

# THÈSES

PRÉSENTÉES

**A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE**

POUR OBTENIR

**LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES**

**Etude texturale et structurale  
de catalyseurs par le microscope électronique  
et la méthode B. E. T.**



par

**Louis PONSOLLE**

Licencié ès Sciences



# Faculté des Sciences de l'Université de Lille

*Doyen Honoraire* : M. P. PRUVOST.

*Professeurs Honoraires* :

MM. ARNOULT, BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPELLON, CHAUDRON, CORDONNIER, DECARRIERE, DEHORNE, DOLLE, FLEURY, P. GERMAIN, V. KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, MM. MAZET, A. MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, ROUBINE, WIEMANN, ZAMANSKY.

*Doyen* :

M. PARREAU, professeur de Mathématiques.

*Assesseur* :

M. ROUELLE, professeur de Physique et Electricité industrielles.

*Professeurs* :

MM. BONNEMAN-BEMIA, Chimie et Physicochimie industrielles.  
BONTE, Géologie appliquée.  
Mlle CHAMFY, Mathématiques.  
MM. CORSIN, Paléobotanique.  
DECUYPER, Mathématiques.  
DEFRETIN, Biologie marine.  
DEHEUVELS, Analyse supérieure et Calcul des probabilités.  
DEHORS, Physique industrielle.  
DELATTRE, Géologie.  
Mlle DELWAULLE, Chimie minérale.  
MM. DESCOMBES, Calcul différentiel et intégral.  
DURCHON, Zoologie.  
GABILLARD, Radioélectricité et Electronique.  
GERMAIN, Chimie générale et Chimie organique.  
GLACET, Chimie.  
HEIM DE BALSAC, Zoologie.  
HEUBEL, Chimie.  
HOCQUETTE, Botanique générale et appliquée.  
KAMPE DE FERIET, Mécanique des fluides.  
LEBEGUE, Botanique.

MM. LEBRUN, Radioélectricité et Electronique.  
MARION, Chimie.  
Mlle MARQUET, Mathématiques.  
MM. MARTINOT-LAGARDE, Mécanique des fluides.  
MONTREUIL, Chimie biologique.  
PEREZ, Physique.  
POITOU, Algèbre supérieure.  
ROIG, Physique générale.  
ROSEAU, Mécanique rationnelle et expérimentale.  
SAVARD, Chimie générale.  
TILLIEU, Physique.  
TRIDOT, Chimie appliquée.  
WATERLOT, Géologie houillère.  
WERTHEIMER, Physique.

*Maîtres de conférences* :

MM. BACCHUS, Astronomie.  
BECART, Physique.  
BOURIQUET, Botanique.  
BOUISSET, Physiologie animale.  
CELET, Géologie.  
GONTIER, Mécanique des fluides.  
HERZ, Mathématiques.  
LACOMBE, Mathématiques.  
Mlle LENOBLE, Physique.  
MM. LINDER, Botanique.  
LUCQUIN, Chimie minérale.  
LURCAT, Physique.  
MAUREL, Chimie.  
MENNESSIER, Géologie.  
Mlle NAZE, Mathématiques.  
MM. POLVECHE, Géologie.  
PROUVOST, Géologie.  
SCHALLER, Zoologie.  
Mlle TAUREL, Physique.  
M. VIVIER, Zoologie.

*Chargés d'enseignement* :

M. LIEBAERT, Radioélectricité.  
M. SCHILTZ, Physique.

*Secrétaire* : Mme BOUCHEZ.



*A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE*

*A MA MÈRE*

*A MA FEMME*

*TOUTE MON AFFECTION*



*A mon maître, M. J. E. GERMAIN*

Professeur à la Faculté des Sciences de Lille

qui a inspiré ce travail

et l'a dirigé avec une bienveillante **attention**

*Hommage de mon respectueux attachement*



Ce travail a été effectué dans le Laboratoire de Chimie Générale de la Faculté des Sciences de Lille.

Je remercie M. le Professeur J. Roig, qui a aimablement accepté de faire partie de ce jury.

M. le Professeur Ch. Glacet m'a fait profiter de sa grande expérience tant pour la recherche que pour l'enseignement. Je le prie de trouver ici l'expression de toute ma reconnaissance.

Je rends un respectueux hommage à M. le Professeur N. Takahashi pour l'intérêt bienveillant qu'il a manifesté pour ce travail.

M. le Professeur J. Marion a bien voulu me conseiller pour la partie structurale et mettre à ma disposition son installation de radiocristallographie. Je lui exprime toute ma reconnaissance.

Je remercie tout particulièrement MM. J.-P. Beaufils et B. Gras pour leur collaboration amicale et féconde.

Qu'il me soit enfin permis de remercier tous mes camarades du Laboratoire pour leurs nombreux témoignages d'amitié.



