 0,77 g.

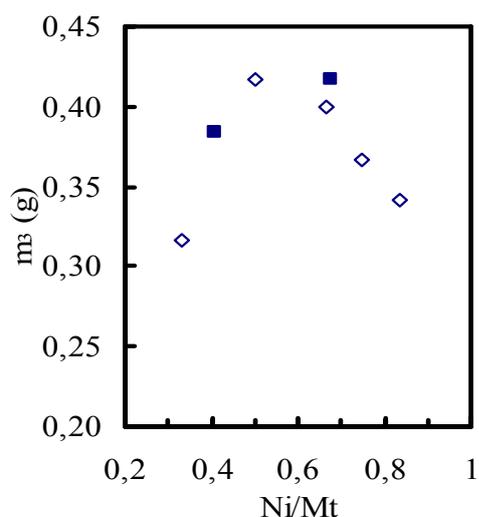


Figure 90: évolution de la m_3 pour des solides $CeNi_xO_y$ (s) I (◇) et $CeNi_xZr_{0,5}O_y$ (s) I (■) en fonction de Ni/Mt.

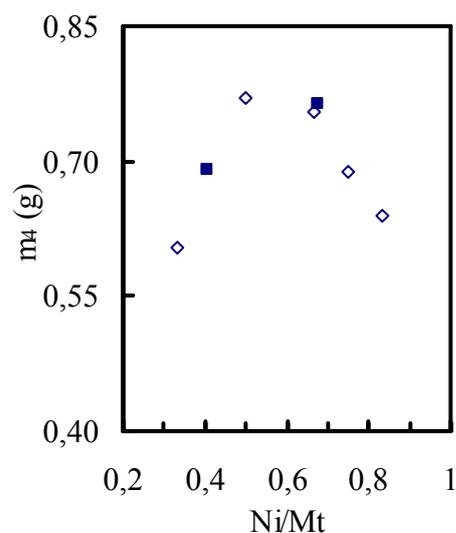


Figure 91: évolution de la m_4 pour des solides $CeNi_xO_y$ (s) I (◇) et $CeNi_xZr_{0,5}O_y$ (s) I (■) en fonction de Ni/Mt.

La Figure 90 et la Figure 91 présentent l'évolution de la masse d'hydrogène calculée par l'hypothèse 3 et 4. Les masses calculées présentent un maximum. La masse maximale calculée est 0,38 g soit un pourcentage massique de 27,47% pour $CeNi_1O_y$. (hypothèse 3). La masse maximale trouvée est 0,77 g soit un pourcentage massique de 43,5% pour $CeNi_1O_y$. Le pourcentage massique d'hydrogène mesuré, sur le $CeNi_1O_y$, par dosage chimique est de l'ordre de 3% après un traitement sous flux de H_2 à 200°C (hypothèse4). La masse trouvée est très supérieure à la masse d'hydrogène mesurée par le test isoprène. Cependant, il est intéressant de remarquer que les évolutions obtenues par dosage chimique présentent aussi un optimum pour $x=1$. Avec les hypothèses précédentes (1 et 2), l'évolution est proportionnelle à la teneur, ce qui n'est pas obtenu par dosage chimique.

C Discussion

La méthode de dosage chimique de l'hydrogène a été appliquée à l'étude de solides à l'état précurseur (séché) et calciné. Les résultats obtenus sur les solides séchés sont similaires à ceux obtenus sur les solides calcinés. L'activation sous H_2 en température peut donc être faite directement sur les précurseurs pour obtenir un solide réservoir d'hydrogène. L'étape de

calcination n'apporte pas d'effet bénéfique sur le stockage et n'est donc pas nécessaire. Les solides calcinés étudiés présentent des quantités d'hydrogène H^* mesurées par dosage chimique comparables à celles trouvées dans les études précédentes pour les solides de même formulation [135-149]. Cependant, tous les solides quand $x=1$ présentent des capacités de stockage proches et même pour NiO pour une température de traitement de 250°C, la différence est surtout marquée au niveau de la stabilité en température. Par conséquent, le stockage en hydrogène est aussi à relier aux particules de NiO. Il ressort de cette étude que le composé contenant du zirconium présente une plus grande proportion de nickel en solution solide ce qui permet de stocker de l'hydrogène en plus grande quantité. En particulier pour les températures de traitement plus basses ce qui est en accord avec la réductibilité plus facile des espèces nickel en solution solide. Finalement, les résultats obtenus sont en accord avec l'importance de l'existence d'un système redox en solution solide ou aux interfaces de NiO avec la cérine ou la solution solide. Les cations en interaction forte permettent l'augmentation de la création de lacunes anioniques et par là le nombre de sites capables de stabiliser l'hydrogène sous forme OH^- et H^- après la rupture hétérolytique.

L'observation et l'évaluation de la quantité d'hydrogène adsorbé par les oxydes mixtes ont été réalisées pour la première fois au laboratoire par spectrométrie de masse. L'observation des courbes montre que l'adsorption d'hydrogène par le solide commence pour des températures d'environ 100°C et est simultanée à la désorption d'eau. L'analyse de ces solides par thermogravimétrie et par TPR présente des intervalles de températures (ATG 200°C-350°C et TPR 200°C-400°C) globalement inférieurs et à des températures plus élevées à ceux observés par thermo-adsorption et par thermo-désorption (de 100°C à 300°C et 100° à 450°C). Il est important de noter que les analyses d'ATG et de TPR sont effectuées uniquement en montée en température jusqu'à 700°C, alors que les analyses par adsorption et désorption sont faites jusque 300-450°C avec maintien à cette température. De plus, lors d'une étude précédente, il été observé que la perte de masse (ATG) obtenue sur le solide $CeNi_3Zr_{0,5}O_y$ (s) traité sous H_2 à 200°C 10h, est du même ordre de grandeur que celle obtenue pour une gamme de températures comprises entre 0°C et 450°C [175]. Ceci est en accord avec une adsorption d'hydrogène qui continue pendant le palier à T_T observé lors de cette étude.

Le Tableau 31 regroupe les quantités d'hydrogène mesurées par ATG, TPR thermo-désorption, dosage catalytique et par thermo-désorption. La quantité d'hydrogène déduite de l'analyse par ATG correspond à l'hydrogène désorbé sous forme d'eau pendant toute la montée en température.

Tableau 31: Quantités d'hydrogène adsorbé, désorbé et consommé suivant les différentes méthodes

Catalyseurs	H _{2,ATG} (mmol.g ⁻¹)	H _{2,TPR} (mmol.g ⁻¹)	H _{2,ads} (mmol.g ⁻¹)	H* _{Ti=300°C} (mmol.g ⁻¹)	H _{2,des} (mmol.g ⁻¹)
CeNi ₁ O _y (c) II	5,5	4,7	40	28,0	0,4
CeNi ₁ Al _{0,5} O _y (s) I	17	5,3	46-65	34,2	0,5
CeNi ₁ Al _{0,5} O _y (c) II	5,5	4,7	30	34,4	0,5
CeNi ₁ Zr _{0,45} O _y (c) II	5,4	7	22	39,4	0,4

L'hydrogène consommé, mesuré par TPR et calculé à partir des résultats de l'ATG donne des résultats relativement proches sauf sur le solide séché. Sur ce dernier, l'écart pourrait s'expliquer par une contribution importante de groupements hydroxyles OH⁻ présents dans le solide à l'état non réduit et dont l'élimination ne nécessite pas la consommation d'H₂. Ce qui ressort de cette comparaison c'est que l'hydrogène consommé au cours de ces analyses lors de la montée en température est éliminé sous forme d'H₂O.

La quantité d'hydrogène adsorbée par thermo-adsorption (H_{2,ads}) est quant à elle, 5 à 10 fois plus grande que celle obtenue par ATG et TPR (explicité par le protocole expérimental). Elle est cependant du même ordre de grandeur que H* mesuré par dosage chimique. La différence observée peut être due à l'incertitude mais aussi au fait qu'une partie de l'hydrogène consommé est perdu sous forme d'eau, et ce phénomène peut être plus ou moins important selon la nature du composé.

La récupération de l'hydrogène stocké dans le solide a été réalisée par la thermo-désorption de l'hydrogène (H_{2,des}) suivie par spectrométrie de masse et par chromatographie en phase gazeuse. Pour chaque solide la quantité d'hydrogène thermo-désorbé est nettement inférieure aux quantités mesurées par dosage chimique. Comparativement aux valeurs mesurées par dosage chimique, seul 1% de l'hydrogène stocké est désorbé de manière directe sous forme H₂. L'hydrogène désorbé sous la forme moléculaire est certainement à relier à la présence de nickel métallique [159]. L'analyse par DRX d'un composé CeNi_{0,5}O_y traité sous H₂ en montée en température a révélé que le Ni⁰ commence à apparaître à 300°C [151]. Dans la présente étude le solide comporte une teneur en Ni plus grande et le traitement soit effectué pendant 10h, il est donc logique que la quantité d'hydrogène désorbé est plus importante pour une température de pré traitement de 300°C par rapport à 200°C.

La durée d'adsorption (visible par SM) a été évaluée à environ 50min. Cependant il est apparu clairement que le dosage chimique permet une analyse plus fine. En effet, sur le solide $CeNi_1Al_{0.5}O_y$ (c) traité à 300°C sous H_2 pendant 50 min le dosage chimique donne une quantité d'hydrogène mesurée de 25 $mmol.g^{-1}$ soit environ deux tiers du résultat obtenu après un traitement de 12h (35 $mmol.g^{-1}$). L'observation de la répartition des produits montre que le degré d'insaturation de la surface après un traitement de 12h est légèrement supérieur par rapport au traitement de 50min. Cependant, les différents sites sont déjà créés au bout de 50 min apparemment en proportion identique, et c'est leur nombre qui continue d'augmenter lentement avec le temps de prétraitement sous H_2 .

D Conclusion

A ce stade, il a été montré que la capacité de stockage en hydrogène des composés de type $CeNi_xM_zO_y$ dépend de la composition de ces solides mais aussi de la préparation et des conditions de traitements surtout sous H_2 . Par contre, il a été montré que l'étape de calcination n'est pas nécessaire pour le stockage de l'hydrogène. La quantité d'hydrogène stockée dans le solide ne dépend pas de la surface spécifique mais correspond à un phénomène de masse. Un des paramètres qui est apparu comme particulièrement important est la présence de solution solide.

La consommation d'hydrogène par les solides est accompagnée d'un dégagement d'eau simultanée. Ce dégagement d'eau est responsable de la perte de masse observée précédemment par ATG. Cette étape permet de créer les lacunes anioniques nécessaires au stockage de l'hydrogène.

La consommation d'hydrogène mesurée par spectrométrie de masse aboutit à une gamme de valeurs du même ordre de grandeur que celles obtenues par dosage chimique. Celle-ci est bien supérieure à la quantité d'hydrogène consommée lors des analyses TPR ou ATG. Ces résultats sont explicités par les conditions opératoires. Les analyses ATG et TPR étant menées durant la montée en température, l'hydrogène consommé alors est désorbé sous forme d'eau. Par SM l'analyse est poursuivie en fonction du temps à une température de traitement donnée et stoppée quand l'adsorption n'est plus visualisée.

Le début d'adsorption et de désorption thermique d'hydrogène apparaît par SM vers 100°C, pourtant pour le dosage chimique, mis à part les solides contenant de l'aluminium, un traitement sous flux d'hydrogène à une température supérieure à 150°C est nécessaire. Ceci peut être expliqué par le fait que le dosage chimique fait intervenir des sites d'hydrogénation

et ceux-ci doivent être créés. Les sites actifs d'hydrogénation nécessitent un degré d'insaturation de la surface spécifique. La création des sites d'hydrogénation est liée à la composition du solide.

La désorption thermique de l'hydrogène a aussi été analysée par spectrométrie de masse et la comparaison avec les valeurs obtenues par dosage chimique montre qu'une très petite fraction de l'hydrogène stocké désorbe par une action thermique (environ 1%). La quantité d'hydrogène désorbé est liée à la présence de nickel métallique.

Chapitre 4: Nature des espèces hydrogènes

Le stockage de l'hydrogène constitue actuellement un enjeu capital pour le développement de nouvelles énergies propres. Dans ce domaine, il a été montré que les solides de types $CeNi_xM_zO_y$ sont de bons candidats pour le stockage de l'hydrogène sous forme solide. Dans le chapitre précédent, l'influence de la composition et de la température de traitement a été étudiée en utilisant une méthode de dosage impliquant l'hydrogénation d'un diène en absence d'hydrogène. De plus, l'interaction de l'hydrogène avec des solides est également un paramètre important dans de nombreux domaines. Il est primordial de comprendre les mécanismes impliqués ainsi que de déterminer la nature et la localisation des espèces hydrogène pour pouvoir améliorer ou développer de nouvelles technologies.

L'objectif principal de ce chapitre est de déterminer la nature des espèces hydrogène présentes dans le solide ainsi que la réactivité et la mobilité de ces espèces. Dans les études précédentes, les mécanismes proposés ont fait intervenir pour le dosage chimique des espèces OH^- , H^- et H [161].

Les techniques de spectroscopie neutroniques sont très sensibles pour la caractérisation des espèces hydrogène, en particulier la diffusion inélastique de neutrons. En effet la section de diffusion de H est beaucoup plus importante (80 barns) que celle de tout autre élément (5 barns). Le signal est donc majoritairement dû à l'hydrogène et son intensité dépend de la concentration en hydrogène du solide.

La présence d'hydrogène inséré dans un solide sous forme d'hydrure est reporté dans la littérature. D.R. Ross et P.W. Albers [176,177] ont reporté grâce à l'INS la présence de la phase β du palladium noir. De plus, H.Jobic et coll [178] ont mis en évidence le groupement Ru-H à 540cm^{-1} . J. Tomkinson et coll. [179,180] ont mis en évidence la présence de groupements SH sur des catalyseurs à base de MoS_2 ainsi que la présence d'hydrogène moléculaire. De surcroît, de nombreuses études sur les nanotubes de carbones [181,182] montrent la présence de H_2 confiné à l'intérieur des pores. A. Lovell. Et coll. [182] ont déterminé deux sites pour le $KC_{24}(H_2)$. Une étude menée au laboratoire sur le solide $CeNi_{0,5}O_y$ réduit a mis en évidence la présence de groupements hydroxyles et d'hydrure.[184]

Dans la présente étude, les spectromètres utilisés sont les appareils IN1 et IN4 (ILL Grenoble). Ils permettent d'observer la diffusion inélastique de neutrons pour la gamme d'énergies de 10 à 2500 cm^{-1} .

A Diffusion de neutrons (Inelastic Neutrons Scattering INS)

1 Mode opératoire

Les solides $CeNi_1Al_{0.5}O_y$ (c) II et $CeNi_1O_y$ (c) II ont été préparés par co-précipitation, séchés à $100^\circ C$ pendant 12 heures, calcinés sous flux d'air à $500^\circ C$ pendant 4 heures. Tous les solides étudiés ont été présentés dans le début du mémoire. Les échantillons, une fois traités, sont très sensibles à la réintroduction d'oxygène ce qui produit une réaction très exothermique. Le traitement du solide doit donc être effectué « in situ » pour permettre une analyse sans remise à l'air. Pour ce faire, des cellules INS ont été réalisées au laboratoire par Mr Clément. Ces cellules sont très proches dans leur configuration de celles déjà utilisées dans le cadre de différents travaux [183]. Toutefois, des modifications ont été apportées afin de permettre une analyse après un traitement sous hydrogène sans réintroduction d'air. La Figure 92 présente le schéma de la cellule INS.

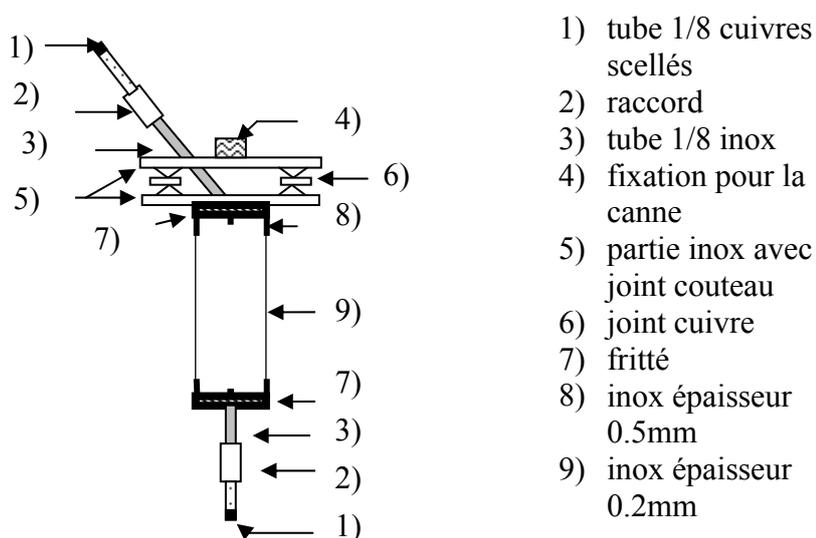


Figure 92 : Cellule INS

Les cellules sont en acier inoxydable d'épaisseur 0,2 mm au niveau du faisceau de neutrons pour avoir une transmission comprise entre 95 et 98% des neutrons. La cellule doit être parfaitement étanche pour éviter une ré-oxydation du solide, et pour cela, les tubes en cuivre ont été queusotés après le traitement. Chaque cellule contient 36 g de solide.

L'analyse INS a été réalisée à l'Institut Laue-Langevin, de Grenoble. L'appareil utilisé est le IN1BeH. Pour les basses énergies de transfert, de 80 cm^{-1} à 380 cm^{-1} , le monochromateur utilisé est le Cu (200). Pour les énergies de transfert plus hautes, 380 cm^{-1} à 3000 cm^{-1} , le monochromateur est le Cu (220). Les spectres ont été enregistrés à 10K.

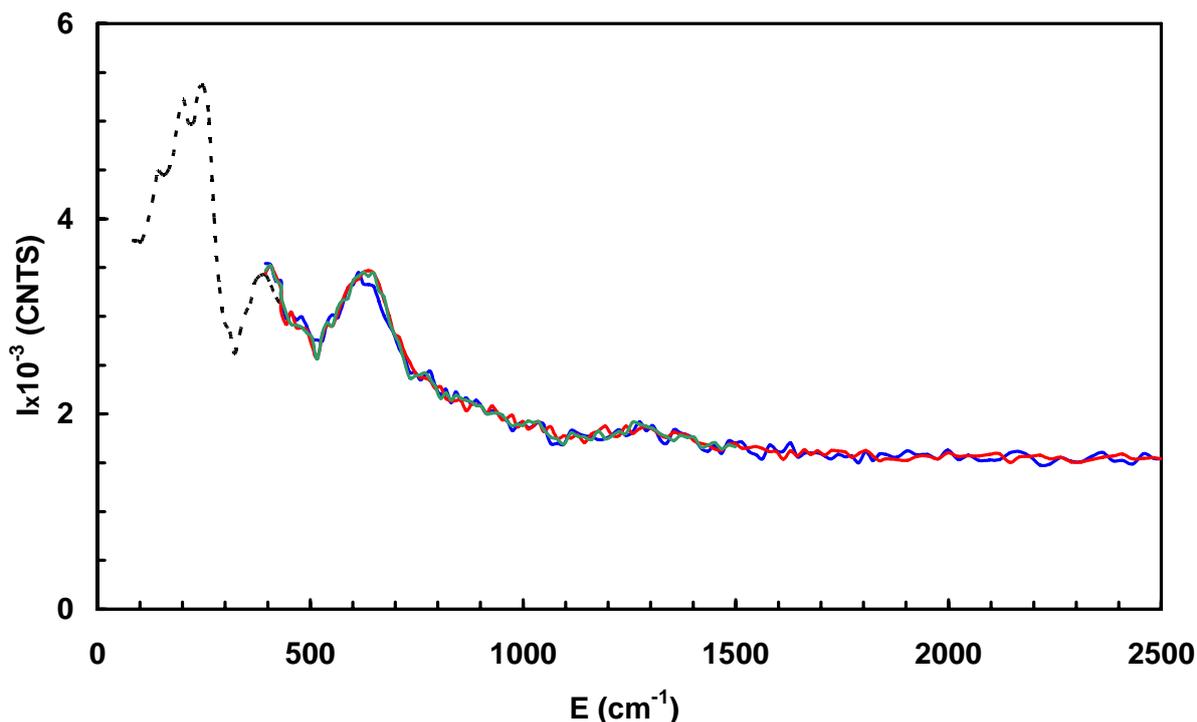


Figure 93: spectre INS du $CeNi_1O_y$ (c) II pompé à $200^\circ C$ pendant 10h, de 80 cm^{-1} à 380 cm^{-1} , le filtre du monochromateur utilisé est le Cu (200) (pointillé) et 380 cm^{-1} à 3000 cm^{-1} le filtre du monochromateur utilisé est le Cu (220) (trait continu)

La Figure 93 montre un exemple de spectre INS ainsi obtenu. En général deux enregistrements ont été réalisés puis harmonisés pour les hautes énergies ; par contre, pour les basses énergies, seul un enregistrement a été réalisé. Les enregistrements ont ensuite été réunis pour ne former qu'un spectre. Dans la majorité des expériences une très faible incertitude de mesure de l'ordre de 100 CNTS est obtenue (Figure 90) (Tableau 32 expériences 1 à 10). Pour certaines expériences (Tableau 32 expériences 11 à 13) la superposition de deux passages (scans) montre que l'incertitude de mesure est plus élevée de l'ordre de 800 CNTS. Les spectres obtenus seront présentés dans la suite de ce chapitre après avoir été harmonisés.

2 Traitement des échantillons

Le but de cette étude est de déterminer les différents types d'hydrogène présents dans les oxydes mixtes, leur évolution suivant la température de traitement ainsi que la réactivité et la mobilité de l'hydrogène. Les différents traitements sont résumés dans le Tableau 32.

Tableau 32: Récapitulatifs des expériences INS.

Numéro	Solide	Température de traitement sous flux d'H ₂ (°C)	Autre traitement
1	CeNi ₁ Al _{0,5} O _y (c) II	-	Pompé à 200°C pendant 10h
2	CeNi ₁ Al _{0,5} O _y (c) II	250	Purgé sous flux d'hélium à 200°C pendant 2h
3	CeNi ₁ Al _{0,5} O _y (c) II	100	-
4	CeNi ₁ Al _{0,5} O _y (c) II	150	-
5	CeNi ₁ Al _{0,5} O _y (c) II	250	-
6	CeNi ₁ Al _{0,5} O _y (c) II	250	Traitement sous flux de He/isoprène (6torr) puis purge de la cellule sous flux d'hélium
7	CeNi ₁ Al _{0,5} O _y (c) II	250	Purgé sous flux d'hélium à 200°C pendant 2h puis ré oxydé à l'air
8	CeNi ₁ O _y (c) II	-	Pompé à 200°C pendant 10h
9	CeNi ₁ O _y (c) II	250	-
10	CeNi ₁ O _y (c) II	250	ré oxydé à l'air puis pompé à température ambiante pendant 10min
11	CeNi ₁ Zr _{0,5} O _y (c) II	-	Pompé à 200°C pendant 10h
12	CeNi ₁ Zr _{0,5} O _y (c) II	250	-
13	CeNi ₁ Zr _{0,5} O _y (c) II	250	Réoxydé puis pompé 6h

B Caractérisation des espèces hydrogène contenues dans le solide

Pour les expériences 1, 8 et 11, les solides ont été pompés à 200°C pendant 10 heures pour enlever l'eau physisorbée. Cela permet de déterminer les types d'hydrogène présents dans le solide avant traitement. La position des pics est relevée au maximum d'intensité.

1 CeNi₁O_y(c) pompé à 200°C

La Figure 94 présente le spectre obtenu par INS du CeNi₁O_y(c) II pompé à 200°C. Par la suite, ce spectre a été utilisé comme « background ». Il présente 3 pics principaux à 250 cm⁻¹, 395 cm⁻¹ et 648 cm⁻¹. L'oxyde mixte contient des groupements hydroxyles dus à la méthode de préparation et la température de calcination. Des pics à 250 cm⁻¹, 395 cm⁻¹ et 624 cm⁻¹ ont été attribués dans une étude précédente aux groupements hydroxyles **OH** [184]. Le pic à 250 cm⁻¹ a 3 composantes à 153 cm⁻¹, 200 cm⁻¹ et 250 cm⁻¹ ce qui pourrait indiquer la présence de groupements hydroxyles dans des environnements sensiblement différents.