# SOMMAIRE

## PREMIERE PARTIE

### ETUDE TEXTURALE PAR ADSORPTION D'AZOTE A BASSE TEMPERATURE

CHAPITRE PREMIER : *Les mesures d'aires spécifiques.*

- A. Définitions, méthodes utilisées.
- B. Montage expérimental.
- C. Mesures d'aires spécifiques.
  - a) Corrections thermiques.
  - b) Marche d'une mesure.
  - c) Exemple.
- D. Mesures de porosité.
  - a) Méthode opératoire.
  - b) Méthode de calcul.
  - c) Exemple.

CHAPITRE II : *Les conditions de mesure des aires spécifiques des catalyseurs.*

- A. Alumine.
- B. Oxyde de zinc.
- C. Coprécipités oxyde de zinc-oxyde de chrome..

CHAPITRE III : *Applications.*

- A. Etude d'une série d'échantillons d'oxyde de zinc provenant de diverses préparations.
- B. Etude d'une série de catalyseurs coprécipités oxyde de zinc-oxyde de chrome.

## DEUXIEME PARTIE

### ETUDE TEXTURALE ET STRUCTURALE DES CATALYSEURS PAR MICROSCOPIE ET DIFFRACTION ELECTRONIQUE

*Introduction.*

CHAPITRE PREMIER : *Examen textural.*

- A. Etalonnage de l'appareil.
- B. Méthodes expérimentales.  
Choix du film support.  
Préparation des objets à examiner.

CHAPITRE II : *Examen structural.*

- A. Méthode d'étalonnage de l'appareil.  
Choix des étalons.

- B. Dépouillement des diagrammes de diffraction.
- C. Résultats.
- D. Méthode de détermination des dimensions moyennes des particules.

## TROISIEME PARTIE

### APPLICATION DE LA MICROSCOPIE ET DE LA DIFFRACTION ELECTRONIQUE A L'ETUDE D'ECHANTILLONS D'OXYDE DE ZINC ET DE CATALYSEURS A BASE D'OXYDE DE ZINC

CHAPITRE PREMIER : *Etude texturale et structurale d'échantillons d'oxyde de zinc provenant de diverses préparations.*

- A. Etude morphologique.
  1. Etude particulière d'un échantillon-test.
  2. Résumé des observations microscopiques pour 7 échantillons.
  3. Comparaison entre les divers échantillons.
- B. Etude structurale.  
Identification et détermination de la taille des grains.
- C. Application.  
Calcul des aires spécifiques et comparaison avec les résultats B.E.T.

CHAPITRE II : *Etude texturale et structurale de catalyseurs mixtes à base d'oxyde de zinc.*

- A. Etude morphologique.
  1. Variation de la morphologie en fonction de la composition.
  2. Evolution de la morphologie en fonction de la température et de la réduction.
  3. Discussion des résultats.
- B. Etude structurale.
  1. Identification des phases.
  2. Détermination des dimensions des cristaux.  
Variations en fonction de :
    - a) la composition;
    - b) le traitement thermique.
- C. Application.  
Calcul des aires spécifiques et comparaison avec les résultats B.E.T.



## PREMIERE PARTIE

### **Etude texturale par adsorption d'azote à basse température**

#### INTRODUCTION

La catalyse hétérogène relève en grande partie de l'étude de l'état solide, dont la connaissance est encore imparfaite.

L'état actuel d'un catalyseur dépend, en fait, de son mode de préparation et de tous les traitements ultérieurs subis par l'échantillon. Une impureté, un traitement thermique différent, peuvent modifier profondément son comportement. Ces particularités rendent les travaux de recherches très délicats.

La reproductibilité des résultats expérimentaux ne sera donc possible que pour des conditions de traitement et d'utilisation bien définies et après une étude préalable très approfondie de la nature de l'échantillon et de son évolution.

Dans ce travail, nous nous proposons d'exposer des méthodes texturales et structurales dont la mise en œuvre permet le contrôle de la préparation et l'interprétation du rôle du catalyseur dans la réaction chimique.

Nous nous sommes limités à l'étude de l'oxyde de zinc et des coprécipités oxyde de zinc - oxyde de chrome.

Nous montrerons l'importance et les limites d'utilisation de la méthode B.E.T. pour la détermination des aires spécifiques en insistant sur la nécessité absolue d'une étude systématique des conditions de travail.

Dans la deuxième partie, nous indiquerons l'apport des techniques de microscopie et de diffraction électronique. Ce récent mode d'investigation permet d'obtenir de précieux renseignements que ne peuvent fournir les autres moyens plus classiques, la diffraction des rayons X, par exemple.

La troisième partie sera consacrée à une étude détaillée d'une série d'échantillons d'oxyde de zinc provenant de diverses préparations, ainsi qu'à l'étude d'une série de catalyseurs coprécipités oxyde de zinc - oxyde de chrome.

Ce travail montrera la nécessité d'attaquer un problème aussi complexe que l'étude d'un catalyseur par plusieurs voies.

En effet, alors que les résultats de mesures d'aires spécifiques, de la microscopie et de la diffraction des électrons ne donnent, séparément, aucune conclusion valable, la confrontation des trois méthodes permet de relier l'activité catalytique à la texture du catalyseur.

CHAPITRE PREMIER

A

La catalyse hétérogène étant un effet de surface, il convient d'apporter un grand soin à l'étude de l'état et de la nature de la surface du catalyseur.