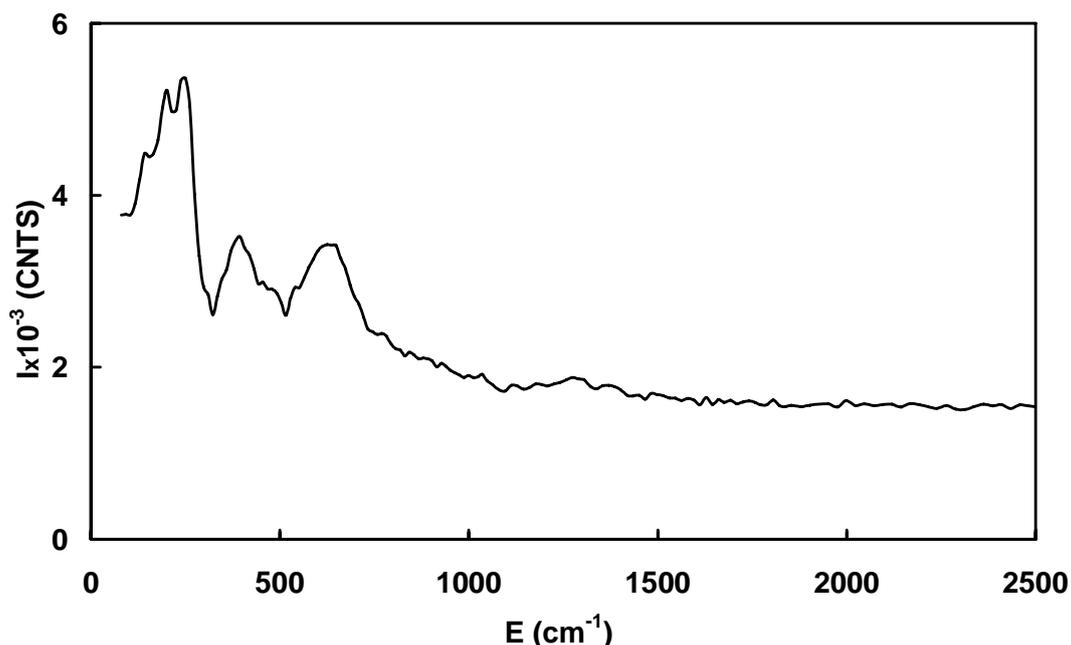


Figure 94 : Spectre INS du CeNi₁O_y (c) II pompé à 200°C

2 CeNi₁Al_{0,5}O_y (c) pompé à 200°C

La Figure 95 présente le spectre obtenu par INS du CeNi₁Al_{0,5}O_y(c) II pompé à 200°C pendant 10 heures. Par la suite, ce spectre a été utilisé comme « background » afin de visualiser plus facilement l'influence des différents traitements. Il présente 3 pics principaux à 250 cm⁻¹, 407 cm⁻¹ et 637 cm⁻¹ et un épaulement entre 780 cm⁻¹ et 1100 cm⁻¹. Les pics à 250 cm⁻¹, 407 cm⁻¹ et 637 cm⁻¹ ont été attribués aux groupements hydroxyles OH [184]. Le pic à 250 cm⁻¹ a 2 composantes, une à 187 cm⁻¹ et l'autre à 250 cm⁻¹ ce qui pourrait indiquer la présence de deux groupements hydroxyles OH dans des environnements sensiblement différents.

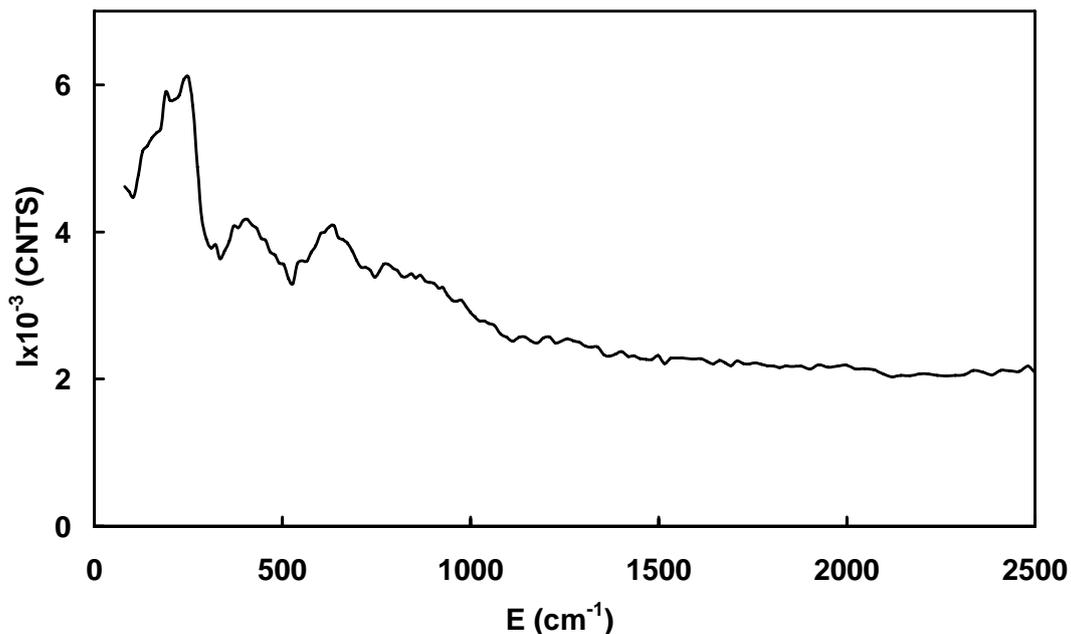


Figure 95 : Spectre INS du $CeNi_1Al_{0,5}O_y(c)$ II pompé à $200^\circ C$

3 $CeNi_1Zr_{0,5}O_y$ pompé à $200^\circ C$

La Figure 96 présente le spectre obtenu par INS du $CeNi_1Zr_{0,5}O_y(c)$ II pompé à $200^\circ C$ pendant 10 heures. Par la suite, ce spectre a été utilisé comme « background » afin de visualiser plus facilement l'influence des différents traitements. La Figure 96 présente des pics principaux à 250 cm^{-1} , 407 cm^{-1} , 660 cm^{-1} et 780 cm^{-1} . Comme précédemment, les pics à 250 cm^{-1} , 407 cm^{-1} et 660 cm^{-1} ont été attribués aux groupements hydroxyles OH [184].

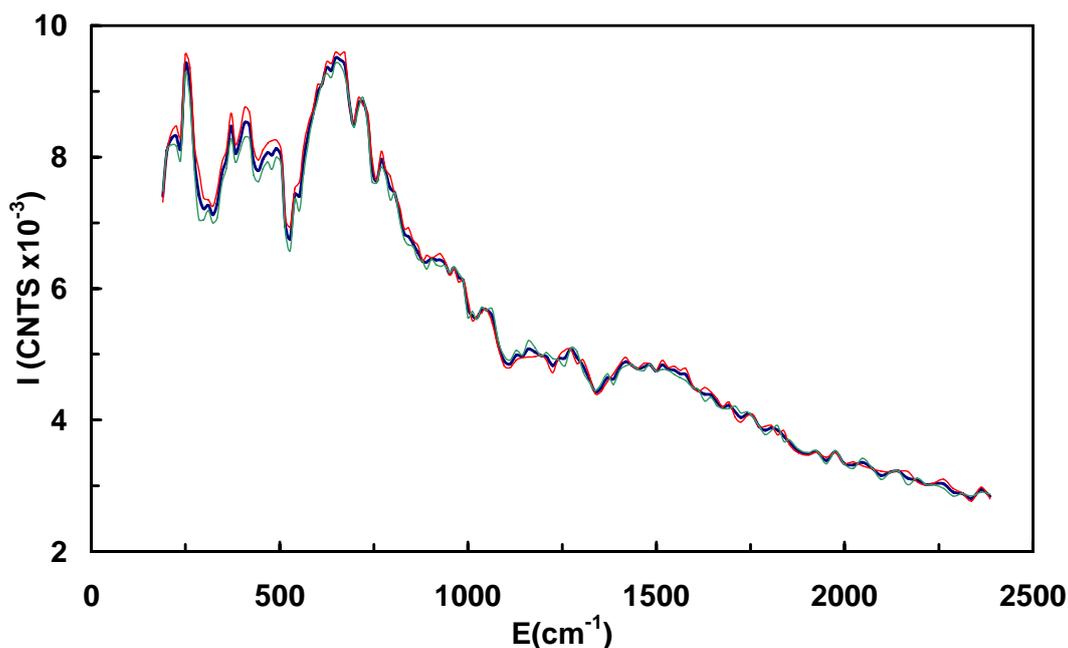


Figure 96 : Spectre INS du $CeNi_1Zr_{0,5}O_y$ (c) II pompé à $200^\circ C$
(1^{er} scan --, 2^{eme} scan --, moyenne -)

4 Comparaison des solides $CeNi_1O_y$ (c) II et $CeNi_1M_{0,5}O_y$ (c) II pompés

Le Tableau 33, le Tableau 34 et la Figure 97 présentent la comparaison des spectres obtenus par INS des solides $CeNi_1O_y$ (c) II, $CeNi_1Al_{0,5}O_y$ (c) II et $CeNi_1Zr_{0,5}O_y$ (c) II pompés à $200^\circ C$ pendant 10 heures.

Tableau 33: Position des pics obtenus par INS pour les solides $CeNi_1O_y$ (c) II, $CeNi_1Al_{0,5}O_y$ (c) II et $CeNi_1Zr_{0,5}O_y$ (c) II traités sous vide à $200^\circ C$

	Pic 1 (cm^{-1})	Pic 2 (cm^{-1})	Pic 3 (cm^{-1})	Pic 4 (cm^{-1})
$CeNi_1O_y$ (c) II	250	395	624	-
$CeNi_1Al_{0,5}O_y$ (c) II	250	407	637	780
$CeNi_1Zr_{0,5}O_y$ (c) II	250	407	660	780

Dans le Tableau 33 la position des pics, reportés de 1 à 4, a été pointée à la valeur maximale. Selon cette procédure, l'ajout d'aluminium ou de zirconium dans le solide binaire a pour conséquence un léger déplacement vers les hautes énergies des pics à 395 cm^{-1} (pic 2) et 624 cm^{-1} (pic 3).

Le Tableau 34 présente la position des composantes du premier pic (pic1). Trois composantes sont visibles à environ 150 cm^{-1} , 200 cm^{-1} et 250 cm^{-1} , pour l'oxyde mixte binaire. La composante à 250 cm^{-1} qui correspond au maximum pour le pic 1 ne change pas pour les oxydes étudiés.

Tableau 34: Position des composantes du pic 1 obtenues par INS pour le CeNi_1O_y (c) II et le $\text{CeNi}_1\text{M}_{0,5}\text{O}_y$ (c) II ($M = \text{Al}$ ou Zr) traités sous vide à 200°C

	Composante 1 (cm^{-1})	Composante 2 (cm^{-1})	Composante 3 (cm^{-1})
CeNi_1O_y (c) II	153	200	250
$\text{CeNi}_1\text{Al}_{0,5}\text{O}_y$ (c) II	épaulement	187	250
$\text{CeNi}_1\text{Zr}_{0,5}\text{O}_y$ (c) II	Non analysé	225	250

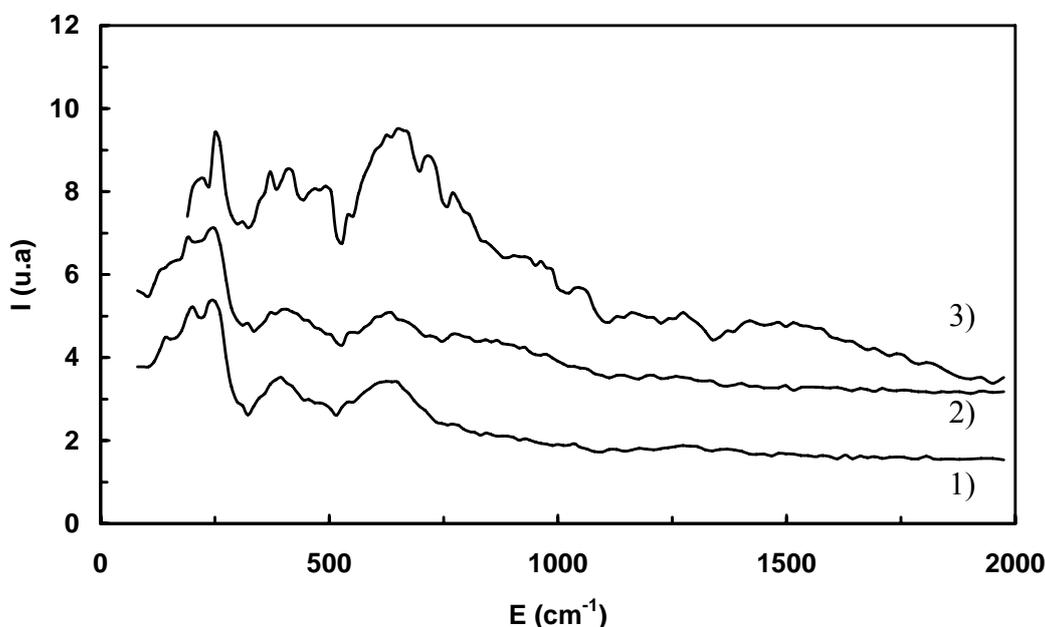


Figure 97: Spectre INS du CeNi_1O_y (c) II (1), $\text{CeNi}_1\text{Al}_{0,5}\text{O}_y$ (c) II (2) et $\text{CeNi}_1\text{Zr}_{0,5}\text{O}_y$ (c) II (3) pompé à 200°C pendant 10h.

Pour une comparaison plus aisée, la Figure 97 présente les spectres obtenus sur les trois solides de façon décalée. 3 pics sont observés à 250 cm^{-1} , 400 cm^{-1} et 660 cm^{-1} . Dans le cas du solide contenant du zirconium l'intensité des pics est relativement plus importante, ce qui peut être interprété par une concentration en groupements hydroxyles légèrement plus élevée.

C Caractérisation des espèces hydrogène contenues dans le solide à l'état partiellement réduit

1 CeNi₁O_y (c) II traité sous flux de H₂

a) CeNi₁O_y (c) II traité sous flux de H₂ à 250°C pendant 10h

La Figure 98 et la Figure 99 montrent les résultats obtenus par INS sur le solide CeNi₁O_y (c) II traité sous flux de H₂ à 250°C pendant 10h. La Figure 98 présente le spectre brut obtenu tandis que la Figure 99 présente un spectre auquel le « background » (Figure 94) a été soustrait. Par rapport au solide n'ayant pas été traité sous H₂, le niveau global du signal augmente, ce qui montre une augmentation de la quantité d'hydrogène insérée dans le solide.

Le spectre brut reporté sur la Figure 98 présente différents pics à 92 cm⁻¹, 250 cm⁻¹, 470 cm⁻¹ et 870 cm⁻¹. Un pic à 92 cm⁻¹ a déjà été observé et attribué à de l'hydrogène sous forme H₂ contenu dans la masse [185], cependant des analyses supplémentaires sont nécessaires pour pouvoir tirer des conclusions quant à la présence d'hydrogène moléculaire dans nos solides. Le pic à 250 cm⁻¹ a été attribué aux groupements hydroxyles notés CeNi-OH [184].

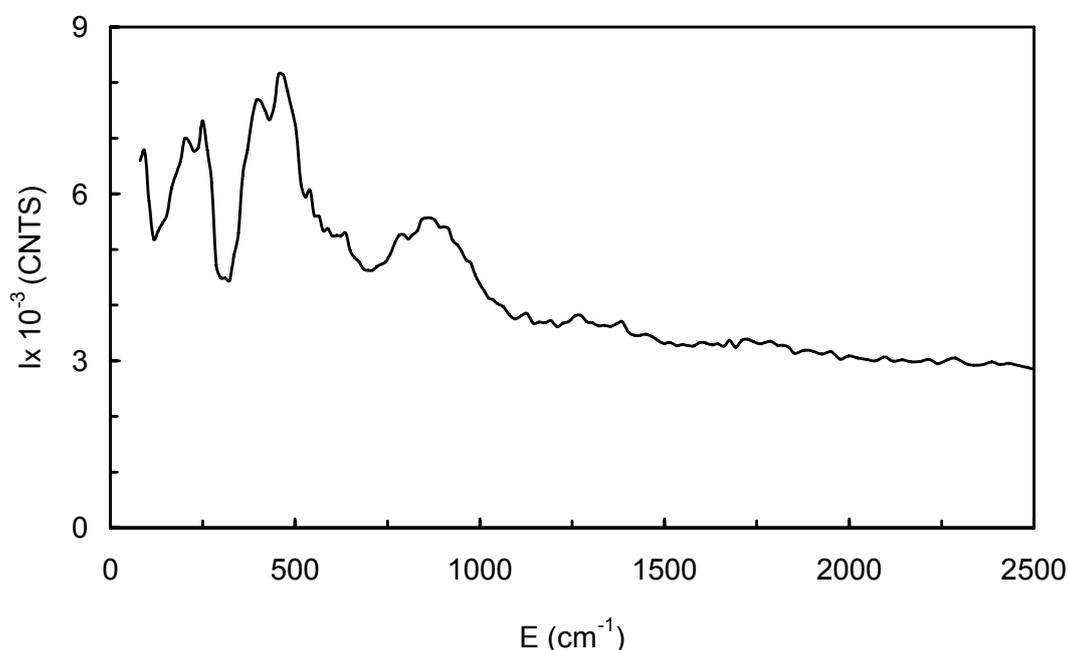


Figure 98 : Spectre INS du CeNi₁O_y (c) II traité sous flux de H₂ à 250°C pendant 10h.

La soustraction du « background » (Figure 99) accentue le pic à 470 cm⁻¹ et met en exergue un pic large à 870 cm⁻¹ mettant clairement en évidence l'insertion d'espèce hydrogène dans le solide lors du traitement sous H₂ à 250°C. Un pic à 490 cm⁻¹ a été observé

lors d'une étude précédente sur des solides à base de cérium et attribué à l'existence d'une espèce hydrure H^- [184]. L'obtention d'un pic dans cette gamme d'énergies a aussi été attribué à la présence d'espèce hydrure sur des composés sulfures [179, 180]. Le pic large à 870 cm^{-1} peut être comparé à celui obtenu entre 780 cm^{-1} et 1100 cm^{-1} dans une étude faisant intervenir du Nickel Raney et attribué à de l'hydrogène en interaction avec du nickel métallique [186].

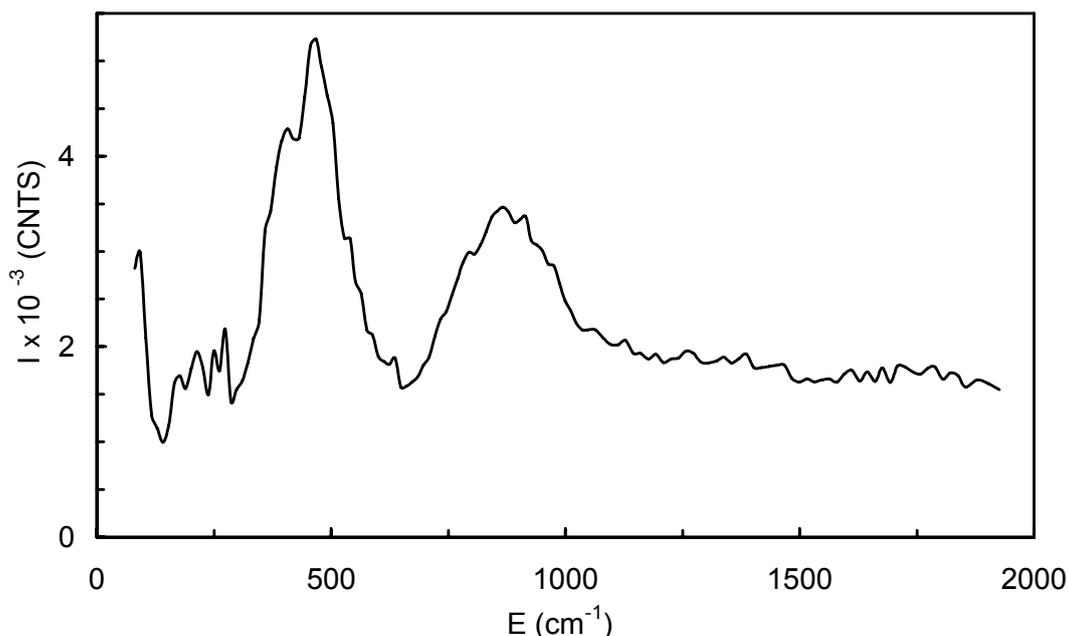


Figure 99 : Spectre INS du CeNi_1O_y (c) II traité sous flux de H_2 à 250°C pendant 10h dont le spectre du CeNi_1O_y (c) II pompé à 200°C a été soustrait

b) Réactivité sous O_2

La Figure 100 et la Figure 101 présentent les résultats obtenus par INS sur le solide CeNi_1O_y (c) II traité sous flux de H_2 à 250°C pendant 10h et oxydé sous air à température ambiante et pompé pendant 10min. La Figure 100 présente le spectre brut tandis que la Figure 101 présente le spectre après soustraction du background (Figure 94). La Figure 100 présente 2 pics à 200 cm^{-1} et 625 cm^{-1} ainsi qu'un pic large entre 780 cm^{-1} et 1100 cm^{-1} . La Figure 101 permet de mettre en évidence deux pics à 625 cm^{-1} et 870 cm^{-1} , le pic à 625 cm^{-1} étant plus important.

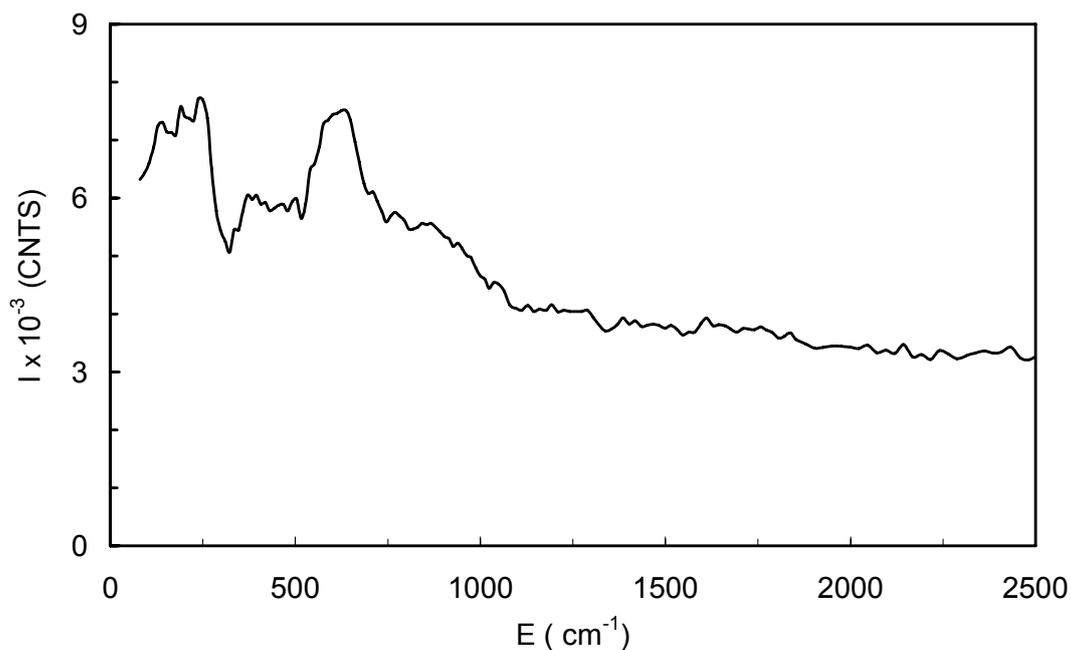


Figure 100 : Spectre INS du $CeNi_1O_y$ (c) II traité sous flux de H_2 à $250^\circ C$ pendant 10h puis oxydé sous air à température ambiante et pompé pendant 10 min



Figure 101 : Spectre INS du $CeNi_1O_y$ (c) II traité sous flux de H_2 à $250^\circ C$ pendant 10h, ré-oxydé par air à température ambiante puis pompé pendant 10min dont le spectre du $CeNi_1O_y$ pompé à $200^\circ C$ a été soustrait (Figure 94).

c) Comparaison

La Figure 102 rassemble les spectres obtenus par INS pour le solide $CeNi_1O_y$ (c) II traité sous hydrogène à 250°C pendant 10h (a), oxydé sous air à température ambiante et pompé (b). Pour ces différents spectres le background a été soustrait afin de visualiser plus aisément l'influence des traitements sur les espèces hydrogène.

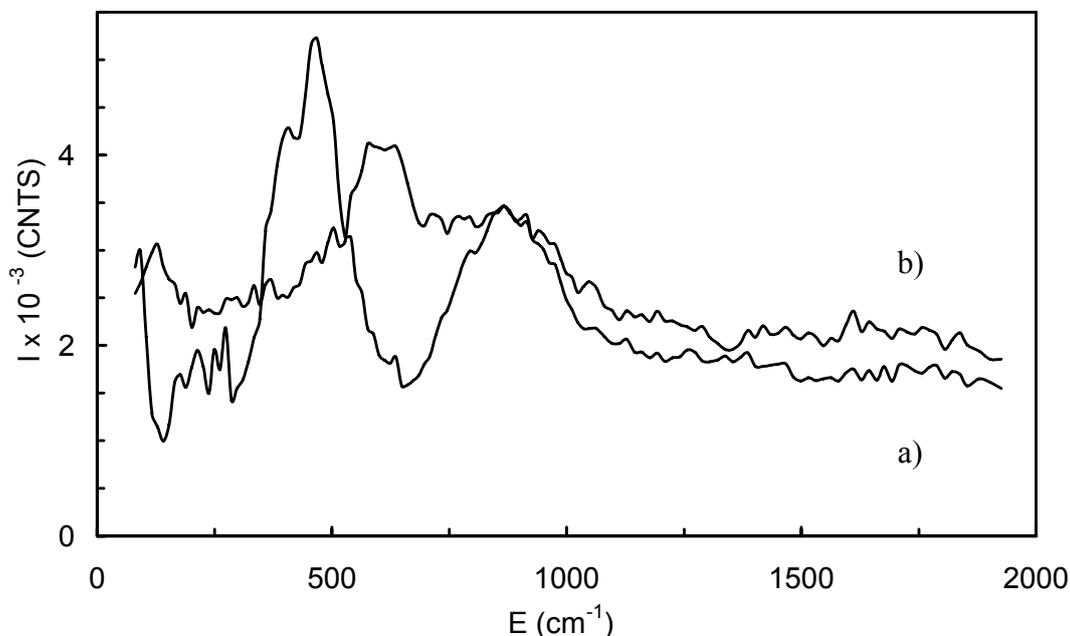
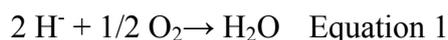


Figure 102 : spectre INS du $CeNi_1O_y$ (c) II traité sous flux de H_2 à 250°C (a) puis oxydé sous air à température ambiante et pompé pendant 10min (b) dont le spectre du $CeNi_1O_y$ (c) II pompé à 200°C a été soustrait.

Cette présentation met en évidence l'émergence d'un pic à 625 cm^{-1} qui a été attribué aux groupements hydroxyles OH parallèlement à la disparition du pic à 470 cm^{-1} attribué à l'espèce hydrure H^- . L'espèce hydrure réagit de manière violente avec l'oxygène gazeux, la réaction est exothermique constatée par le réchauffement spontané de la cellule, et en accord avec l'équation 1. L'eau formée génère la présence de groupements hydroxyles sur le solide.



Il est à noter que le signal ne revient pas à son niveau initial, en particulier pour le pic à 625 cm^{-1} (OH). Cela peut être expliqué par le fait que le pompage n'a pas été long et qu'il peut être insuffisant pour extraire tous les groupements hydroxyles formés lors de l'oxydation des espèces hydrure.

2 CeNi₁Zr_{0,5}O_y (c) II traité sous flux de H₂

a) CeNi₁Zr_{0,5}O_y(c) II traité sous flux d'hydrogène à 250°C

La Figure 103 et la Figure 104 montrent les résultats obtenus par INS sur le solide CeNi₁Zr_{0,5}O_y (c) II traité sous flux de H₂ à 250°C pendant 10h. La Figure 103 rassemble les différents passages (scans) obtenus et le spectre moyen de ceux-ci tandis que sur la Figure 104 est reporté le spectre moyen auquel le background a été soustrait. Par rapport au solide n'ayant pas été traité sous H₂, le niveau global du signal augmente, ce qui montre une augmentation de la quantité d'hydrogène insérée dans le solide. Sur la Figure 103 différents pics sont visibles à 250 cm⁻¹, 490 cm⁻¹, 660 cm⁻¹ et 920 cm⁻¹. La soustraction du background (Figure 96) permet d'accentuer le pic à 490 cm⁻¹ et 920 cm⁻¹. De manière générale des pics sont obtenus aux mêmes énergies que sur le solide binaire. Donc par analogie au solide binaire, les pics à 250 cm⁻¹ et 660 cm⁻¹ peuvent être attribués aux groupements hydroxyles OH et le pic à 490 cm⁻¹ aux espèces de type hydrure.

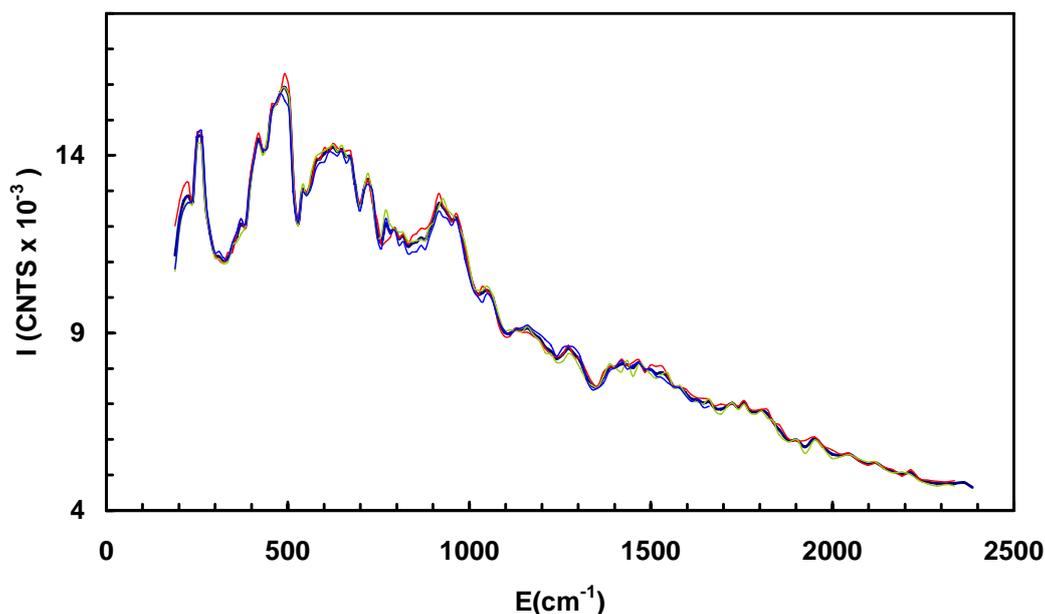


Figure 103 : Spectre INS du CeNi₁Zr_{0,5}O_y (c) II traité sous flux de H₂ à 250°C pendant 10h (1^{er} scan - - , 2^{eme} scan - - , 3^{eme} scan - - , moyenne -)

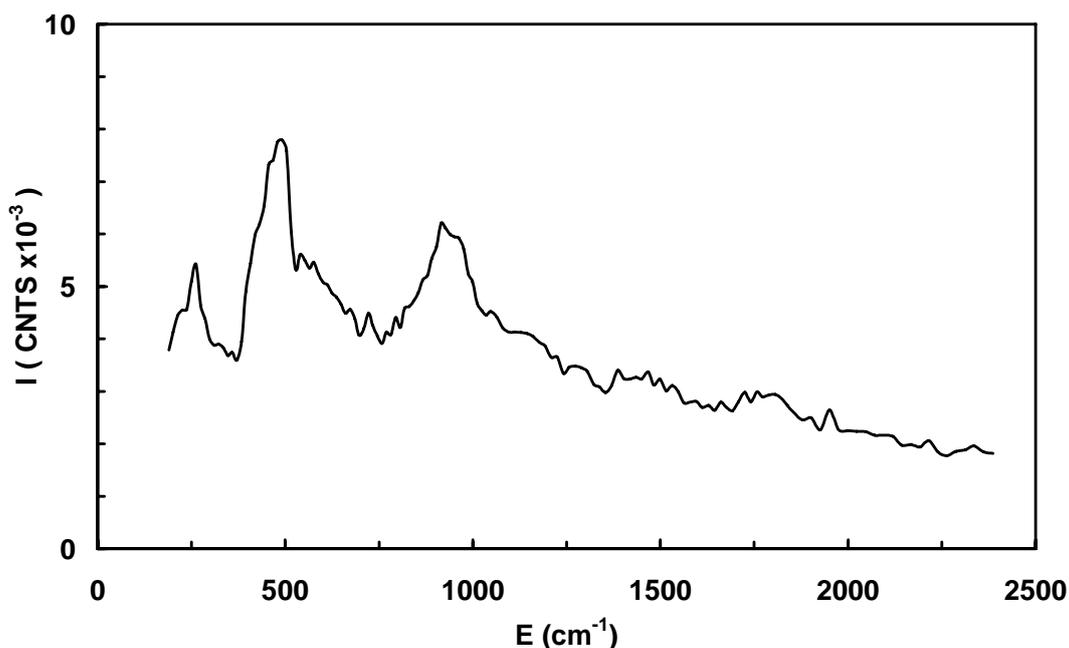


Figure 104 : Spectre INS du $CeNi_1Zr_{0,5}O_y$ (c) II traité sous flux de H_2 à $250^\circ C$ pendant 10h dont le spectre du $CeNi_1Zr_{0,5}O_y$ (c) II pompé à $200^\circ C$ a été soustrait

b) Réactivité avec O_2

La Figure 105 et la Figure 106 montrent les résultats obtenus par INS sur le solide $CeNi_1Zr_{0,5}O_y$ (c) II traité sous flux de H_2 à $250^\circ C$ pendant 10h, oxydé sous air puis pompé pendant 6h. La Figure 105 présente le spectre brut tandis que la Figure 106 présente un spectre auquel le background a été soustrait. Sur la Figure 105 différents pics sont observés à 250 cm^{-1} , 407 cm^{-1} et 660 cm^{-1} ainsi qu'un épaulement marqué entre 780 cm^{-1} et 1100 cm^{-1} . Une fois le background soustrait les intensités deviennent très faibles et prenant en compte l'incertitude il est délicat de conclure qu'un pic est visible. Ainsi le solide une fois oxydé et pompé de façon intense retrouve son état initial. Les espèces hydrogène créées lors du traitement sous H_2 ont réagi avec O_2 et disparaissent totalement.

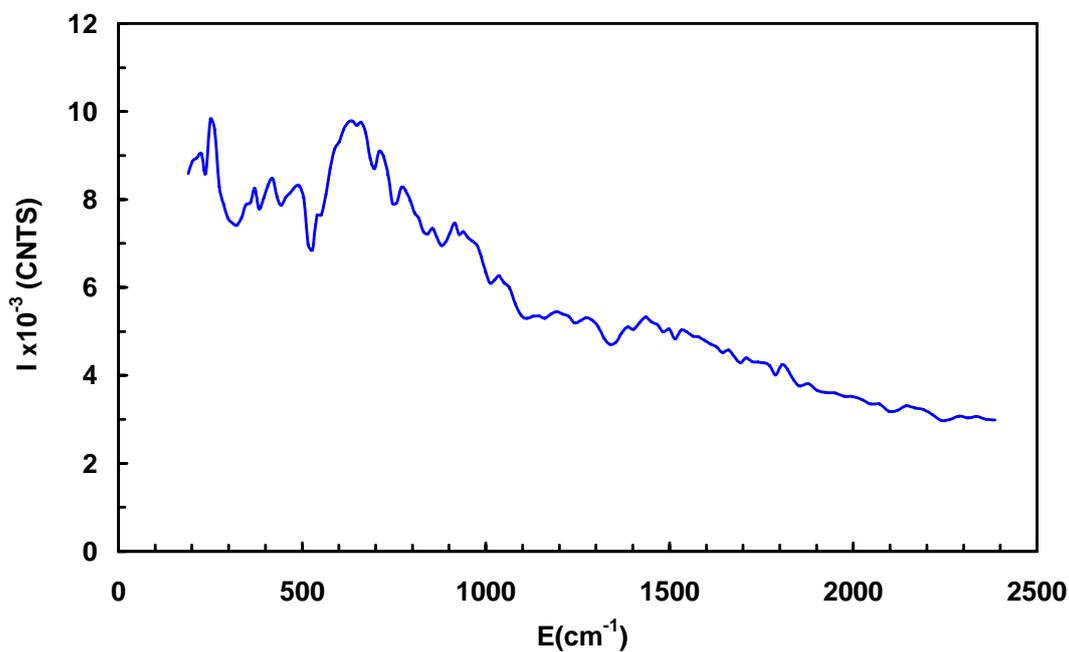


Figure 105 : Spectre INS du $CeNi_1Zr_{0,5}O_y$ (c) II traité sous flux de H_2 à $250^\circ C$ pendant 10h puis oxydé sous air et pompé pendant 6h.

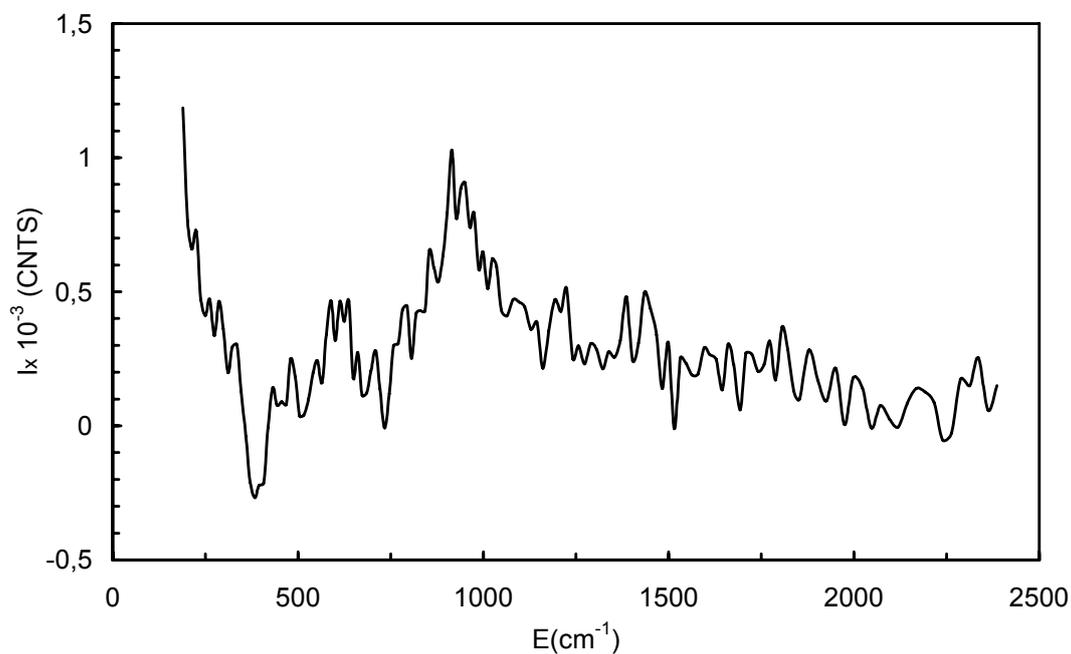


Figure 106 : Spectre INS du $CeNi_1Zr_{0,5}O_y$ (c) II traité sous flux de H_2 à $250^\circ C$ pendant 10h puis oxydé sous air et pompé pendant 6h dont le spectre du $CeNi_1Zr_{0,5}O_y$ (c) II pompé à $200^\circ C$ a été soustrait

3 CeNi₁Al_{0,5}O_y (c) II traité

a) CeNi₁Al_{0,5}O_y traité sous flux de H₂ à 100°C pendant 10h

L'influence de la température de traitement sous H₂ a été analysée sur le composé contenant Al. Différentes températures ont été appliquées: 100°C, 150°C et 250°C. La Figure 107 et la Figure 108 montrent les résultats obtenus par INS sur le solide CeNi₁Al_{0,5}O_y (c) traité sous flux de H₂ à 100°C pendant 10h. La Figure 107 correspond au spectre brut tandis que la Figure 108 présente le spectre une fois le background soustrait. Par rapport au solide n'ayant pas été traité sous H₂, le niveau global du signal augmente, ce qui montre une augmentation de la quantité d'hydrogène insérée dans le solide. Sur la Figure 107 différents pics apparaissent à 92 cm⁻¹, 250 cm⁻¹, 490 cm⁻¹ et 870 cm⁻¹ qui peuvent être attribués de manière analogue à précédemment.

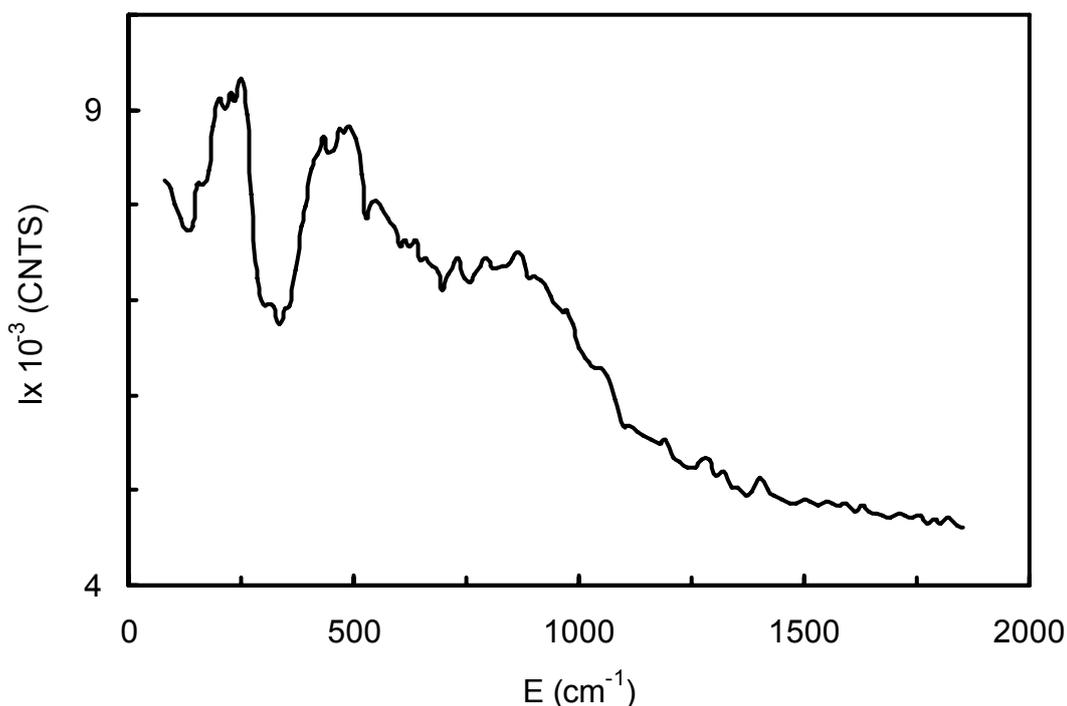


Figure 107: Spectre INS du CeNi₁Al_{0,5}O_y (c) II traité sous flux de H₂ à 100°C pendant 10h (BRUT)

Le spectre de la Figure 108 présente 3 pics à 92 cm^{-1} , 490 cm^{-1} et 870 cm^{-1} . Le fait d'avoir soustrait le background correspondant permet de mieux visualiser les modifications dues au traitement. Clairement deux pics principaux apparaissent à 490 cm^{-1} et 870 cm^{-1} et le pic à 250 cm^{-1} disparaît. Donc les espèces hydrogène insérées dans le solide grâce à une $T_T = 100^\circ\text{C}$ sont H^- et H^\bullet

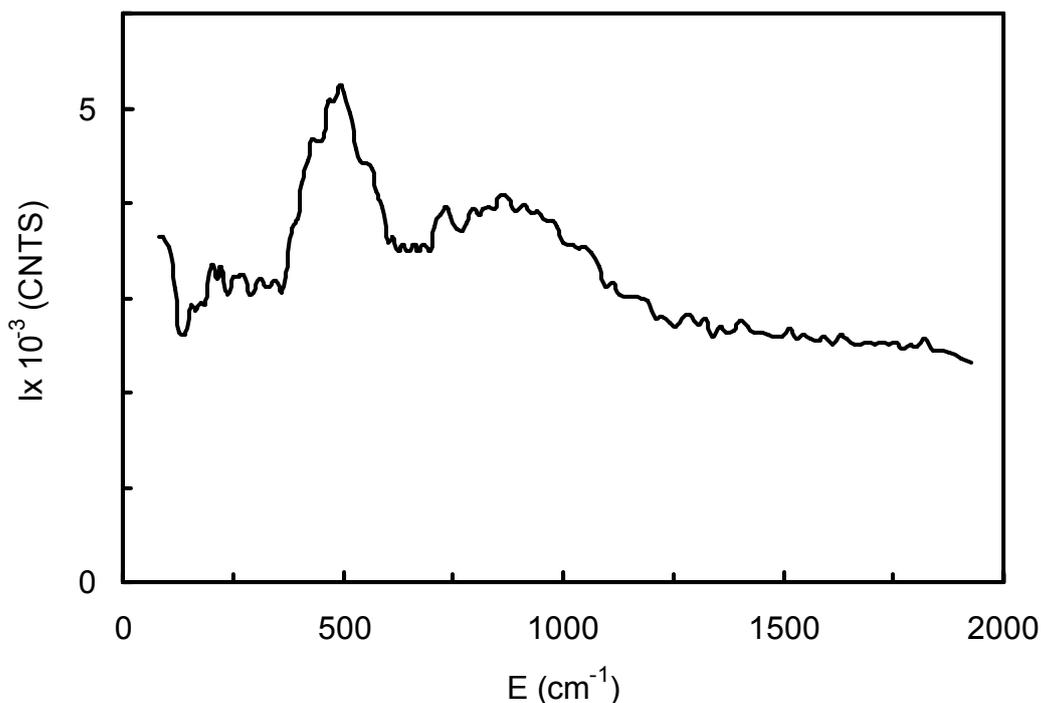


Figure 108: Spectre INS du $\text{CeNi}_1\text{Al}_{0,5}\text{O}_y$ traité sous flux de H_2 à 100°C pendant 10h où le background a été soustrait

b) $\text{CeNi}_1\text{Al}_{0,5}\text{O}_y$ (c) II traité sous flux de H_2 à 150°C pendant 10h

La Figure 109 et la Figure 110 montrent les résultats obtenus par INS sur le solide $\text{CeNi}_1\text{Al}_{0,5}\text{O}_y$ (c) II traité sous flux de H_2 à 150°C pendant 10h. La Figure 109 présente 3 pics à 250 cm^{-1} , 500 cm^{-1} et 540 cm^{-1} et un épaulement à environ 780 cm^{-1} . Le spectre de l'eau est complexe et peut perturber le spectre quasiment dans son ensemble ; il présente un large pic pour les énergies inférieures à 380 cm^{-1} et un autre pic large à 600 cm^{-1} [187]. Le résultat obtenu est caractéristique de la présence d'eau, montrant que lors du traitement sous H_2 à 150°C une certaine quantité d'eau est formée, ce qui n'a pas été observé après traitement à 100°C . Le spectre de la Figure 110 (background soustrait) présente 3 pics à 225 cm^{-1} , 540 cm^{-1} et 750 cm^{-1} . La présence d'eau ne permet pas de conclure sur l'insertion des espèces H^- et H^\bullet

mais il est envisageable que des groupements hydroxyles supplémentaires soient créés à cette température de traitement.

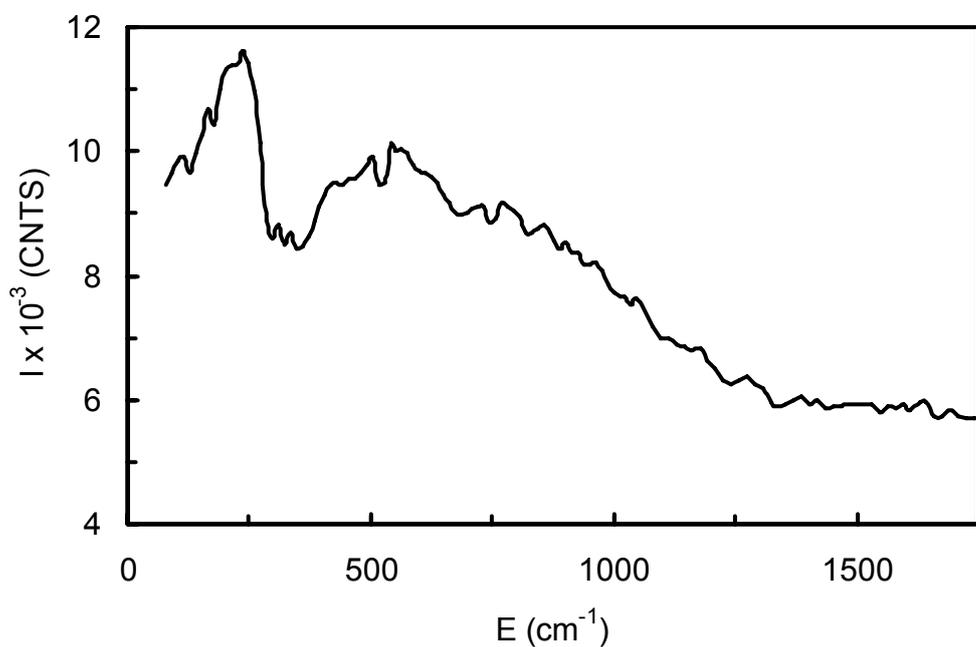


Figure 109 : Spectre INS du $\text{CeNi}_1\text{Al}_{0,5}\text{O}_y$ (c) II traité sous flux de H_2 à 150°C

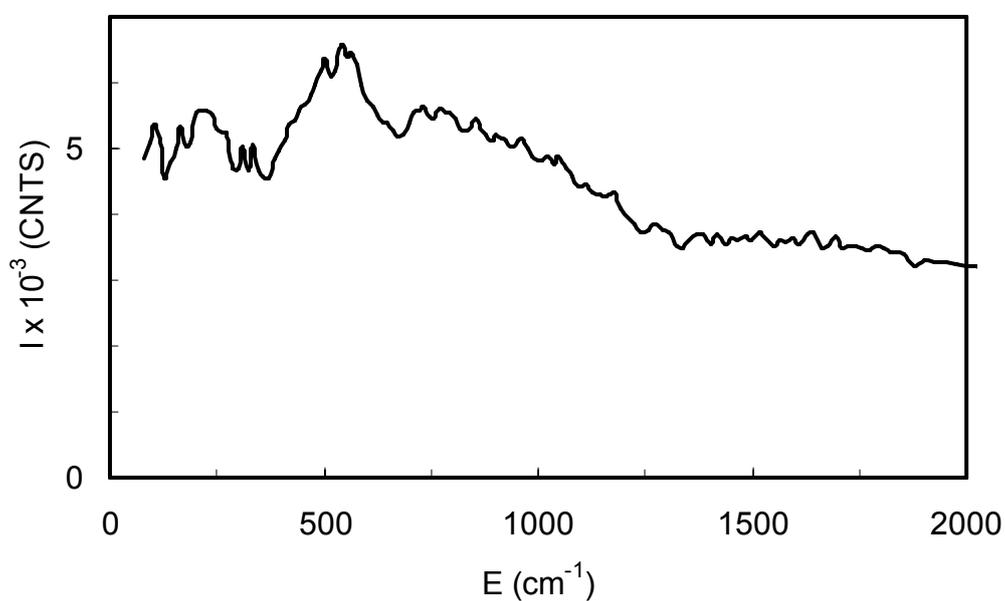


Figure 110: Spectre INS du $\text{CeNi}_1\text{Al}_{0,5}\text{O}_y$ (c) II traité sous flux de H_2 à 150°C pendant 10h (background a été soustrait)

c) CeNi₁Al_{0,5}O_y (c) II traité sous flux de H₂ à 250°C pendant 10h

La Figure 111 et la Figure 112 montrent les résultats obtenus par INS sur le solide CeNi₁Al_{0,5}O_y (c) II traité sous flux de H₂ à 250°C pendant 10h. Une insertion d'hydrogène est bien observée. Sur la Figure 111 et la Figure 112 différents pics sont obtenus à 250 cm⁻¹, 490 cm⁻¹ et 870 cm⁻¹, mieux visualisés grâce à la soustraction du spectre de CeNi₁Al_{0,5}O_y (c) II pompé à 200°C pendant 10 heures (background). L'amplitude du pic repéré à 92 cm⁻¹ est d'environ 1500 CNTS ce qui pourrait indiquer une augmentation de la quantité de H₂ dans la masse de l'oxyde. Comme précédemment, les pics à 250 cm⁻¹, 490 cm⁻¹ et 870 cm⁻¹ sont attribués à la présence, après le traitement sous flux d'hydrogène à 250°C, de groupements hydroxyles, d'espèces hydrure et d'hydrogène en interaction avec du nickel métallique.

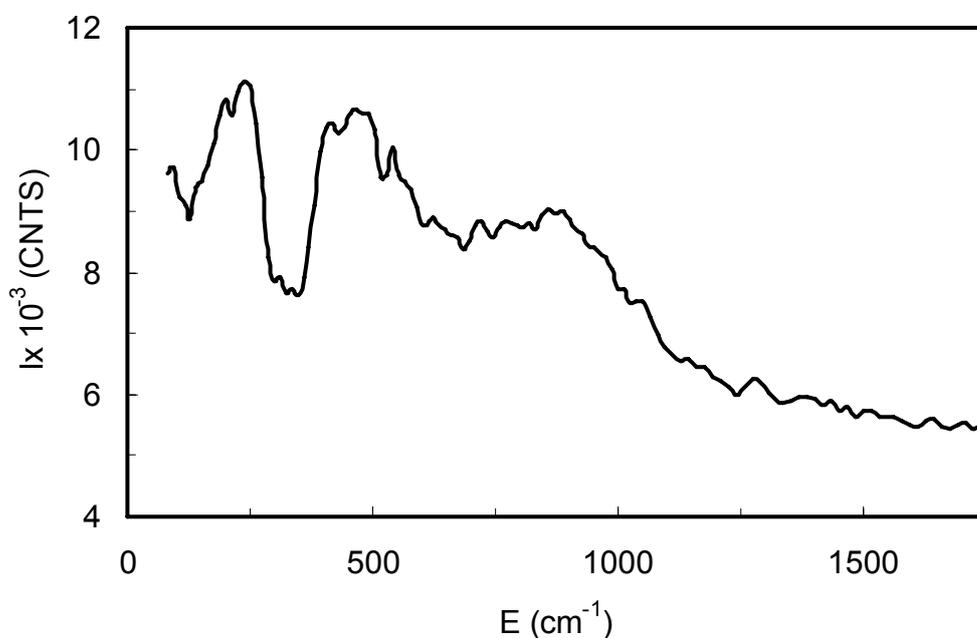


Figure 111: Spectre INS du CeNi₁Al_{0,5}O_y (c) II traité sous flux de H₂ à 250°C pendant 10h.

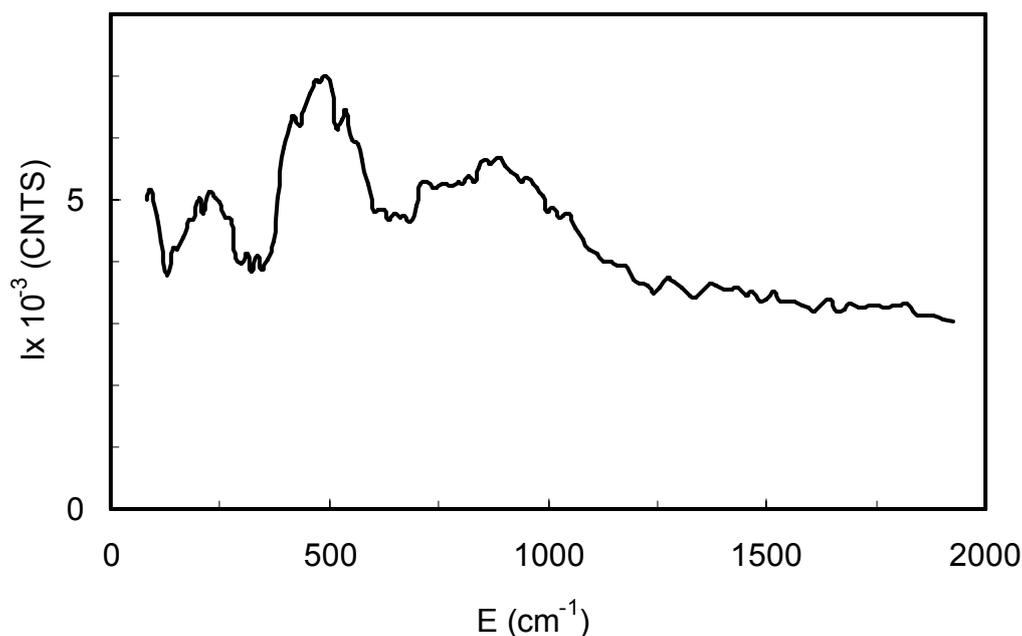


Figure 112: Spectre INS du $CeNi_1Al_{0,5}O_y$ (c) II traité sous flux de H_2 à $250^\circ C$ pendant 10h dont le « background » a été soustrait

d) $CeNi_1Al_{0,5}O_y$ (c) II traité sous flux de H_2 à $250^\circ C$ pendant 10h puis purgé à $200^\circ C$ sous He pendant 2 heures

Dans le cadre de l'étude sur la mobilité des espèces hydrogène, l'influence de différents traitements a été analysée, en particulier l'influence d'une purge sous hélium à $200^\circ C$. La Figure 113 et la Figure 114 montrent les résultats obtenus par INS sur le solide $CeNi_1Al_{0,5}O_y$ (c) II traité sous flux de H_2 à $250^\circ C$ pendant 10h puis purgé sous He pendant 2 heures à $200^\circ C$. La Figure 113 montre le spectre brut tandis que la Figure 114 présente le spectre quand le background (Figure 97) est soustrait. Sur la Figure 113 différents pics sont observés, à 92 cm^{-1} , 250 cm^{-1} , 480 cm^{-1} et 870 cm^{-1} . Et sur le spectre de la Figure 114, 3 pics à 250 cm^{-1} , à 480 cm^{-1} et 870 cm^{-1} sont nettement mieux visualisés. Le spectre obtenu a la même allure qu'après traitement sous H_2 à $250^\circ C$ (Figure 111), par conséquent la purge sous hélium ne semble pas avoir d'influence sur les espèces hydrogène en présence. Par contre le niveau global du spectre est plus bas, montrant une concentration en espèces hydrogène plus faible. Cependant une analyse fine est nécessaire et sera faite plus loin dans le document.

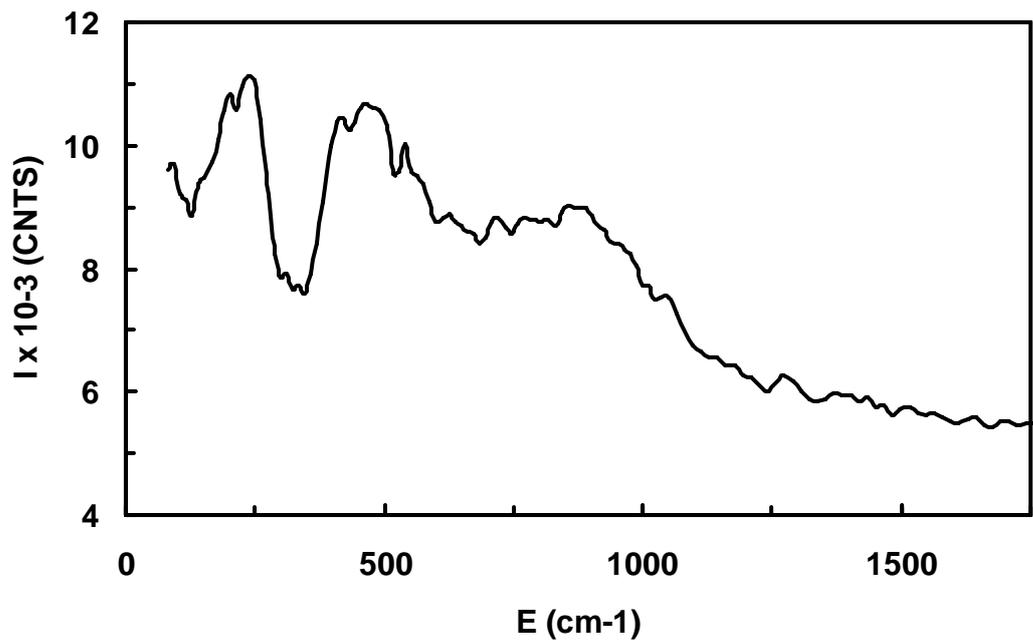


Figure 113: Spectre INS du CeNi₁Al_{0.5}O_y (c) II traité sous flux de H₂ à 250°C pendant 10h puis purgé à 200°C sous He pendant 2 heures.

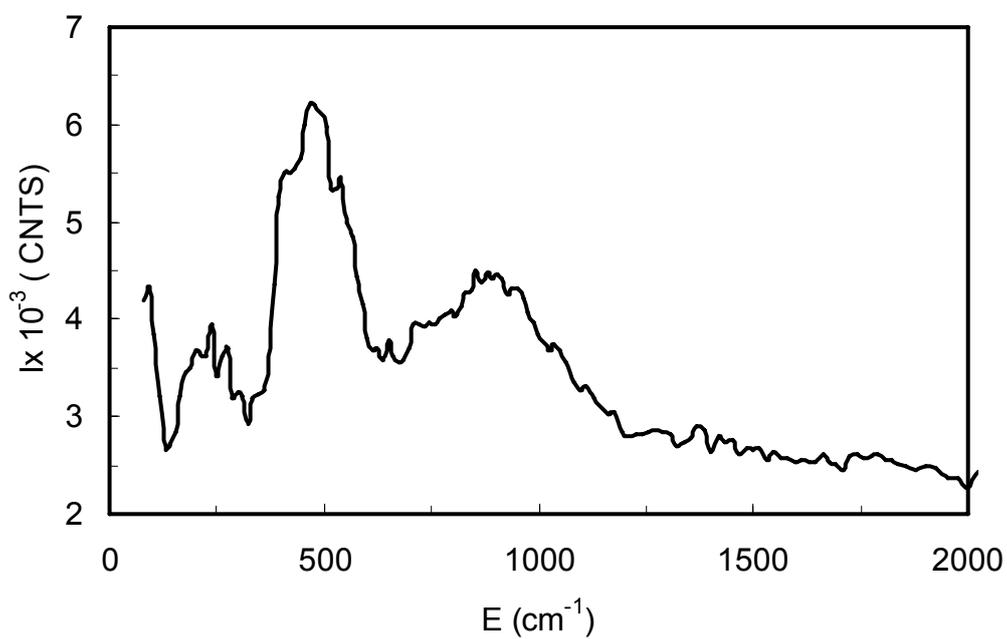


Figure 114: Spectre INS du CeNi₁Al_{0.5}O_y (c) II traité sous flux de H₂ à 250°C pendant 10h puis purgé à 200°C sous He pendant 2 heures dont le background a été soustrait

e) CeNi₁Al_{0,5}O_y (c) II traité sous flux de H₂ à 250°C puis oxydé sous air

La Figure 115 et la Figure 116 montrent les résultats obtenus par INS sur le solide CeNi₁Al_{0,5}O_y (c) II traité sous flux de H₂ à 250°C pendant 10h, purgé sous He pendant 2 heures à 200°C puis oxydé sous air à température ambiante. La Figure 115 présente plusieurs pics à 200 cm⁻¹, 395 cm⁻¹, 640 cm⁻¹ et 780 cm⁻¹.

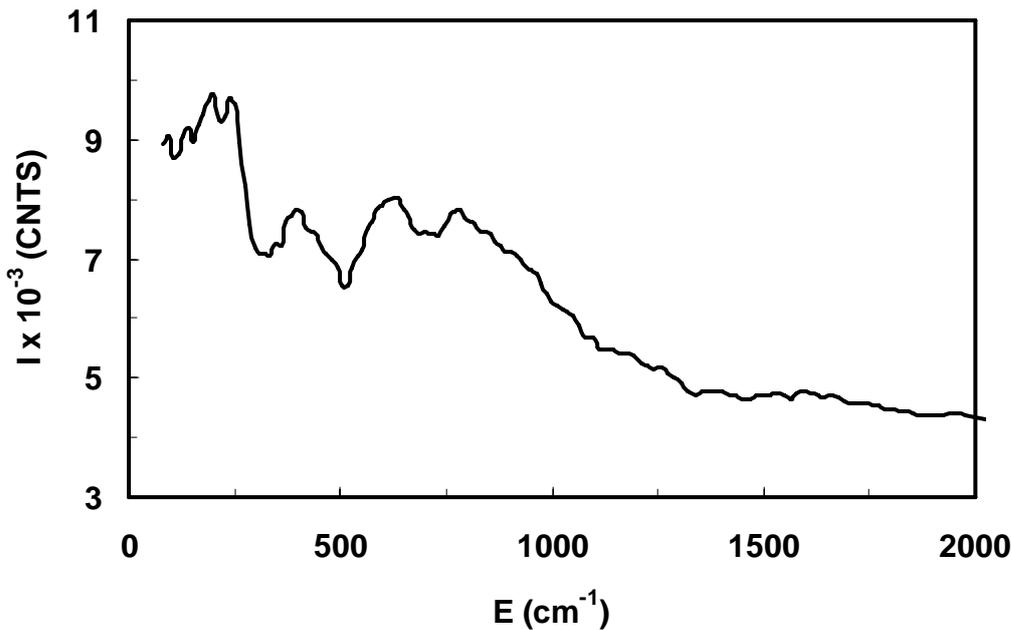


Figure 115: Spectre INS du CeNi₁Al_{0,5}O_y (c) II traité sous flux de H₂ à 250°C pendant 10h puis purgé sous flux d'hélium pendant 2 h puis +O₂ à l'air à température ambiante.

Le spectre de la Figure 116 (background soustrait) présente 3 pics à 395cm⁻¹, 590 cm⁻¹ et à 780 cm⁻¹ avec un pic large et faible aux alentours de 1600 cm⁻¹. De plus, un épaulement est visible entre 92 cm⁻¹ et 280 cm⁻¹. Ces différentes caractéristiques permettent de conclure à la présence d'eau, en accord avec la formation d'eau lors de l'oxydation des espèces hydrures.

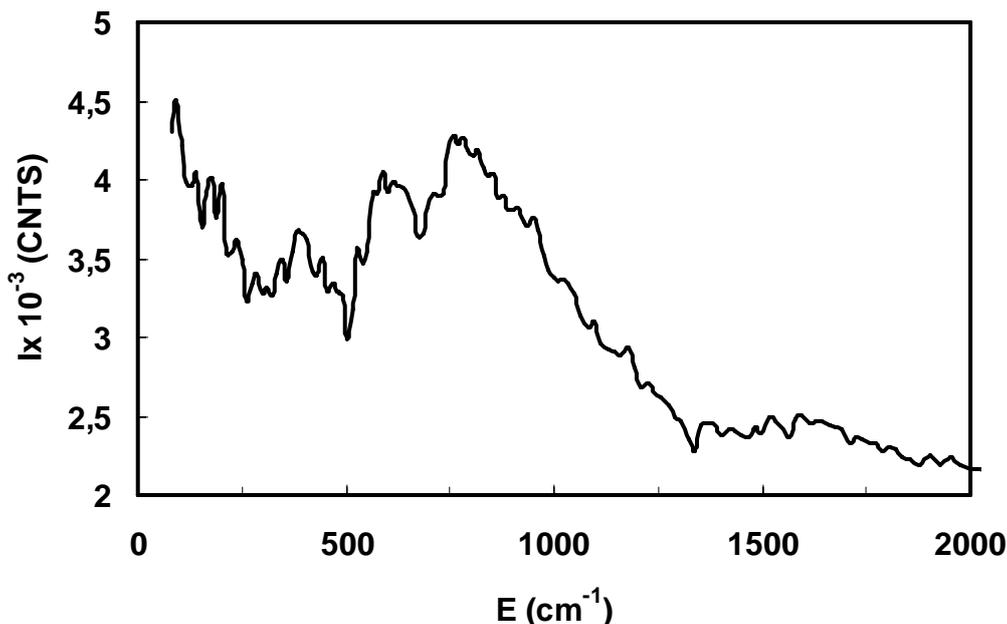


Figure 116: Spectre INS du $CeNi_1Al_{0,5}O_y$ (c) II traité sous flux de H_2 à $250^\circ C$ pendant 10h purgé sous flux d'hélium pendant 2h + O_2 à l'air à température ambiante dont le spectre du $CeNi_1Al_{0,5}O_y$ (c) II pompé à $200^\circ C$ a été soustrait (background)

f) $CeNi_1Al_{0,5}O_y$ (c) II traité sous H_2 à $250^\circ C$ puis traité sous isoprène

La réactivité des espèces hydrogène lors de l'hydrogénation de l'isoprène à $150^\circ C$ (dosage chimique) a été étudiée. La Figure 117 et la Figure 118 montrent les résultats obtenus par INS sur le solide $CeNi_1Al_{0,5}O_y$ (c) II traité sous flux de H_2 à $250^\circ C$ pendant 10h puis sous isoprène+ hélium à $150^\circ C$ pendant 42h et purgé 20 min sous hélium. La Figure 117 présente le spectre brut. La soustraction du background permet de mieux visualiser les pics à 92 cm^{-1} , 230 cm^{-1} , 490 cm^{-1} et 890 cm^{-1} (Figure 118). L'allure du spectre ressemble à celui obtenu après traitement sous H_2 à $250^\circ C$ même si le niveau du spectre obtenu est plus bas. Par conséquent ce traitement sous flux d'isoprène influence la quantité d'hydrogène mais ne semble pas avoir d'influence sur les différentes espèces en présence, cependant une analyse fine sera faite plus loin dans le document.

A titre de comparaison, à ce stade de l'étude, le Tableau 35 récapitule la position et les attributions des pics obtenus sur $CeNi_1Al_{0,5}O_y$ (c) II avec les différents traitements effectués.

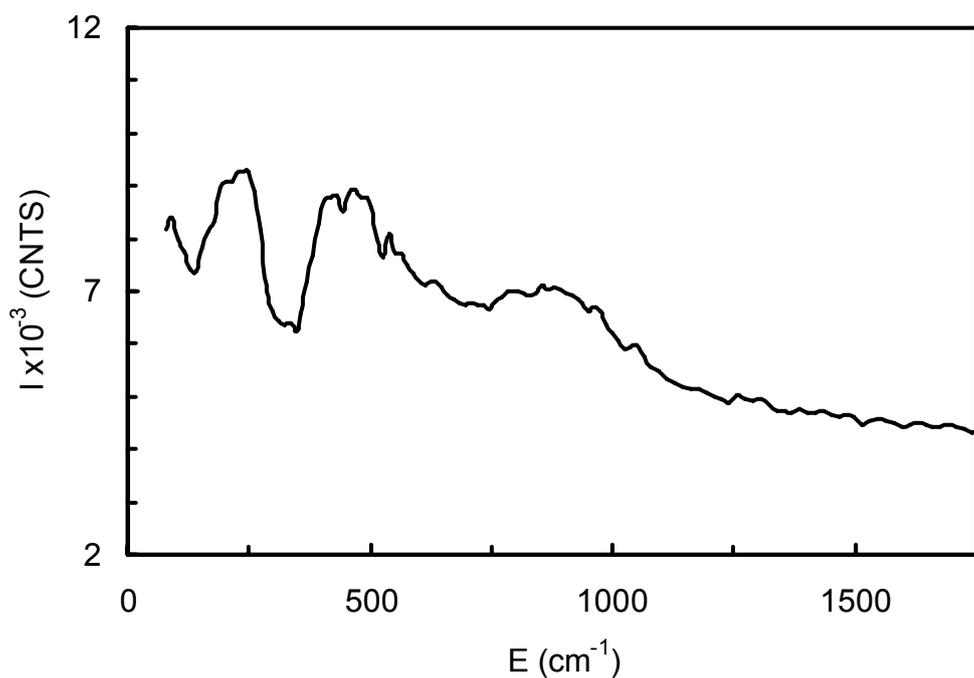


Figure 117: Spectre INS du $CeNi_1Al_{0,5}O_y$ (c) II traité sous flux de H_2 à $250^\circ C$ pendant 10h + 42h de traitement isoprène puis purgé sous flux d'hélium pendant 20min

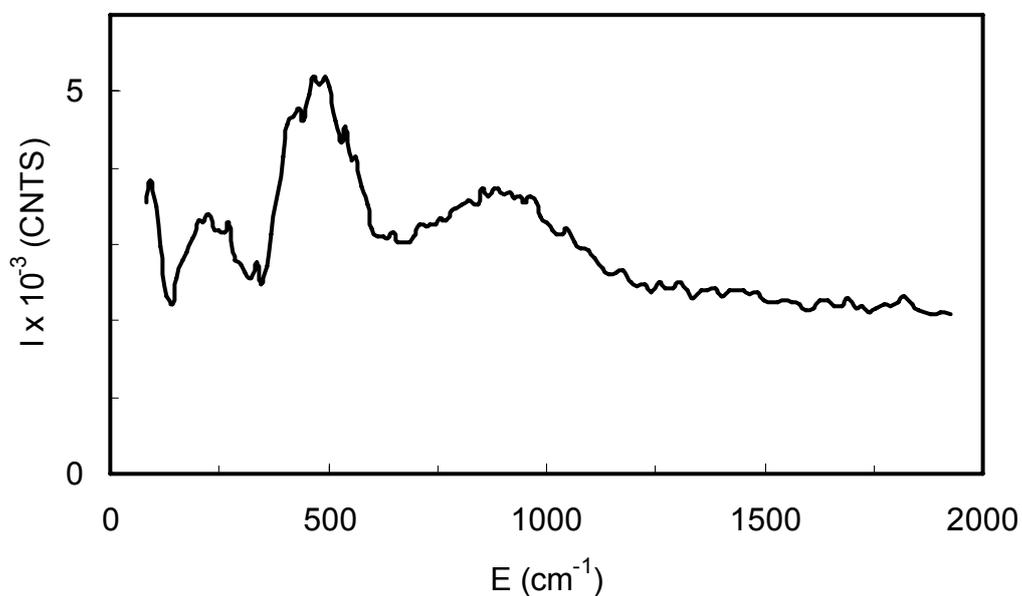


Figure 118: Spectre INS du $CeNi_1Al_{0,5}O_y$ (c) II traité sous flux de H_2 à $250^\circ C$ pendant 10h + 42h de traitement isoprène puis purgé sous flux d'hélium pendant 20 min dont le background a été soustrait.

Tableau 35: Position des pics obtenus par INS pour le CeNi₁Al_{0,5}O_y (c) II en fonction des différents traitements

	Traitement	H ₂ (cm ⁻¹)	OH Pic 1 (cm ⁻¹)	OH Pic 2 (cm ⁻¹)	H ⁻ (cm ⁻¹)	OH Pic 3 (cm ⁻¹)	H [•] (cm ⁻¹)
CeNi ₁ Al _{0,5} O _y (c) II	Pompé 200°C	-	250	407	-	637	780
CeNi ₁ Al _{0,5} O _y (c) II	H ₂ T _T =100°C	92	250	-	490		870
CeNi ₁ Al _{0,5} O _y (c) II	H ₂ T _T =150°C	92	225	-	540	-	“750”
CeNi ₁ Al _{0,5} O _y (c) II	H ₂ T _T =250°C	92	250	-	490	-	870
CeNi ₁ Al _{0,5} O _y (c) II	H ₂ T _T =250°C et He à 200°C	92	250	-	480	-	870
CeNi ₁ Al _{0,5} O _y (c) II	H ₂ T _T =250°C +O ₂	-	200	395	-	590	“780”
CeNi ₁ Al _{0,5} O _y (c) II	H ₂ T _T =250°C + Isoprène 42 h	92	230	-	490	-	890

4 Comparaison

a) Influence de Al et Zr

La Figure 119 présente les spectres INS obtenus sur les solides CeNi₁Al_{0,5}O_y (c) II, CeNi₁Zr_{0,5}O_y (c) II et CeNi₁O_y (c) II traités à 250°C sous flux d’hydrogène pendant 10 heures. Pour chaque spectre le background a été soustrait. De manière générale, les spectres présentent des pics à 490 cm⁻¹ et 870 cm⁻¹ attribués à la présence d’espèces hydrure et d’hydrogène en interaction avec du nickel métallique. Un pic à 250 cm⁻¹ est observable sur les composés ternaires montrant que les groupements hydroxyles formés lors du traitement sous H₂ sont augmentés sur ces solides. Le composé contenant du zirconium présente des pics plus fins avec un léger déplacement.

Cette présentation (même si le background a été soustrait) met en évidence que l’ajout d’aluminium ou du zirconium augmente l’intensité du signal par rapport au binaire. Cette augmentation est liée à une insertion d’hydrogène globalement plus importante pour les oxydes ternaires. La quantité d’hydrogène mesurée grâce au test isoprène, décrit

précédemment, a montré que, pour une température de pré-traitement de 250°C sous hydrogène, on obtient $H^* = 28 \text{ mmol.g}^{-1}$ pour le solide CeNi_1O_y (c) II, $H^* = 37 \text{ mmol.g}^{-1}$ pour le solide $\text{CeNi}_1\text{Al}_{0,5}\text{O}_y$ (c) II et $H^* = 37 \text{ mmol.g}^{-1}$ pour le composé $\text{CeNi}_1\text{Zr}_{0,5}\text{O}_y$ (c) II.

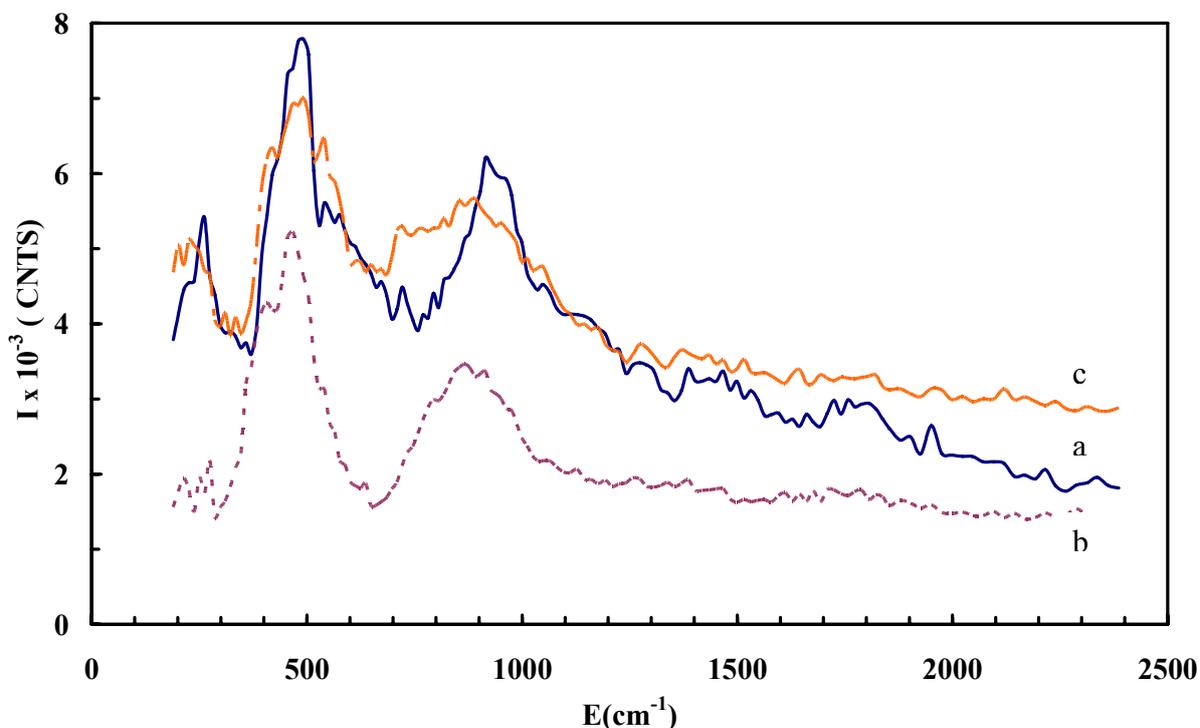


Figure 119 : Comparaison entre les solides $\text{CeNi}_1\text{Zr}_{0,5}\text{O}_y$ (c) II (a), CeNi_1O_y (c) II (b) et $\text{CeNi}_1\text{Al}_{0,5}\text{O}_y$ (c) II (c) traités à 250°C sous H_2 (avec background soustrait).

La Figure 120 montre un zoom sur le pic attribué aux espèces hydrures H^- et les positions des différentes composantes de ce pic sont reportées dans le Tableau 36. Le pic d'intensité maximale est aussi précisé. Cela permet de mettre en évidence que ces différentes composantes sont présentes dans les solides étudiés mais avec des proportions très différentes. Pour le solide CeNi_1O_y (c), deux composantes plus intenses sont observées à 420 cm^{-1} et 470 cm^{-1} , pour le solide $\text{CeNi}_1\text{Al}_{0,5}\text{O}_y$ (c) II quatre composantes sont bien visibles à 420 cm^{-1} , 470 cm^{-1} , 490 cm^{-1} et 540 cm^{-1} alors que pour $\text{CeNi}_1\text{Zr}_{0,5}\text{O}_y$ (c) II, la composante à 420 cm^{-1} qui chute et apparaît sous forme d'épaule faible, les autres composantes à 470 cm^{-1} , 490 cm^{-1} et 540 cm^{-1} sont visibles, les deux dernières étant plus marquées.

Tableau 36 : Composantes du pic correspondant à l'hydrure H des solides traités à 250°C sous flux de H₂

	1 (cm ⁻¹)	2 (cm ⁻¹)	3 (cm ⁻¹)	4 (cm ⁻¹)
CeNi ₁ O _y (c) II	420	470*	épaulement	épaulement
CeNi ₁ Al _{0,5} O _y (c) II	420	470*	490*	540
CeNi ₁ Zr _{0,5} O _y (c) II	épaulement	470	490*	540

* pic le plus intense

L'ajout d'Al et Zr augmente la composante à 540 cm⁻¹ et surtout celle à 490 cm⁻¹. L'ajout d'aluminium n'a pas d'influence sur la composante à 470 cm⁻¹ et augmente un peu celle à 420 cm⁻¹. Donc les espèces hydrures sont vraisemblablement dans différents environnements et ils sont en proportion différente selon les solides. Etant donné que la présence de solution solide a été montrée en présence de Al et surtout sur le composé contenant Zr, la composante à 490 cm⁻¹, qui apparaît comme principale sur le solide CeNi₁Zr_{0,5}O_y, pourrait être attribuée à une espèce hydrure liée à un cation Ni en solution solide. Cette composante est aussi la plus intense sur le solide CeNi₁Al_{0,5}O_y traité sous H₂ à 100°C en accord avec une réduction à plus basse température des espèces Ni en solution solide. Cependant, des études complémentaires sont nécessaires pour attribuer les différentes composantes de manière précise aux différents environnements.

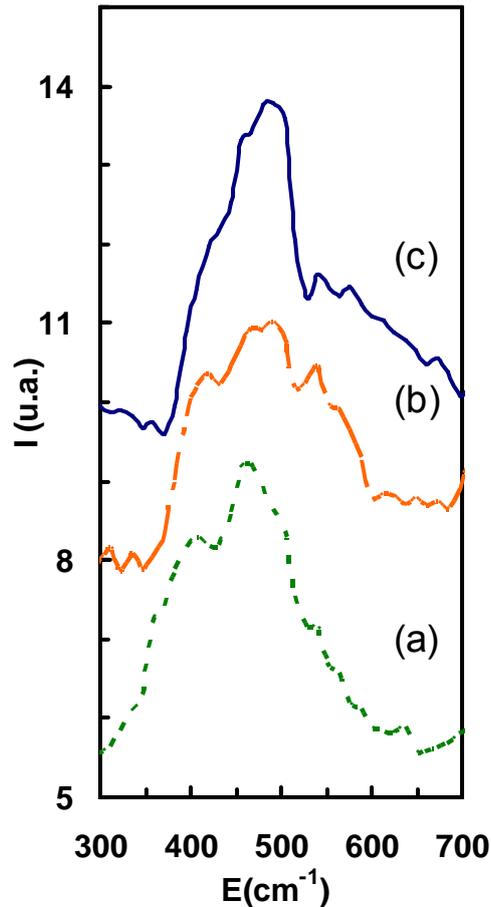


Figure 120 Zoom décalé de la figure 118 avec des spectres décalés. Comparaison entre les solides (a) $CeNi_1O_y$ (c) II, (b) $CeNi_1Al_{0,5}O_y$ (c) II et (c) $CeNi_1Zr_{0,5}O_y$ (c) II traités à $250^\circ C$ sous H_2 dont les backgrounds ont été soustraits.

b) Evolution suivant la température de traitement

Les Figure 121 à 123 regroupent les spectres obtenus par INS sur le solide $CeNi_1Al_{0,5}O_y$ (c) II traité à $100^\circ C$, $150^\circ C$ et $250^\circ C$ sous flux d'hydrogène. Pour une meilleure visualisation de l'effet de la température de prétraitement sur l'insertion des espèces hydrogène dans le solide la Figure 123 et la Figure 124 présentent uniquement les températures de pré-traitement de $100^\circ C$ et $250^\circ C$, où le background a été soustrait. Le solide $CeNi_1Al_{0,5}O_y$ (c) II traité à $150^\circ C$ qui présente un très fort élargissement entre 350 cm^{-1} et 750 cm^{-1} , dû à la présence d'eau, n'est pas présenté.

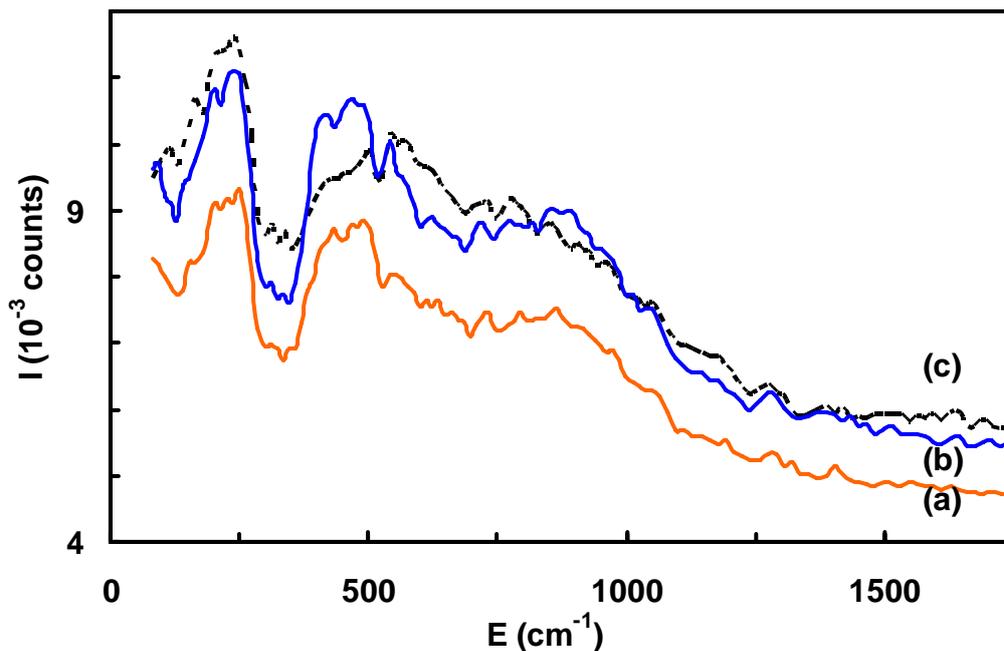


Figure 121: Spectres bruts obtenus sur $CeNi_1Al_{0.5}O_y$ (c) II traité sous H_2 à $100^\circ C$ (a), à $250^\circ C$ (b), et à $150^\circ C$ (c)

L'étude de la Figure 121 montre, sur les spectres bruts, que l'augmentation de la température de pré-traitement sous hydrogène augmente le niveau global du signal, en comparant le traitement à $100^\circ C$ par rapport au traitement à $250^\circ C$. Par dosage chimique l'influence de la température de traitement sous H_2 a aussi été observée. Pour le solide $CeNi_1Al_{0.5}O_y$ (c) II traité sous hydrogène à $100^\circ C$ une concentration en hydrogène $H^*=4.1\text{mmol.g}^{-1}$ a été obtenue, traité à $150^\circ C$ la concentration H^* est de $5,8\text{mmol.g}^{-1}$ et après traitement à $250^\circ C$ celle-ci est égale à $37,2\text{mmol.g}^{-1}$. Ainsi, globalement les deux techniques montrent une augmentation de la quantité d'hydrogène contenue dans le solide avec la température de traitement. Cependant clairement seule l'analyse INS met en évidence une quantité déjà relativement grande d'hydrogène dans le solide après traitement à $100^\circ C$, avec l'impression que toutes les espèces hydrogène sont en présence. Ceci peut être expliqué par le fait que le dosage chimique fait intervenir des sites d'hydrogénation qui doivent être créés pour pouvoir doser l'hydrogène. Le pic à 92cm^{-1} qui peut être attribué à du H_2 contenu dans la masse [185] semble légèrement plus marqué pour le traitement à $250^\circ C$.

En faisant abstraction du traitement à $150^\circ C$, l'observation attentive du pic attribué à des espèces hydrures (Figure 122) montre une très forte augmentation de toutes les composantes du pic mais plus particulièrement de la composante à 540cm^{-1} .

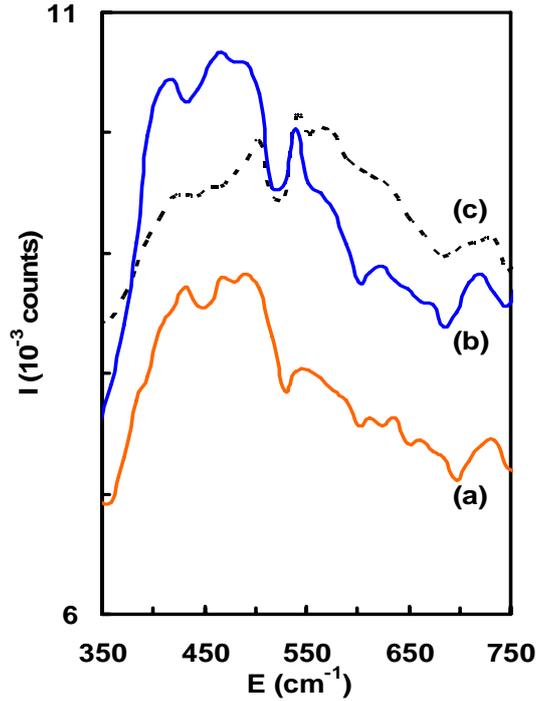


Figure 122: Zoom figure 120. Spectres bruts obtenus sur $CeNi_1Al_{0,5}O_y$ (c)
 II traité sous H_2 à $100^\circ C$ (a), à $250^\circ C$ (b), et à $150^\circ C$ (c)

La soustraction du background met en évidence que le traitement sous hydrogène à $250^\circ C$ augmente sur le solide la concentration en groupements hydroxyles **OH** (Figure 123). La Figure 124 montre l'évolution du pic attribué aux hydrures lors du traitement sous flux d'hydrogène pour le solide $CeNi_1Al_{0,5}O_y$ (c) II traité à $100^\circ C$ et $250^\circ C$. Il apparaît clairement que le pic attribué à des espèces hydrures est non seulement déjà présent après traitement sous H_2 à $100^\circ C$, mais aussi que toutes les composantes sont aussi présentes. Pour une température de $100^\circ C$ la composante à 490 cm^{-1} est la plus importante. Les composantes à 420 cm^{-1} et surtout à 540 cm^{-1} sont augmentées pour une température de traitement de $250^\circ C$.

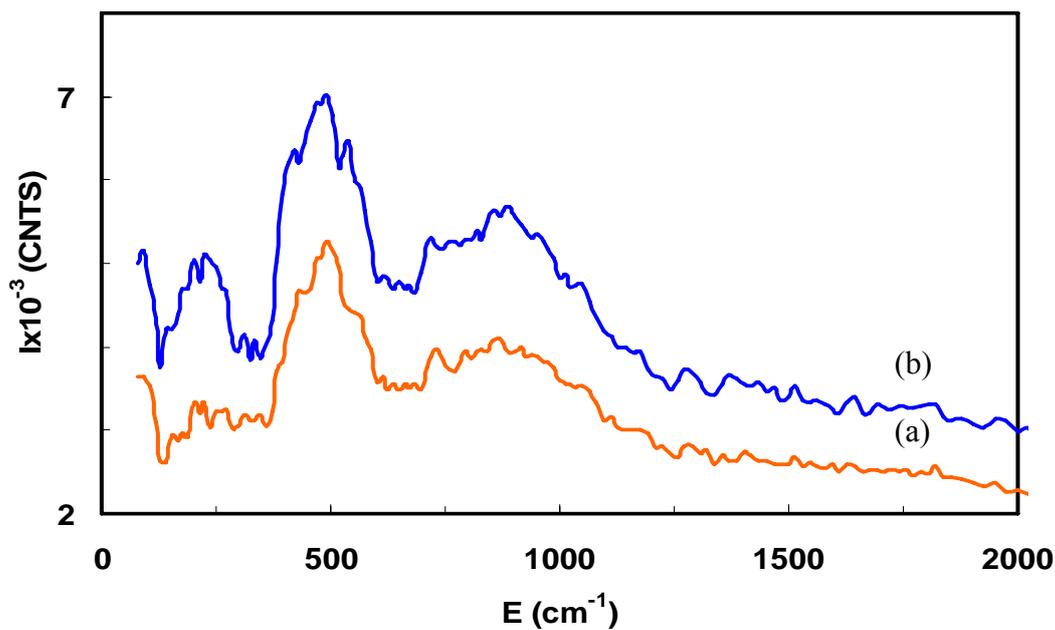


Figure 123: Comparaison pour le $CeNi_1Al_{0,5}O_y$ (c) II traité sous H_2 à $100^\circ C$ (a) et à $250^\circ C$ (b) dont le spectre du $CeNi_1Al_{0,5}O_y$ (c) II pompé à $200^\circ C$ a été soustrait (Figure 95).

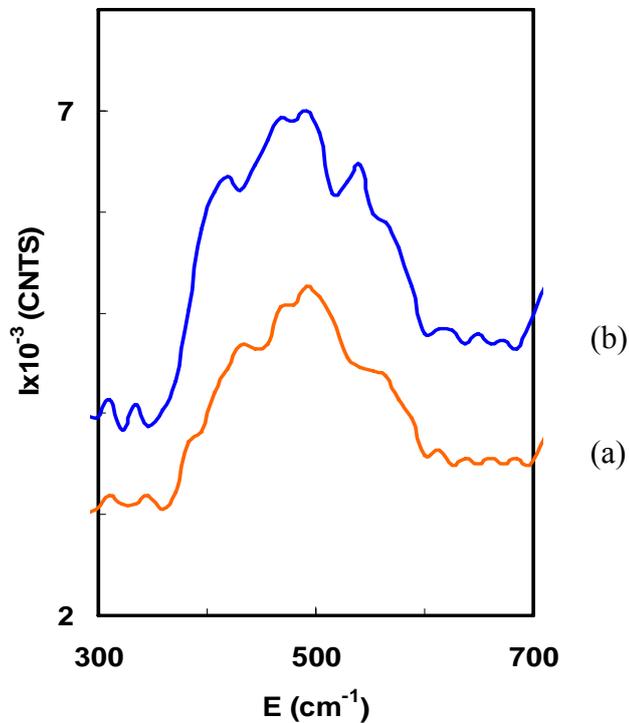


Figure 124: Zoom figure 122. Comparaison pour le $CeNi_1Al_{0,5}O_y$ (c) II traité sous H_2 à $100^\circ C$ (a), à $250^\circ C$ (b)

c) Etudes sur la mobilité et la réactivité des espèces hydrogène

La Figure 126 et la Figure 127 montrent les spectres obtenus par INS sur le $CeNi_1Al_{0,5}O_y$ (c) II traité à $250^\circ C$ puis traité de différentes façons : sous H_2 à $250^\circ C$, après purge sous hélium et après réaction avec l'isoprène. Il avait été vu précédemment que les spectres obtenus ont la même allure, mais il apparaît que l'intensité de la ligne de base est différente, donc la concentration en hydrogène dans le solide est différente. La quantité globale d'hydrogène présent dans le solide varie dans un ordre décroissant selon l'ordre suivant : i) le solide traité à $250^\circ C$ ii) traité sous hélium à $200^\circ C$ pendant 2h et enfin iii) traité sous flux d'isoprène pendant 42h. Il est à remarquer que la quantité d'hydrogène consommée pendant le traitement par isoprène pendant 42h est supérieure à celle désorbée pendant le traitement sous hélium à $200^\circ C$. De plus, les différents pics semblent être affectés de la même façon. La Figure 126 correspond à un zoom de la figure précédente et montre l'évolution du pic attribuée aux espèces hydrures H^- . Les différentes composantes du pic sont visibles quelque soit le traitement subi par le solide.

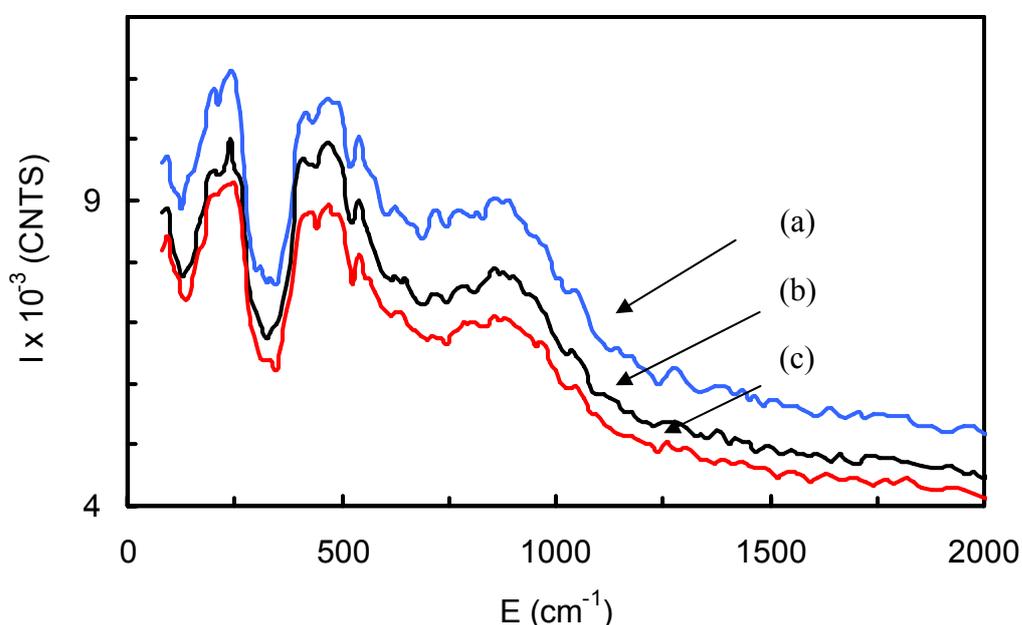


Figure 125: Comparaison pour le $CeNi_1Al_{0,5}O_y$ (c) II traité sous H_2 à $250^\circ C$ (a), puis purgé à $200^\circ C$ sous He pendant 2h (b) ou traité 42h sous isoprène (c)

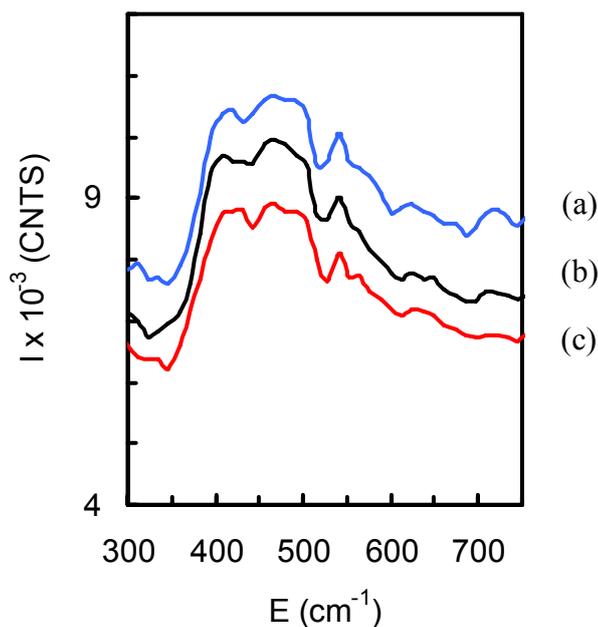


Figure 126: comparaison pour le $CeNi_1Al_{0.5}O_y$ (c) II, traité sous H_2 $250^\circ C$ (a), puis purgé à $200^\circ C$ sous He pendant 2h (b) ou 42h sous isoprène (c)
zoom

Afin d'essayer d'analyser de manière plus fine les résultats obtenus, les spectres obtenus précédemment ont été normalisés à 1500 cm^{-1} (Figure 127). Cette présentation permet de visualiser l'évolution de l'intensité de chaque pic suivant le traitement. De façon évidente, le pic attribué à l'hydrogène lié au nickel métallique Ni-H diminue pour tous les traitements mais pas de la même manière, la diminution la plus grande est obtenue après réaction d'hydrogénation de l'isoprène. De plus, l'analyse effectuée permet de déterminer la nature des espèces hydrogène qui désorbent suite à la purge sous hélium et qui est à relier aux expériences de thermo-désorption. Il apparaît clairement que les espèces H^* sont touchés en accord avec le fait que le nickel métallique permet la désorption d' H_2 . Pour les autres espèces la discussion sera effectuée à partir de zoom des pics correspondants.

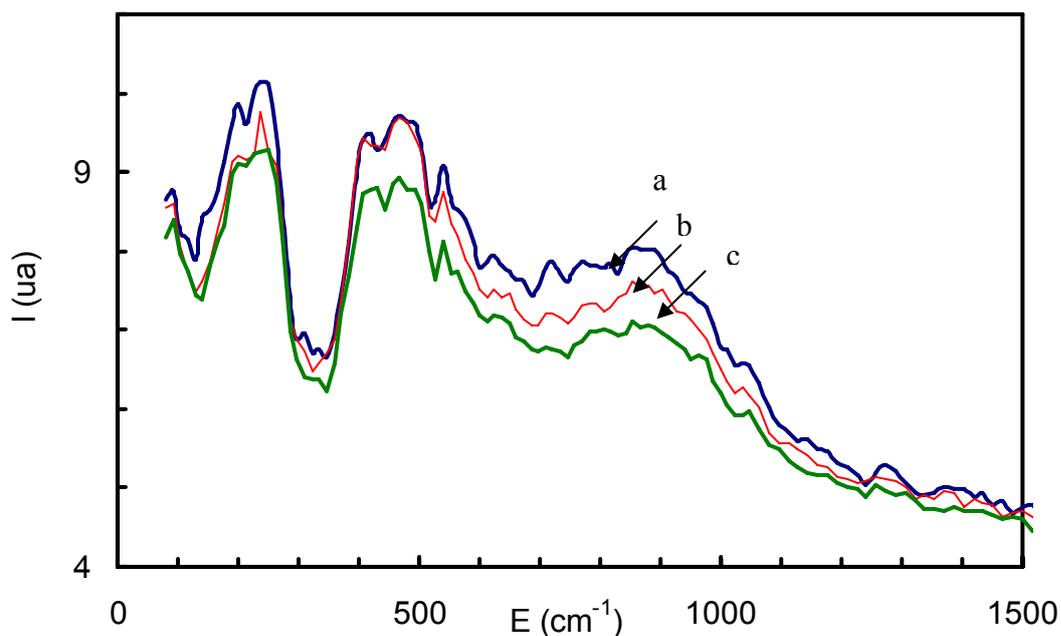


Figure 127: Spectres INS du solide $CeNi_1Al_{0,5}O_y$ (c) II traité sous H_2 à $250^\circ C$ (a), puis purgé à $200^\circ C$ sous He pendant 2h (b) ou traité 42h sous isoprène (c)

La Figure 128 et la Figure 129 présentent un grossissement des pics attribués aux groupements hydroxyles et aux hydrures. La Figure 128 met en évidence la diminution du signal pour les deux traitements. Les groupements hydroxyles **OH** participent donc à la réaction d'hydrogénation de l'isoprène en absence d'hydrogène gazeux et sont aussi éliminés en partie lors de la purge sous hélium. Ce dernier résultat est à relier aux expériences de désorption thermique de l'hydrogène pour lesquelles une désorption sous forme d'eau a été observée.

La Figure 129 présente le pic attribué aux espèces hydrures, celui-ci diminue uniquement dans le cas du solide traité sous isoprène pendant 42 heures. Le traitement sous flux d'hélium à $200^\circ C$ ne semble pas affecter les espèces hydrures.

Cela est en accord avec le mécanisme proposé dans le chapitre 3 où l'hydrogène qui permet d'hydrogéner l'isoprène provient pour moitié de groupements hydroxyles OH et pour autre moitié d'espèces hydrures H .

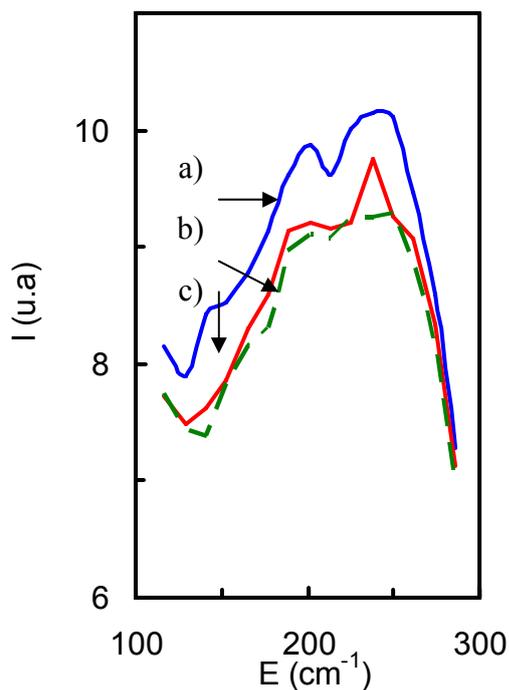


Figure 128 : Zoom figure 126. $CeNi_1Al_{0,5}O_y$ (c) II traité à $250^\circ C$ sous H_2 (a), puis purgé à $200^\circ C$ sous He pendant 2h (b) ou 42h sous isoprène(c)

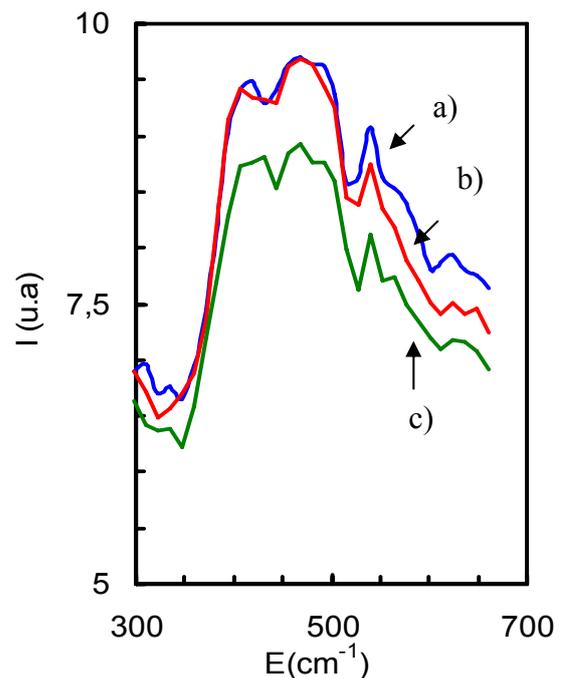


Figure 129 : Zoom figure 126. Pic 2 comparaison entre le $CeNi_1Al_{0,5}O_y$ (c) II traité à $250^\circ C$ (a) puis purgé à $200^\circ C$ sous He pendant 2h (b) ou 42h sous isoprène (c)

D Diffusion inélastique de neutrons du dihydrogène

Pour déterminer l'éventuelle présence de dihydrogène contenu dans le solide l'intervalle allant de -400cm^{-1} à 400cm^{-1} est mesuré par diffusion inélastique de neutrons grâce à l'IN4 situé à l'institut Laue Langevin à grenoble. Ce domaine permet de détecter la transition $J=1 \rightarrow J=0$ dans le domaine négatif et la transition $J=0 \rightarrow J=1$ dans le domaine positif [180]. Les échantillons testés sont ceux qui présentent un pic marqué à 92 cm^{-1} en IN1 et reportés comme N°3 et 5 du Tableau 32

La Figure 130 et la Figure 131 présente les spectres obtenus pour le solide $CeNi_1Al_{0,5}O_y$ (c) II traité sous flux d'hydrogène à $100^\circ C$ et à $250^\circ C$. Pour les deux spectres le domaine positif [0 cm^{-1} - 300cm^{-1}] présente un signal dû aux phonons aux environ de 200 cm^{-1}

et perturbe l'analyse et ne permet pas de visualiser de pic correspondant à la transition $J=0 \rightarrow J=1$ de H_2 . Par conséquent, nous nous intéresserons au domaine négatif et à la transition $J=1 \rightarrow J=0$ bien que celle-ci soit moins intense.

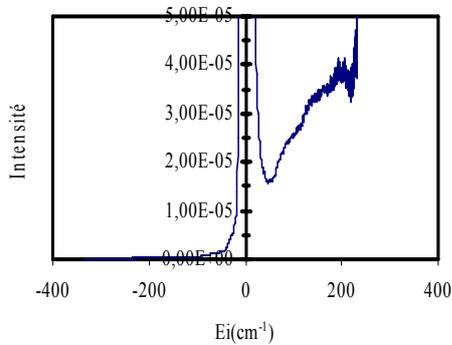


Figure 130: Spectre de diffusion inélastique de neutron du $CeNi_1Al_{0,5}O_y$ (c) II traité sous H_2 à $100^\circ C$

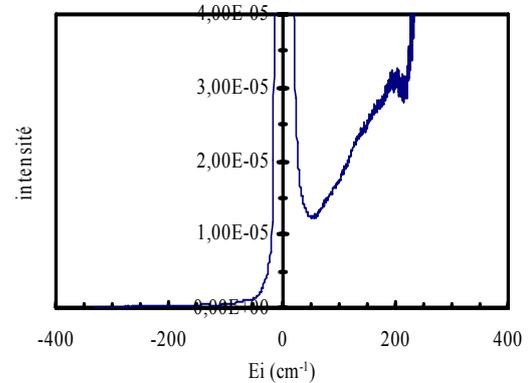


Figure 131: Spectre de diffusion inélastique de neutron du $CeNi_1Al_{0,5}O_y$ (c) II traité sous H_2 à $250^\circ C$

La Figure 132 rassemble les spectres obtenus par IN4 pour le solide $CeNi_1Al_{0,5}O_y$ (c) II traité sous flux d'hydrogène à $100^\circ C$ et à $250^\circ C$ pour le domaine $[-300 \text{ cm}^{-1} - 0 \text{ cm}^{-1}]$. Un léger pic à 135 cm^{-1} est obtenu, il peut être attribuée à H_2 (transition $J=0 \rightarrow J=1$). Le signal est très faible et correspond à une faible quantité d'hydrogène. Celle-ci peut être due à l'hydrogène utilisé lors du traitement et localisé entre les grains de solide.

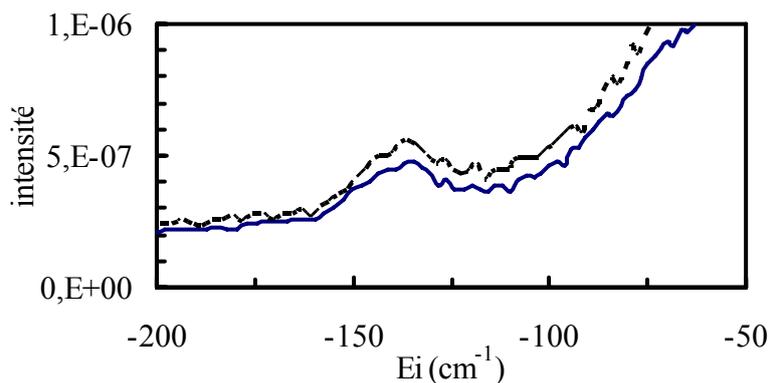


Figure 132: Spectre de diffusion inélastique de neutron (IN4) du solide $CeNi_1Al_{0,5}O_y$ (c) II traité sous H_2 à $250^\circ C$ (trait continu) et à $100^\circ C$ (pointillé)

E Conclusion

L'étude par INS des oxydes mixtes CeNi_1O_y (c) II, $\text{CeNi}_1\text{Al}_{0,5}\text{O}_y$ (c) II et $\text{CeNi}_1\text{Zr}_{0,5}\text{O}_y$ (c) II, réservoirs d'hydrogène permet de déterminer la nature, la réactivité et la mobilité des espèces hydrogène dans ces solides. Les réservoirs d'hydrogène sont créés par traitement thermique sous H_2 .

Avant traitement sous H_2 , les espèces hydrogène initialement présentes dans les solides sont sous forme de groupements hydroxyles OH. L'étude des différents solides montre que leur quantité est dépendante de la préparation et de la composition.

L'étude par INS des solides après un traitement sous flux d'hydrogène à 250°C montre que ce traitement induit une augmentation de la quantité globale d'hydrogène dans le solide. De plus, cette augmentation est plus marquée pour les solides contenant de l'aluminium et du zirconium en accord avec les résultats de dosage chimique. Le traitement sous flux d'hydrogène engendre la création d'espèces hydrures (H^-) et d'hydrogène en interaction avec du nickel métallique H^\bullet . Le pic attribué aux espèces hydrures est constitué de plusieurs composantes qui dépendent de la composition et de la structure du solide. Il est probable que la composante à 490 cm^{-1} est liée à la présence de nickel en solution solide. Les groupements hydroxyles OH sont toujours présents mais ils sont formés en quantité plus grande sur les oxydes ternaires. Les expériences IN4, montrent quant à elles que l'hydrogène sous forme moléculaire est extrêmement peu probable.

L'influence de la température de traitement sous H_2 a également été étudiée. La quantité d'hydrogène stocké dans le solide augmente avec la température de pré traitement jusqu'à 250°C . Seule l'expérience INS met en évidence dès une température de traitement de 100°C l'insertion de différents types d'hydrogène en quantité relativement grande comparativement au traitement à 250°C .

La mobilité des espèces hydrogène a été étudiée en analysant le réservoir d'hydrogène après une purge sous hélium à 200°C analogue à de la thermo-désorption. il a été observé alors que seule une partie des espèces hydrogène de type hydroxyles OH et des espèces liées au nickel métallique H^\bullet est éliminée.

La réactivité violente des espèces hydrogène avec O_2 (exothermique) conforte l'existence d'espèces hydrures dans le solide. Les espèces hydrogène disparaissent après réaction sous air et le solide retrouve l'état initial, les espèces hydrures sont consommées. La

participation et la réactivité de toutes les espèces hydrogène au dosage chimique est montrée en analysant le solide après la réaction des espèces hydrogène en hydrogénation de l'isoprène.

Discussion générale

Les solides étudiés sont à base de cérium nickel $CeNi_xO_y$ et zirconium ou aluminium $CeNi_xM_{0,5}O_y$ ($M = Al$ ou Zr). Pour les besoins de cette étude, en particulier les analyses INS, des solides ont été synthétisés en grande quantité. Diverses techniques physico-chimiques sont utilisées pour les caractériser à l'état séché, calciné sous air à $500^\circ C$ et partiellement réduit par divers traitement sous H_2 .

A l'état séché, ils sont constitués d'une phase cérique avec insertion de cations nickel en solution solide qui augmente avec la teneur en Ni et/ou d'une phase hydroxyde de nickel $Ni(OH)_2$ selon la teneur en Ni et la préparation. Par DRX aucune phase liée à l'ajout de Al ou de Zr n'est observée. En présence de Zr les résultats de DRX mettent en évidence une plus forte proportion de solution solide en accord avec l'existence bien connue de solution solide de cérique zircon. Al augmente le caractère amorphe des solides.

A l'état calciné, aucune phase due à l'ajout de Al et de Zr n'apparaît. La phase hydroxyde de nickel disparaît et une phase NiO apparaît. Pour les oxydes calcinés, la perte de masse est en accord avec la perte de masse due à NiO. L'étude par DRX des solides calcinés permet aussi d'observer la formation d'une solution solide de cérium-nickel pour le $CeNi_1Al_{0,5}O_y$ (c), et d'une solution solide de cérium-zirconium-nickel pour le solide $CeNi_1Zr_{0,5}O_y$ (c) due à l'insertion de nickel dans la maille CeO_2 ou cérique-zircon.

Les solides sont majoritairement mésoporeux mais avec la présence d'une microporosité. L'aire spécifique est de l'ordre d'une centaine de m^2/g , la porosité est fortement influencée par la teneur en nickel du solide et le traitement thermique (calcination). Mais, sur tous les solides étudiés, la présence d'un diamètre de pores commun à 4nm est obtenue. La Figure 134 rappelle la répartition poreuse obtenue pour les solides mixtes binaires séchés dans le domaine mésoporeux, et la Figure 19 compare les résultats obtenus sur le solide $CeNi_1O_y$ séché et calciné. Celles-ci présentent un diamètre commun et lorsque la quantité de nickel augmente ou qu'un traitement thermique est appliqué, plusieurs autres diamètres apparaissent. La consommation de l'hydrogène observée par TPR sur ces solides présente plusieurs pics (Figure 132, Figure 51), mais l'évolution de la consommation en H_2 par TPR varie de manière linéaire avec la teneur en Ni (Figure 134). Les espèces Ni se trouvent dans différents environnements. Sachant qu'une taille de pore peut limiter une taille de particule, la comparaison de ces différentes figures, peut conduire à penser que la présence d'un petit diamètre de pores limite la taille des particules de NiO. La conservation d'un petit

diamètre de pores à 4 nm en sus de l'apparition de diamètres supérieurs peut conduire à la coexistence de plusieurs tailles de particules à l'état calciné. Par DRX des tailles de particules de NiO comprises entre 100 et 170 Å ont été déterminées mais la présence de petites particules de NiO (10 - 30 Å) a été mise en évidence par SPX suivie d'un décapage ionique dans une étude précédente [152].

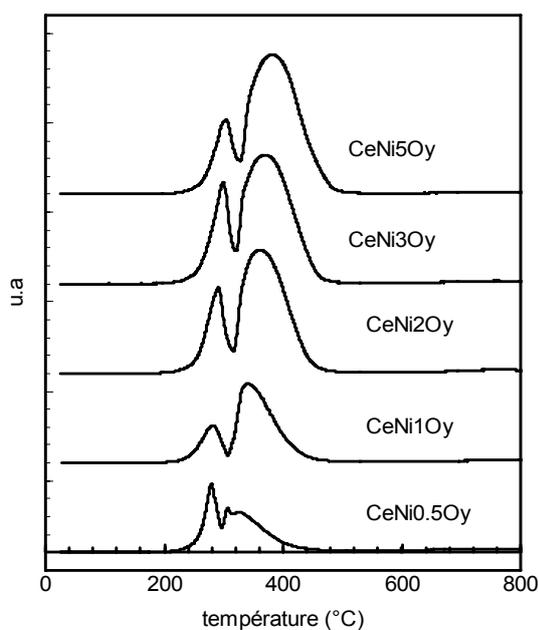


Figure 133 :
Consommation d'hydrogène
en fonction de la température
de traitement de CeNi_xO_y (s) I

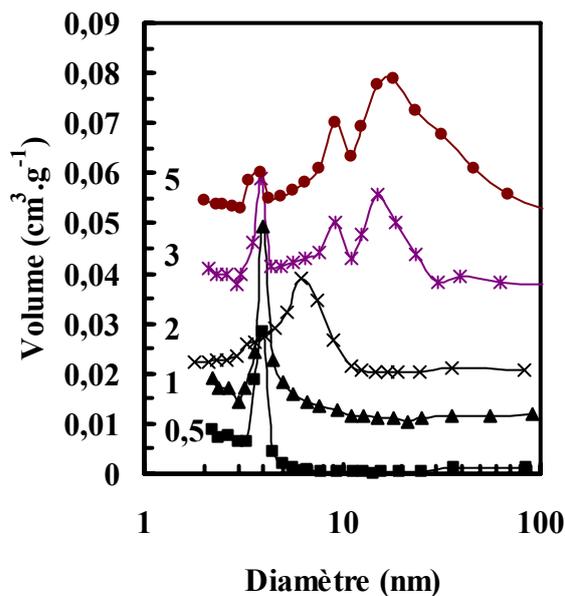


Figure 134 : Présentation
de la distribution poreuse du
CeNi_xO_y (s)

Par INS, il a été vu que dans les solides l'espèce hydrogène peut exister sous quatre formes: H₂, OH⁻, H⁻ et H[•]. Par INS 1, trois formes d'hydrogène ont été détectées dans les oxydes mixtes: OH⁻, H⁻ et H[•] et en très légère quantité sous sa forme moléculaire (INS 4). Après calcination, seuls des groupements hydroxyles OH⁻ ont été observés sur les solides. De plus, les pics associés à OH⁻ et à H⁻ sont formés de plusieurs composantes ce qui montre que ces hydrogènes sont localisés dans des environnements différents.

L'interaction de l'hydrogène avec les solides a été étudiée par ATG, et TPR. Ces expériences montrent que le volume d'hydrogène adsorbé est proportionnel à la teneur en nickel et que la perte de masse est aussi proportionnelle à la teneur en nickel du solide.

(Figure 135 et Figure 136). La perte de masse est liée à l'élimination d'espèces oxygène du réseau avec création de lacunes anioniques.

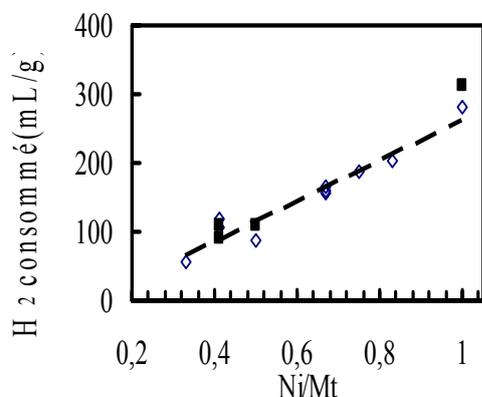


Figure 135 :
Quantité d'hydrogène consommé pour tous les solides séchés (symbole creux) et calcinés (symbole plein) en fonction de Ni/Mt

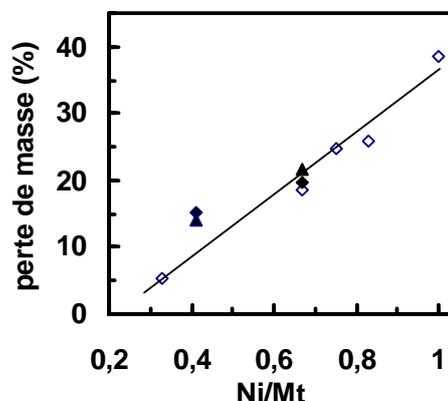
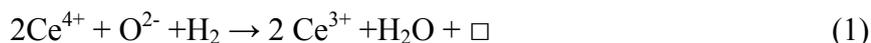


Figure 136 : Perte de masse observée par ATG CeNi_xO_y(s) I (◇), CeNi_xAl_{0.5}O_y(s) I (◆) et CeNi_xZr_{0.45}O_y(s) I (▲)

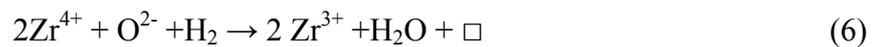
Au laboratoire, un mécanisme de réduction des oxydes mixtes a été proposé par C. Lamonier qui prend en compte la réduction du cérium [138] facilitée par la réduction du nickel en interaction dans la solution-solide:



La réduction de Ce⁴⁺ (réaction 2) est facilitée par la présence de Ni²⁺ dans la solution solide. L'étude de l'adsorption d'H₂ par TPR montre 2 pics d'adsorption dans le domaine de réduction du nickel. Dans des études sur des solides similaires menées au laboratoire, ce phénomène a été attribué à différents environnements du nickel :

- Le premier pic a été attribué aux petites particules de NiO et/ou à la solution solide, lié à la présence d'interactions fortes entre le nickel et un autre cation dans les deux cas.
- Le deuxième pic correspond à la réduction de gros amas de NiO. Il est envisageable que, du fait de leur taille, ces particules soient moins proches du cérium et par conséquent ne bénéficient pas ou peu des effets de la réaction 2. De plus, la taille de ces particules réduit l'accessibilité du nickel à l'hydrogène.

Dans le cas des solides ternaires $\text{CeNi}_x\text{Zr}_{0,5}\text{O}_y$, la présence de Zr^{4+} dans la solution solide influence le processus de réduction et la participation de Zr^{3+} peut être aussi envisagée de la manière suivante :



La présence d'une solution solide de cériine zirconie permet donc d'augmenter fortement le nombre de lacunes anioniques créées.

De plus, précédemment, la quantité d'hydrogène consommée (TPR), adsorbée (SM), désorbée (SM) et liée à la perte d'eau (ATG) a été discutée dans le tableau 32. Il en ressort que la consommation de l'hydrogène se produit pendant la montée en température, mais aussi lors du palier en température. Les techniques ATG et TPR sont complémentaires, l'hydrogène consommé est utilisé pour éliminer les espèces O^{2-} du solide sous forme d'eau. La différence entre H_{ATG} et H_{TPR} peut être expliquée par les conditions expérimentales liées aux méthodes. La quantité d'hydrogène adsorbée (SM) est supérieure à la quantité d'hydrogène liée à la perte de l'eau, qui est elle-même supérieure à celle consommée par TPR ce qui montre l'insertion d'hydrogène dans les solides. Ceci est en accord avec les études précédentes [152, 151, 163]. De plus, la quantité d'hydrogène adsorbé mesurée par SM est du même ordre de grandeur que la concentration en hydrogène mesurée par dosage chimique.

Suite à la réduction partielle du solide et à la formation de lacunes anioniques et de O^{2-} , l'insertion d'hydrogène est envisagée par la rupture hétérolytique de H_2 sur un ensemble formé d'une lacune anionique et d'un ion O^{2-} (équation 9). De surcroît, la perte de masse est attribuée en majeure partie à une déshydrogénation conduisant à la formation d'un ensemble composé d'ions O^{2-} et d'une lacune anionique ainsi que la désorption d'eau (équation 10)



Ces réactions expliquent la formation des espèces hydrures H^- et sont basées sur des mécanismes proposés dans des travaux antérieurs sur des solides à base de cuivre et de chrome [148], ces réactions ont été étendues aux oxydes à base de cérium-nickel [152]. L'étude de l'adsorption de l'hydrogène suivie par spectromètre de masse, qui est accompagnée d'un dégagement d'eau pendant le palier à 300°C, confirme ces hypothèses. Le phénomène qui concerne la surface mais aussi la masse, s'accompagne de la migration des produits (OH^- , \square et H^-) vers l'intérieur et une migration des ions O^{2-} vers la surface.

En outre, il est connu depuis longtemps qu'un métal [62, 63] peut dissocier de manière homolytique la molécule de dihydrogène à sa surface et des études récentes [64] ont montré que ce phénomène associé à la migration de H dans le solide était responsable de l'augmentation du stockage de l'hydrogène dans les nanotubes de carbone dopé. La dissociation s'effectue suivant le mécanisme de l'équation 11. De plus, au laboratoire, une rupture homolytique de l'hydrogène sur des particules de nickel métallique et leur participation au dosage chimique par migration a été envisagée [136].



La détermination des espèces hydrogène présentes dans les solides traités sous flux de H_2 à 250°C a été réalisée par diffusion de neutrons. Cette technique a permis de mettre en évidence la présence de trois types d'hydrogène OH^- , H^- et H^\bullet liés à du nickel métallique. Dans une étude précédente réalisée au laboratoire [151], l'évolution par DRX des diffractogrammes de $CeNi_xO$ ($x=0,5$ et 5) a été suivie lors de la réduction « in situ », la phase cristallographique correspondant à du nickel métallique apparaît très faiblement à partir de 300°C. Cette observation et l'INS permettent de conclure à la présence de nickel métallique dans les solides partiellement réduits.

Ces différentes observations permettent de proposer un schéma du solide après traitement sous flux d'hydrogène. Les solides sont alors composés (Figure 137):

- D'une phase cérique et d'une solution solide (cérium-nickel ou cérium-zirconium-nickel)
- des petites particules de NiO
- de grosses particules de NiO
- de nickel métallique.

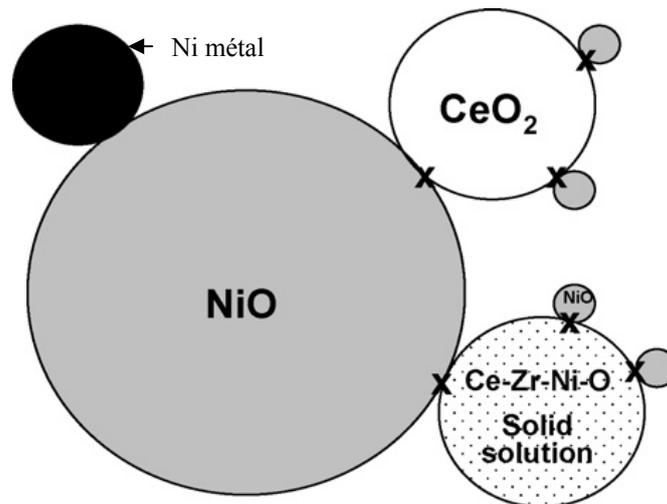


Figure 137 : Oxydes mixtes (taille proportionnelle à DRX avec la présence de petites particules de NiO déduites de SPX [163])

La capacité des oxydes mixtes à hydrogéner l'isoprène en absence d'hydrogène gazeux a été étudiée dans ce travail. Plusieurs points ont été observés: l'influence de la composition du solide, l'influence de l'aire spécifique et l'influence de la température de pré-traitement sous flux d'hydrogène. Les études menées au laboratoire sur des oxydes mixtes à base de cérium-nickel [135-138,141-146,149,150,163] montrent que les sites d'activité catalytique pour l'hydrogénation de diènes en absence d'hydrogène gazeux sont situés au contact entre les différentes phases (Figure 138). Ceci a été étendu à des oxydes contenant de l'aluminium et du zirconium. Le mécanisme proposé met en jeu OH et H⁺ dans des sites d'hydrogénation du type (Figure 138).

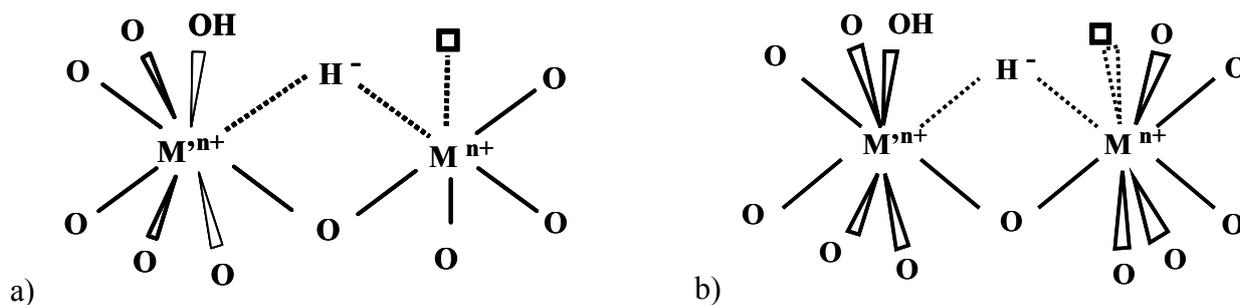


Figure 138 : Sites actifs a) à l'interface de particules de NiO, de CeO₂ ou de solution solide. b) dans la solution solide (de cérium-nickel ou cérium-nickel-zirconium).

□: lacune anionique. (nombre arbitraire)

$M^{n+} = Ni^{2+}, Ni^{\delta+};$

$M'n^{n+} = Ce^{4+}, Ce^{3+}, Al^{3+}, Zr^{4+}, Zr^{3+}, Ni^{2+}, Ni^{\delta+}$

L'extraction des espèces hydrogène par hydrogénation de l'isoprène en absence d'hydrogène gazeux prend en compte la participation des espèces H^+ (venant de OH) et H^- , présentes en surface et dans la masse, et permet de déterminer le réservoir d'hydrogène. Les études précédentes menées au laboratoire ont été réalisées sur des oxydes mixtes calcinés qui présentent des résultats similaires. Cette étude sur la quantité d'hydrogène stockée dans des solides séchés ainsi que l'effet bénéfique de l'ajout d'aluminium et de zirconium montre que l'étape de calcination n'est pas nécessaire.

Dans le cas du CeNi₁Zr_{0,5}O_y (c), la solution-solide de cérium-zirconium-nickel est particulièrement importante, mais la solution solide de cérium-nickel est aussi présente pour les solides contenant de l'aluminium. La présence de cette phase supplémentaire entraîne une augmentation du nombre de contacts entre les différents cations. Ceci est observé par une augmentation du stockage de l'hydrogène dans le solide. L'effet bénéfique de l'aluminium et du zirconium est visible grâce à l'INS.

L'étude de la réactivité et la mobilité des espèces hydrogène dans le solide pendant l'hydrogénation de l'isoprène en absence d'hydrogène gazeux et l'oxydation des solides ainsi que l'étude de l'évolution des espèces hydrogène après traitement sous hydrogène et purge de 2h à 200°C ont été réalisées par INS. L'étude de l'oxydation des solides préalablement réduits montre que les espèces hydrure sont consommées et forment de l'eau. De plus, après un pompage intense, les solides retrouvent leur état initial.

L'étude du $\text{CeNi}_1\text{Al}_{0,5}\text{O}_y$ traité sous H_2 et analysé après 42h de traitement sous flux d'isoprène met en évidence la participation des espèces H^+ (OH^-) et H^\bullet , mais aussi celle de H^\bullet lié au nickel métallique. Par INS, il a été montré que le traitement sous flux d'isoprène entraîne la diminution de chaque composante. Ceci suggère que toutes les espèces hydrure participent de façon égale à l'hydrogénation de l'isoprène. De plus, la participation de H^\bullet au mécanisme proposé dans les études précédentes (Figure 8) a été expliqué par la migration de l'hydrogène (*spill-over*) du métal vers un site hydrogénant ou la recombinaison de deux H^\bullet en dihydrogène moléculaire gazeux qui peuvent ensuite participer à l'hydrogénation.

L'étude de la thermo-désorption a été réalisée à 300°C sous flux d'hélium sur le solide $\text{CeNi}_1\text{Al}_{0,5}\text{O}_y$ traité sous H_2 à 250°C . Grâce à la diffusion de neutrons, il a été mis en évidence que les espèces OH^- ($\text{H}^+ + \text{O}^{2-}$) et H^\bullet sont désorbées et que la quantité de l'espèce hydrure ne varie pas. Ce qui montre que les espèces hydrure ne désorbent pas directement. Cette désorption d'hydrogène s'accompagne d'un départ d' H_2O . Au vu des espèces hydrogénées réactives observées par INS et des produits (H_2 et H_2O) observés par spectromètre de masse, il est évident que 2 OH^- se recombinent pour former une molécule d'eau, un ion O^{2-} et une lacune anionique. D'autre part, au vu de la meilleure désorption directe de H_2 observée par SM pour une température de traitement de 300°C par rapport à 200°C et la diminution du signal correspondant à l'hydrogène en interaction avec du nickel métallique, on peut en conclure que 2H^\bullet en interaction avec du nickel métallique se recombinent pour former une molécule de H_2 . L'évaluation de la quantité d'hydrogène désorbée a été mesurée par thermo-désorption et évaluée à une perte d' H_2 d'environ $0,04\%_{\text{masse}}$, soit 1/100 de l'hydrogène mesuré par dosage catalytique.

L'étude des solides par diffusion de neutrons montre pour le pic attribué à l'hydrure plusieurs composantes. Etant donné que la présence de solution solide a été montrée en présence d'aluminium et surtout sur le composé contenant du zirconium, deux composantes à 490 cm^{-1} et à 540 cm^{-1} pourraient être attribuées à la réduction du nickel en solution solide. La raie à 490 cm^{-1} apparaît comme principale sur le solide $\text{CeNi}_1\text{Zr}_{0,5}\text{O}_y$, et cette composante est aussi la plus intense sur le solide $\text{CeNi}_1\text{Al}_{0,5}\text{O}_y$ traité sous H_2 à 100°C en accord avec une réduction à plus basse température des espèces Ni en solution solide. Il est alors possible que la composante à 490 cm^{-1} corresponde à la solution solide. Cependant, pour attribuer les différentes composantes de façon précise des études complémentaires sont nécessaires.

Conclusion

Les oxydes mixtes à base de cérium-nickel et zirconium ou aluminium permettent de stocker de grandes quantités d'hydrogène à l'état séché et calciné. Ce travail avait pour but de déterminer la nature, la réactivité et les propriétés des espèces hydrogène (diffusion, désorption directe...), les solides ont été étudiés par différentes techniques physico-chimiques à l'état séché, calciné et partiellement réduit: DRX, porosité, ATG, TPR, TPA, TPD, dosage chimique et diffusion de neutrons (INS).

Les solides sont majoritairement mésoporeux mais une proportion de micropores importante a été mise en évidence pour les solides séchés. Toutefois, il existe un diamètre de pore commun à 4 nm pour tout les solides séchés, calcinés et partiellement réduit. Les solides sont constitués d'une phase CeO_2 , de solution solide Ce-Ni ou Ce-Ni-Zr et Ni(OH)_2 à l'état séché et NiO à l'état calciné. L'étude de leur réductibilité à l'état séchés et calciné permet de mettre en évidence que les espèces nickel se trouvent dans différents environnements et que les interactions fortes entre les cations en solution solide et aux interfaces des différentes particules influencent leur réductibilité et la création de lacunes anioniques.

L'activation sous H_2 en température est déterminante pour le stockage de l'hydrogène dans le solide ainsi que l'ajout de Zr ou Al alors que l'étape de calcination n'est pas nécessaire. De plus, la durée du prétraitement a été étudié, il en ressort qu'après 50min 2/3 du réservoir hydrogène et les sites d'hydrogénation sont formé. Les analyses par INS mettent en évidence que les espèces hydrogène insérées lors du traitement sous H_2 sont des espèces H^+ (OH^-), hydrures H^- et H^0 (nickel métallique), présentes dans différents environnements chimiques, en particulier pour les hydrures. Toutes les espèces hydrogène participent à la réaction lors du dosage chimique en accord avec le mécanisme d'hydrogénation proposé.

L'étude de l'adsorption d'hydrogène montre que celle-ci est rapide et en quantité du même ordre de grandeur que celle mesurée par dosage chimique. Cette consommation d'hydrogène s'accompagne d'une désorption d'eau en accord avec la formation de lacune anionique. La désorption directe de l'hydrogène sous forme H_2 est très faible, en particulier pour un temps de prétraitement court, liés à la présence d'hydrogène en interaction avec le nickel métallique (H^0). Un dégagement d'eau est observé en parallèle, correspondant à l'élimination de groupements hydroxyles. Les espèces hydrures quant à elles ne sont pas désorbées. Ces différentes observations ont permis de relier les propriétés des espèces d'hydrogène et leur localisation dans la structure et modéliser des sites actifs.

ANNEXE

1 Préparation des solides

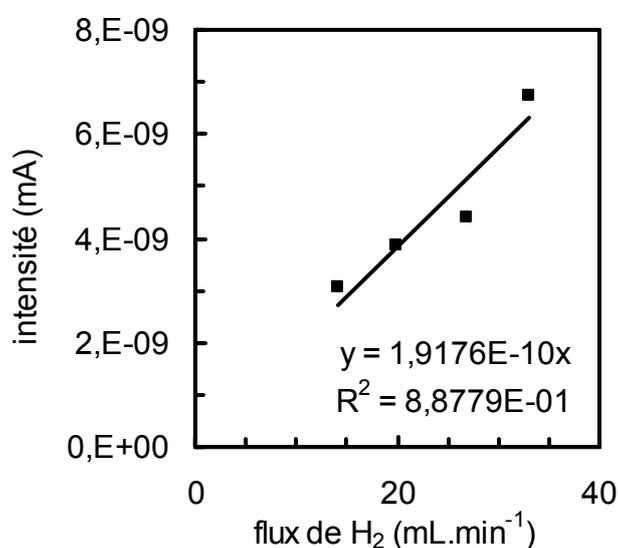
Les solides à base de cérium-nickel et aluminium ou zirconium sont préparés par coprécipitation des différents nitrates dans de la triéthylamine. Deux familles de solides ont été synthétisées : les oxydes binaires $CeNi_xO_y$ (avec $0,5 \leq x \leq 5$) et les ternaires $CeNi_1M_{0,5}O_y$ (avec $M = Al$ ou Zr). Les différents nitrates utilisés lors des préparations sont :

-Nitrate de cérium	$Ce(NO_3)_3, 6H_2O$ (Fluka)
-Nitrate de nickel	$Ni(NO_3)_2, 6H_2O$ (Fluka)
-Nitrate d'aluminium	$Al(NO_3)_3, 9H_2O$ (Fluka)
-Nitrate de zirconium	$Zr(NO_3)_2, 6H_2O$ (Fluka)

Dans un premier temps, les différents nitrates sont dissous dans de l'eau distillé pour obtenir des solutions de concentration 0,5M. Le volume de chaque solution est choisi de façon à obtenir les différentes stoechiométries. Les différentes solutions sont mélangées ensemble pendant quelques minutes sous agitation magnétique. Cette solution est ensuite ajoutée par goutte à goutte dans une solution de triéthylamine et de méthanol (0,5M). Le précipité (mélange hydroxydes) obtenu est filtré sur büchner puis lavé 5 fois en alternant de l'eau et de méthanol jusqu'à obtenir une pâte. Celle-ci est séchée à 120°C pendant 12 heures. Une partie des solides sont étudiés après cette étape sont notés (s). Une partie des solides est ensuite calciné sous air à 500°C pendant 4h.

2 Principe d'étalonnage du signal SM

Pour évaluer de façon quantitative l'hydrogène adsorbé ou la désorption dans les différents solides testés, il a fallu étalonner le signal correspondant à l'hydrogène. Un exemple de courbe d'étalonnage est présenté dans la figure ci-après. Cette droite d'étalonnage correspond à l'expérience d'adsorption de l'hydrogène mais des droites similaires sont obtenues pour la désorption de l'hydrogène. Le facteur de concordance entre le signal et le volume d'hydrogène est calculé par régression linéaire.



Correspondance entre l'intensité du signal et le flux d'hydrogène

Le volume d'hydrogène adsorbé est calculé suivant l'équation 3, puis la quantité d'hydrogène est calculée suivant l'équation 4 :

$$V_{H_2} = \text{Intégrale} * \text{facteur de concordance} \quad (\text{équation 3})$$

Intégrale : résultat de l'intégration de la courbe obtenue par le spectromètre de masse ou la chromatographie en phase gazeuse.

Facteur de concordance: coefficient directeur de la droite d'étalonnage correspondante

V_{H_2} : volume d'hydrogène adsorbé

M_{H_2} : masse molaire de l'hydrogène

V_m : volume molaire STP (22.4L.mol⁻¹)

$$n_{H_2} = \frac{V_{H_2} * M_{H_2}}{V_M * m_{cat}}$$

(équation 4)

Bibliographie

- [1] M.P. Sophier, G.Wrobel, J.P. Bonnelle, J.P. Marcq Applied Catalysis, 84,169,(1992).
- [2] IPCC. Climate change 2001-synthesis report. Robert T. Watson, 2001.
<http://www.ipcc.ch/>
- [3] http://fr.wikipedia.org/wiki/Protocole_de_Ky%C5%8Dto/
- [4] Agence International de l'énergie. Bilan énergétiques des pays de l'OCDE : 2001/2002. AIE-OCDE,2004.
- [5]BP « Statistical review of world energy, BP Statistical review »
<http://www.bp.com/statisticalreview2004/>, 2004
- [6] Sources EUROSTAT. Bilan de l'Energie, Données 2001-2002. Office statistique des Communautés Européennes, 2004. [http:// europa.eu.int/en/comm/eurostat/](http://europa.eu.int/en/comm/eurostat/)
- [7] <http://unfccc.int/resource/convkp.html>
- [8] G. H. Lin, D.E. Carlson Int. J. Hydr. Energ. 25, (2000) 807-811
- [9] T. Sigfusson <http://ectos.is/>,2004
- [10] http://fr.wikipedia.org/wiki/Energie_%C3%A9olienne#cite_note-4
- [11] http://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89nergie_renouvelable#.C3.89nergie_hydraulique
- [12]H. Kaneko, T. Miura, H. Ishihara, S. Taku, T. Yokoyama, H. Nakajima and Y. Tamaura Energy, Volume 32, Issue 5, May 2007, Pages 656-663
- [13] Hiroshi Kaneko, Nobuyuki Gokon, Noriko Hasegawa and Yutaka Tamaura Energy, Volume 30, Issues 11-12, August-September 2005, Pages 2171-2178
- [14] Yukuo Katayama and Yutaka Tamaura Energy, Volume 30, Issues 11-12, August-September 2005, Pages 2179-2185
- [15] J.F. Lepage « Catalyse de contact », Edit. Technip. Paris (1978)
- [16] J.J. G. Willems, Philips J. Res. 39(suppl.1) (1984)
- [17] H. Ogawa, M. Koma, H. Kawano, J. Matsumoto, J. Power Sources 12 (1988) 339.
- [18] P. Bäuerlein, C. Antonius, J. Löffler, J. Kümpers, J. of Power Sources 176 (2008) 547-554
- [19] <http://www.pile-a-combustible.com/type.html>
- [20] Weast RC, Astle MJ, Beyer WH. CRC handbook of chemistry and physics. 64th ed., Boca Raton, FL: CRC Press; 1983.

-
- [21] M. Hirscher, M. Becher, M. Haluska, F. Von Zeppelin, X. Chen, U. Dettlaff-Weglikowska, S. Roth, *Journal of Alloys and Componds*, 356-357 (2003) 433-437 et références associées.
- [22] U.S. Departement of Energy. « Planned program activities for 2003-2010 : hydrogen storage ». <http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/>, 2003.
- [23] www.iea.org/Textbase/work/2003/linking/Schlapbach%20Paper.PDF
- [24] S. Khoobiar, *J. Phys. Chem.*, 68,411, (1964)
- [25] A. Ozaki, »Isotopic studies of heterogeneous catalysis« Academic Press, New York, (1977)
- [26] “hydrogen effect in Catalysis”, Eds Z. Paal and P.G. Menon, M. Dekker, p.1 (1988)
R.B. Moyes, “Hydrogen effects in catalysis” *Stu. Surf. Sci. Catal.*, 77, (1993)
“New aspects of spillover effect in catalysis” *Stu. Surf. Sci. Catal.*, 77, (1993)
- [27] http://www.isis.rl.ac.uk/isis2002/highlights/19_HydrogenSpillover.htm
- [28] A.D. Lueking, R.T. Yang *AIChE J.* 49 (2003) 1556.
- [29] A.D. Lueking, R.T. Yang *Appl. Catal. A* 265 (2004) 259.
- [30] Savidha Ramachandran, Jang-Hoon Ha and Do Kyung Kim, *Catalysis Communications*, Volume 8, Issue 12, December 2007, Pages 1934-1938
- [31] M.M. Shaijumon, N. Bejoy and S. Ramaprabhu *Applied Surface Science*, Volume 242, Issues 1-2, 31 March 2005, Pages 192-198
- [32] H. Lee, Y.S. Kang, S.H. Kim, J.Y. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 577.
- [33] P. Hou, Q. Yang, S. Bai, S. Xu, M. Liu, H. Cheng, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 963.
- [34] D. Luxembourg, G. Flamant, A. Guillot and D. Laplaze *Materials Science and Engineering B*, Volume 108, Issues 1-2, 25 April 2004, Pages 114-119
- [35] M.M. Shaijumon, N. Bejoy, S. Ramaprabhu, *Applied Surface Science* 242 (2005) 192-1998
- [36] E. Terrés, B. Panella, T. Hayashi, Y. A. Kim, M. Endo, J. M. Dominguez, M. Hirscher, H. Terrones, M. Terrones, *Chemical Physics Letters* 403 (2005) 363-366
- [37] A. C. Dillon, K.M. Jones, T. A. Bekkedahl, and al., *Nature*,(1997) 386,3, 3-17
- [38] A.C. Dillon T. Gennett, J.L. Alleman and al., *Proc. Of the 1999 U.S. DOE* (<http://www.eren.doe.gov/hydrogen/pdfs/26938jjj-pdf>).
- [39] C. Liu, Y.Y; Fan, M. liu and al. *Science*, 1999; 286(5442):1127-9.
- [40] N.Nishimiya, K. Ishigaki, H. Takikawa, and al. *J. Alloys Comp.*(2002) 339, 275-82

-
- [41] M; Hirscher, M. Becher, M. Haluska and al., *J. Alloys Comp* (2002) 330-332, 654-8
- [42] M; Ritschel, M. Uhlemann, and al. *Appl. Phys. Lett.* (2002) ,80, (16), 2985-7.
- [43] M. Hirscher, M. Becher, M. Haluska, F. Von Zeppelin, X. Chen, U. Dettlaff-Weglikowska, S. Roth, *Journal of Alloys and Componds*, 356-357 (2003) 433-437 et références associées.
- [44] A.C Dillon, K.M. Jones, T.A. Bekkedahl, C.H. Kiang, D.S. Bethune, M.J. Nature 386 (1997) 377.
- [45] A.C Dillon, K.M. Jones, T. Gennet, J.L. Alleman, M.J. Heben, in: *Proceedings of the 2000 U.S. DOE hydrogen Program Review*, 2000, NREL/CP-507-28890.
- [46] G. Liang, J. Huot, S. Boily, AV. Nestea, R. Schulz. *J. Alloys Comps* 1999;292(1-2):247-52
- [47] R. Janot, L. Aymard, A. Rougier, G. A. Nazri, J. M. Tarascon, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Volume 65, Issues 2-3, March 2004, Pages 529-534
- [48] R. Janot, X. Darok, A. Rougier, L. Aymard, G.A. Nazri, J.-M. Tarascon *Journal of Alloys and Compounds*, Volumes 404-406, 8 December 2005, Pages 293-296
- [49] A. Züttel. « Materials for hydrogen storage ». *Mater. Today* 6, pp. 24–33, 2003.
- [50] P.Claudy, B. Bonnetot, et J.M. Letoffe . *J. Alloys Comp.* 253-254, pp.1-9, 1997 et P.Claudy, B. Bonnetot, M. Diot et J.M. Letoffe. *J. Of Chem. Therm.* 11,12, p 1197-1202 (1979)
- [51] T. Dymova, N. Eliseeva, S. Bakum, et Y.M. Dergachev. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 215, pp. 1369, 1974.
- [52] K.J. Gross, G.J. Thomas, et C.M. Jensen. « Catalyzed alanates for hydrogen storage ». *J. Alloys Comp.* 330-332, pp. 683–690, 2002.
- [53] H. Zijlstra, F. F. Westendorp, *Solid state Commun.* 7 (1969) 857.
- [54] H. Senoh, N. Takeichi, H.T. Takeshita, H. Tanaka, T. Kiyobayashi, N. Kuriyama, *Materials Science and Engineering B* 108 (2004) 96-99
- [55] T. Matsumoto, A. Matsushita, *J. Less-Common Met* 132 (1987) 115.
- [56] Y. Takaguchi, A. Tanaka, *J. Alloys Comp.* 297 (2000)73.
- [57] Lysenko V., Turpin C., Turpun J.P., Turpin P., WO 2005/012163 A2
- [58] R. Ströbel, L. Jörissen, T. Schliermann, V. Trapp, W. Schütz, K. Bohmhammel, G. Wolf, *J. Garche, J. Power Sources* 84 (1999) 221-224.
- [59] A. Lueking, R. T. Yang, *J. Catal.* 206 (2002) 165.

-
- [60] A. Lueking, R. T. Yang, *Appl. Catal. A* 265 (2004) 259
- [61] A. Lueking, R. T. Yang, *Carbon* 40 (2002) 437.
- [62] H.S. Kim, H. Lee, K.S. Han, J.H. Kim, M.S. Song, M.S. Park, J.Y. Lee, J.K. Kang, *J. Phys. Chem B* 109 (2005) 8983.
- [63] A. Zieliński, R. Wojcieszak, S. Monteverdi, M. Mercy, M.M. Bettahae, *Catal. Commun.* 6 (2005) 777
- [64] E. David, An Overview of advanced materials for hydrogen storage. *J. Mater Process Technol* 2005;162-163:169-77.
- [65] A. Zaluska, L. Zaluski, JO Strom-Olsen, *J. Alloys Compds* (1999) 289, 197-206
- [66] A. Zaluska, L. Zaluski, JO Strom-Olsen, *J. Alloys Compds* (1995), 217, 245-9
- [67] R.L. Holtz, M.A. Imam, *J. Mater. Sci.* 34 (1999) 2655-63
- [68] C.H. Peng, M. Zhu, *Journal of Alloys and Compounds* 375 (2004) 324-329.
- [69] Z. M. Wang, H. Y. Zhou, Z. F. Gu, G. Cheng, A.B. Yu, *Journal of alloys and compounds* 381 (2004) 234-239
- [70] H. Tanaka, H. Senoh, N. Kuriyama, K. Aihara, N. Terashita, T. Nakahata, *Materials Science and Engineering B*108 (2004) 81-90.
- [71] J.-L. Bobet, E. Grigorova, M. Khrussanova, M. Khristov, D. Radev, P. Peshev, *Journal of Alloys and Compounds* 345 (2002) 280-285.
- [72] M. Khrussanova, E. Grigorova, J.-L. Bodet, M. Khristov, P. Peshev, *Journal of Alloys and Compounds* 365 (2004) 308-313
- [73] T. Ueda, M. Tsukahara, Y. Kamiya, S. Kikuchi, *Journal of alloys and compounds* 386 (2005) 253-257.
- [74] B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, M. Hirscher. *Inter. J. of hydrogen Energy* 32 (2007) 1121-1140 et references internes
- [75] N. Cui, B. Luan, H.J. Zhao, H.K. Liu, *J. Power Sources* (1995) 55, 263-267
- [76] T. Kohno, H. Yoshida, F. Kawashima, *J. Alloys Compd.* 311 (2000) L5-L7
- [77] M.Y. Song, J.-L. Bodet, B. Barriet, *J. Alloys Compds* (2002) 340, 256-62
- [78] K.L. Gross, P. Spatz, A. Züttel, L. Schlapbach, *J. Alloys Compds* (1996) 240:206-13
- [79] Q. Li, K.-C. Chou, K.-D. Xu, J.-L. Lin, G.-W. Lin, X.-G. Xu, J.-Y. Zhang, *Int J Hydrogen Energy* (2006) 31(4):497-503
- [80] G. Liang, J. Huot, S. Boily, AV. Nestea, R. Schulz. *J. Alloys Compds* 1999;292(1-2):247-52

-
- [81] D. Sun, T. Kiyobayashi, H.T. Takeshita, N. Kuriyama, C.M. Jensen, *J. Alloys Compds* (2002) 337, L8-L11
- [82] B. Bogdanovic, M. Felderhoff, S. Kaskel, A. Pommerin, K. Schlichte, F. Schüth. *Adv Mater* (2003) 15(12):1012-5
- [83] M. Fichtner, O. Fuhr, O. Kircher, J. Rothe. *Nanotechnology* (2003) 14, 778-85
- [84] B. Bogdanović, U. Eberle, M. Felderhoff and F. Schüth *Scripta Materialia*, Volume 56, Issue 10, May 2007, Pages 813-816
- [85] B. Bogdanović et M. Schwickardi.. *J. Alloys Comp.* 253-254, pp.1–9, 1997.
- [86] V.V. Bhat, A. Rougier, L. Aymard, G.A. Nazri, J.-M. Tarascon, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 460, Issues 1-2, 28 July 2008, Pages 507-512
- [87] W. E. Wallace, *Chem. Tech.* 753 (1982)
- [88] G. C. Bond, P. A. Sermon, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 8, 211 (1973)
- [89] G. C. Bond, P. A. Sermon, J. B Tripathi *Ind. Chem. Belge* 38, 506 (1973)
- [90] G. C. Bond, P. A. Sermon, *Trans. Faraday Soc.* 76, 889 (1980)
- [91] J. P. Marcq, X. Wispenincks, G. Poncelet, D. Keravis, J. J. Fripiat *J. of Catalysis* 73, 889 (1980)
- [92] H. Sakagami, Y. Asano, T. Ohno, N. Takahashi, H. Itoh, T. Matsuda *Applied Catalysis A: General*, Volume 297, Issue 2, 6 January 2006, Pages 189-197
- [93] H. Sakagami, Y. Asano, N. Takahashi, T. Matsuda *Applied Catalysis A: General*, Volume 284, Issues 1-2, 28 April 2005, Pages 123-130
- [94] R.H. Jarman, P.G. Dickens, *J. Electrochem. Soc.* 129 (1982) 2276
- [95] L. Bartha, A.B. Kiss, T. Szalay, *Int. J. of Refractory Metals and Hard Materials* 13 (1995) 77-91
- [96] H.Sakagami, Y. Asano, T. Ohno, N. Takahashi, H. Itoh and T. Matsuda *Applied Catalysis A: General*, Volume 297, Issue 2, 6 January 2006, Pages 189-197
- [97] P.G. Dickens et al. *J. Solid State Chem.*, 7 (1973) 241
- [98] P.G. Dickens, D.J. Neild, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1973) 1074
- [99] K. Otsuka, A. Mito, S. Takenaka, I. Yamanaka, *Int. J. Hydr. Energy* 26 (2001) 191.
- [100] K. Otsuka, C. Yamada, T. Kaburagi, S. Takenaka, *Int. J. Hydr. Energy* 28 (2003) 335.
- [101] L. E. A. Berlouis, C. Jubin, B. G. McMillan, J. Morrow, M. D. Spicer, L.P. Tang, O. Bordelanne, M. Weston *Phys. chem.. chem. Phys.*, 2007, 9, 6032-6039.

-
- [102] S. Chettibi, R. Wojcieszak, E.H. Boudjennad, J. Belloni, M.M. Bettahar, N. Keghouche Catal. Today 113 (2006) 157-165.
- [103] A. Borgschulte, M. Biemann, A. Züttel, G. Barkhordarian, M. Dornheim, R. Bormann, Applied surface Science 254 (2008) 2377-2384.
- [104] A. Trunschke, D. Lanh Hoang, H. Lieske, J. chem. Soc. Faraday Trans., 1995 91(24), 4441-4444
- [105] M.C. Paganini, M. Chiesa, E. Giamello, S. Coluccia, G. Martra, D.M. Murphy, G. Pacchioni, Surface Science 421 (1999) 246-262.
- [106] S. Velu, S. K. Gangwal, Solid State Ionics 177 (2006) 803-811
- [107] F. Giordano, A. Trovarelli, C. Leitenburg, M. Giona, Journal of catalysis 193, 273-282 (2000)
- [108] P. Biswas, D. Kinzru, International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) 969-980
- [109] J. R. Izzo Jr. et al Journal of Power Sources 176 (2008) 200-206
- [110] J.M Herrmann, C. Hoang-Van, L. Dibansa, R. Harivololona, Journal of Catalysis 159, 361-367 (1996)
- [111] L.E.A. Berlouis, C. Jubin, B. G. McMillan, J. Morrow, M. D. Spicer, L. P. Tang, O. Bordelanne, M. Weston, Phys. Chem. Chem. Phys., 2007, 9, 6032-6039
- [112] P. Fornasiero, R. Di Monte, G. Ranga Rao, J. Kaspar, S. Meriani, A. Trovarelli, M. Graziani, Journal of Catalysis 151, 168-177 (1995)
- [113] A. Trovarelli, C. de Leitenburg, M. Boaro, G. Dolcetti. Catalysis Today 50 (1999) 353-367.
- [114] D. Terribile, A. Trovarelli, C. de Leitenburg, A. Primavera, G. Dolcetti, Catalysis Today 47 (1999) 133-140
- [115] S. Chettibi, R. Wojcieszak, E. H. Boudjennad, J. Belloni, M.M. Bettahar, N. Keghouche, Catalysis Today 113 (2006) 157-165
- [116] R.M. Navarro, M.C. Alvarez-Galvan, F. Rosa, J.L.G. Fierro, Applied Catalysis A : General 297 (2006) 60-72
- [117] J. L. G. Fierro, J. Soria, J. Sanz, J. M. Rojo ; J. Solid. State Chem., 66,154, (1987)
- [118] J. M. Herrmann, E. Ramarosan, J.F. Tempere, M. F. Guilleux; Appl. Catal., 127, (1989)
- [119] C. Binet, A. Jadi, J. C. Lavalley ; J. Chim. Phys., 89, 31, (1992)
- [120] V. Perrichon, A. Laachir, G. Bergeret, R. Frety, L. Tournayan, O. Touret; J. Chem. Soc Faraday Trans., 90, 773, (1994)

-
- [121] D. Eder, R. Kramer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, 4, 795-801
- [122] D. Srinivas, C.V.V. Satyanarayana, H.S. Potdar, P. Ratnasamy, *Applied Catalysis A: General* 246 (2003) 323-334.
- [123] W. Shan, M. Fleys, F. Lopicque, D. Swierczynski, A. Kiennemann, Y. Simon, P.M. Marquaire, *Applied Catalysis A: General* 311 (2006) 24-33.
- [124] S. Xu, X. Xiaolai Wang, *Fuel* 84 (2005) 563-567
- [125] P. Biswas, D. Kunzru, *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 969-980
- [126] N. Laosiripojana, S. Assabumrungrat, *Applied Catalysis A: General* 290 (2005) 200-211
- [127] X. Wu, Q. Liang, D. Weng, J. Fan, R. Ran *Catalysis Today* 126 (2007) 430-435
- [128] K. Otsuka, M. Hatano, A. Morikawa; *J. Catal.*, 79, 497, (1983)
- [129] B. Harrison, A. F. Diwell, C. Hallet; *Platinum metals Rev.*, 32, 73, (1988)
- [130] J. Cunningham, S. O'Brien, J. Sanz, J.M. Rojo, J. A. Soria, J. L. G. Fierro; *J. Molec. Catal.*, 57, 379, (1990)
- [131] L. Tournayan, N. R. Marcilio, R. Frety ; *Appl. Catal.*, 78, 31, (1991)
- [132] J. Barrault, A. Alouche, V. Paul-Boncour, L. Hilaire, A. Percheron-Guegan ; *Appl. Catal.*, 46, 269, (1989)
- [133] M. Ozawa, *Journal of Alloys and Compounds* 275-277 (1998) 886-890
- [134] G.R. Rao, T. Rajkumar, *Journal of Colloid and Interface Science* (in press)
- [135] C. Lamonier, A. Ponchel, A. D'Huysser, L. Jalowiecki-Duhamel, *Catalysis Today*, Volume 50, Issue 2, 29 April 1999, Pages 247-259
- [136] A. Ponchel, A. D'Huysser, C. Lamonier, L. Duhamel *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, 2, 303-321
- [137] L. Jalowiecki-Duhamel, H. Zarrou, A. D'Huysser *Cat. Today* (2008),
doi:10.1016/J.Cattod.2008.06.011
- [138] G. Wrobel, C. Lamonier, A. Bennani, A. D'huyssier, A. Aboukais; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 92, 2001, (1996)
- [139] L. Jalowiecki-Duhamel, S. Debeusscher, H. Zarrou, A. D'Huysser, H. Jobic, E. Payen, Hydrogen storage in CeNiXOY and CeM_{0.5}NiXOY (M = Zr or Al) mixed oxides, *Catalysis Today*, Volume 138, Issues 3-4, November 2008, Pages 266-271
- [140] A. Trunschke, D.L. Hoang, H. Lieske, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 91 (1995) 4441.

-
- [141] L. Jalowiecki-Duhamel , G. Wrobel, M. Daage, J.-P; Bonnelle, J. Catal., 107, (1987) 375.
- [142] A. Sene, L. Jalowiecki-Duhamel , G. Wrobel, J.-P; Bonnelle,J. Catal., 144 (1993) 544.
- [143] L. Jalowiecki-Duhamel, A. Aboulaz, S. Kasztelan, J. Grimblot, J. P. Bonnelle, J. Catal., 120 (1989) 108.
- [144] L. Jalowiecki-Duhamel, J. Grimblot, J. P. Bonnelle, J. Catal., 126,(1990) 101.
- [145] L. Jalowiecki-Duhamel, A. monnier, Y. Barbaux, J. Catal., 176 (1998) 285
- [146] L. Jalowiecki-Duhamel, M. Daage, J. P. Bonnelle, A. H. Tchen, Appl. Catal., 16 (1985) 1.
- [147] C.F. Aissi, M. Daage, G. Wrobel, M. Guelton, J. P. Bonnelle, Appl. Catal. 3 (1982) 187.
- [148] L. Jalowiecki-Duhamel, Int., J. Hyd.,Energy, 31 (2006) 191-195
- [149] L. Jalowiecki-Duhamel, A. Ponchel, C. Lamonier, Int. J. Hydrogen Energy, 24 (1999) 1083
- [150] L. Jalowiecki-Duhamel, J. Carpentier, A. Ponchel, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 32, Issue 13, September 2007, Pages 2439-2444
- [151] C. Lamonier-Dulongpont, Thèse de doctorat, Université des sciences et Technologies de Lille, (1994).
- [152] H. Zarrou, thèse de doctorat, Université des sciences et Technologies de Lille, (2007).
- [153] IUPAC Recommendation, Pure Appl. Chem. 1985, 57, 603.
- [154] IUPAC Recommendation, Pure Appl. Chem. 1994, 66, 1739.
- [155] P. J. Branton, S. Kennet, W. Sing, J. White J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1997, 93(13), 2337-2340
- [156] František Štěpánek, Miroslav Šoóš and Pavol Rajniak Characterisation of porous media by the virtual capillary condensation method, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Volume 300, Issues 1-2, 1 June 2007, Pages 11-20
- [157] Yan-Qing Yao, Yue-Fang Ying, Meng-Fei Luo, Yue-Juan Wang and Jing-Meng Ma Mesoporous structure of praseodymium-stabilized zirconia Materials Letters, Volume 61, Issue 1, January 2007, Pages 192-195
- [158] M.R. Othman and I.S. Sahadan On the characteristics and hydrogen adsorption properties of a Pd/ γ -Al₂O₃ prepared by sol-gel method, Microporous and Mesoporous Materials, Volume 91, Issues 1-3, 15 April 2006, Pages 145-150

-
- [159] A.A. Berlouis, O. Bordelanne et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (2007), 9, 6032-6039.
- [160] M.P. Sophier, G. Wrobel, J.P. Bonnelle, J.P. Marcq, *Applied Catalysis A : General*, Volume 84, Issue 2, (1994) 169-259.
- [161] A. Ponchel, thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, (1998)
- [162] W. Shan, M. Luo, P. Ying, W. Shen and C. Li *Applied Catalysis A: General*, Volume 246, Issue 1, 25 June 2003, Pages 1-9
- [163] C. Lamonier, A. Ponchel, A. D'Huysser, L. Duhamel, *Catal. Today* 50, (1999), 247-259.
- [164] Shan Xu and Xiaolai Wang *Fuel*, Volume 84, Issue 5, March 2005, Pages 563-567
- [165] A. Trovarelli, C. de leitenburg, J. Llorca, G. Dolcetti; *J. Catal.*, 151, 111, (1995)
- [166] D. Bavan, J. Kordis; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26, 1509, (1964)
- [167] J. L. G. Fierro, J. Soria, J. Sanz, J. M. Rojo ; *J. Solid. State Chem.*, 66, 154, (1987)
- [168] J. M. Herrmann, E. Ramarosan, J.F. Tempere, M. F. Guilleux; *Appl. Catal.*, 127, (1989)
- [169] G. Wrobel, C. Lamonier, A. Bennani A. D'huyssier, A. Aboukais; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 92, 2001, (1996)
- [170] L. Jalowiecki-Duhamel, H. Zarrou, A. D'huysser, *Int. J. Hyd. Energ.* xxx(2008)1-8
- [171] W. Shan, M. Luo, P. Ying, W. Shen, C. Li, *Appl. Catal. A: Gen* 246 (2003)
- [172] G. Wrober, M. P. Sophier, A. D'huysser, C. Aboukais, *J. Chem. Soc. Farad. Trans.*, 92, 2001 (1996)
- [173] L. Jalowiecki thèse de doctorat, Lille1 (1984)
- [174] [Http://fr.wikipedia.org/wiki/Dihydrogène](http://fr.wikipedia.org/wiki/Dihydrogène)
- [175] L. Jalowiecki, J. Carpentier, E. Payen, F. Hertaux, *International Journal of Hydrogen Energy* (2006)
- [176] P. Albers, R. Burmeister, K. Seibold, G. Prescher, S.P. Parker, D.R. Ross, *J. Catal.*, 181, 1 (1999), 1601
- [177] D.K. Ross, J. Tomkinson, V.E. Antonov, E.L. Bokhenkov, A.I. Kolesnikov, E.G. Ponyatovsky, *Physical rev. B, Cond. Matter*, 58, 5, (1998), 2595.
- [178] H. Jobic, G. Glugnet, M. Lacroix, S. Yuan, C. Mirodatos, M. Breysse, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, (1993), 3654.
- [179] J. Tomkinson, R. B. Moyes, *Bull., Chim., Belg.*, 100, (1991), 967
- [180] J. Tomkinson, P.N. Jones, E. Knözinger, W. Langel, R. B. Moyes, *Surf., Sci.* 207, (1988), 159-176

-
- [181] N. Floquet, J.P. Coulomb, G. André, *Microporous and mesoporous materials* 72 (2007) 143-152
- [182] A. Lovell, S.M. Bennington, N. T. Skipper, C. Gejke, H. Thompson, M. A. Adams. *Physica B* 385-386 (2006) 163-165
- [183] S. Brandani, J. Caro, H. Jobic, J. Kärger, C. Krause and R. Staudt doi:10.1016/S0167-2991(07)80949-9
- [184] C. Lamonier, E. Payen, P.C.H. Mitchell, S.F. Parker, J. Mayer, J. Tomkinson studies in surface Science and Catalysis 130
- [185] J.Z. Larese, L. Frazier, M.A. Adam, T. Arnold, R.J. Hinde, A. Ramirez-Cuesta *Physica B*
- [186] F. Hochard, H. Jobic, J. Massardier, A.J. Renouprez *Journal of Molecular Catalysis A* (1995) 165-172
- [187] A.I. Kolesnikov and Jichen Li, INS report n°7-07-63 (sept 1997)