La description complète d'un catalyseur solide, en plus du mode détaillé de préparation, doit comprendre, selon Prettre<sup>1</sup>, les indications suivantes :

— son habitus, c'est-à-dire sa morphologie externe;

— sa texture qui renseigne sur le relief de la surface, la présence de pores, etc.;

— sa structure indiquant la nature et la disposition des atomes des phases composant le catalyseur.

Si la première caractéristique est facile à obtenir, les deux autres exigent une étude plus approfondie.

La mesure de la surface réelle est la donnée qui permet de caractériser l'état de division du solide. On peut en effet calculer la surface de l'unité de masse ou AIRE SPECIFIQUE de l'échantillon.

Plusieurs méthodes ont été proposées pour atteindre cette valeur<sup>2</sup>.

La mesure directe de l'aire géométrique dans le cas de solides de forme et de dimensions bien définies, l'estimation de dimensions moyennes par observation microscopique pour les poudres, peuvent donner un ordre de grandeur sinon une valeur approximative de l'aire spécifique lorsque la surface ne présente pas d'irrégularités.

Il n'en est pas ainsi dans la majorité des cas, la surface géométrique ne représentant qu'une faible fraction de la surface réelle.

La diffraction des rayons X aux petits angles<sup>3</sup> permet d'atteindre le rayon de giration moyen des particules, supposées géométriquement identiques.

Bien que valables dans certains cas, les résultats fournis par cette méthode s'écartent sensiblement de ceux provenant d'une méthode plus générale : l'adsorption de gaz à basse température. C'est ce procédé que nous avons utilisé pour notre travail.

La mesure des aires spécifiques par adsorption physique de molécules gazeuses à basse température a été mise au point par Brunauer, Emmett et Teller<sup>4</sup> (méthode B.E.T.).

Son principe est suffisamment connu pour qu'il soit inutile de le rappeler en détail. Il est basé sur la théorie de l'adsorption physique en couches multimoléculaires. Le tracé de l'isotherme d'adsorption permet le calcul de la surface de l'échantillon accessible aux molécules de gaz, connaissant leur diamètre moléculaire.

Ces hypothèses conduisent à la relation analytique linéaire :

$$\frac{P/P_0}{m(1 - P/P_0)} = \frac{1}{m_0 C} + \frac{C - 1}{m_0 C} \cdot P/P_0 \quad (1-1)$$

$P$  = Pression du gaz à l'équilibre;

$P_0$  = Pression de liquéfaction du gaz à la température de l'expérience;

$m_0$  = Masse de gaz adsorbée nécessaire pour recouvrir la surface d'une couche monomoléculaire;

$m$  = Masse de gaz adsorbée à la pression  $P$ .

$m_0$  se déduit de cette relation par la détermination graphique de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite :

$$\frac{P/P_0}{m(1 - P/P_0)} = f(P/P_0) \quad (1-2)$$

Les limites de validité de cette loi se situent dans l'intervalle de pressions relatives :

$$0,03 < P/P_0 < 0,3$$

Dans la majorité des cas, l'adsorbant utilisé est l'azote, dont l'aire moléculaire est prise égale à 16,2 Å<sup>2</sup>.

Calcul de l'aire spécifique

Le tracé de la droite B.E.T. permet de déterminer graphiquement l'ordonnée à l'origine  $b = 1/m_0 C$  et la pente  $a = (C - 1)/m_0 C$ . De ces deux valeurs, on tire :

$$m_0 = 1/(a + b).$$

Dans le cas de l'azote, la surface de l'échantillon est donnée par :

$$s (m^2) = \frac{6,023 \cdot 10^{23} \cdot 16,2 \cdot 10^{-20}}{28} m_0 (g)$$

$$= 3,482 m_0 (mg) \quad (1-3)$$

L'aire spécifique est obtenue en rapportant la surface à l'unité de masse (1 g) de produit.

Lorsque  $1/m_0 C$  est petit, la droite B.E.T. passe pratiquement par l'origine et la valeur de  $m_0$  est donnée par :

$$m_0 = 1/a \quad (1-4)$$

## B. — MONTAGE EXPERIMENTAL

De nombreux montages ont été proposés pour déterminer, par méthode volumétrique, les isothermes d'adsorption (4) (5) (6) (7).

Tous dérivent du même principe : mesure de la pression d'équilibre P d'une masse totale constante de gaz, pour une série de volumes différents V, l'adsorbant étant maintenu à température constante  $T_0$ .

Les valeurs expérimentales de P et V permettent le calcul de la masse de gaz adsorbée sur le solide. On en déduit la surface accessible aux molécules du gaz à l'aide de l'équation (1-1) et, par suite, l'aire spécifique de l'échantillon.

On utilise généralement l'azote, le bain thermostatique étant constitué par l'azote liquide.

L'étude critique des dispositifs de mesure et des modes d'interprétation des résultats nous a permis de mettre au point un montage présentant certains caractères originaux et mieux adapté à nos mesures.

### L'appareil de mesure des aires spécifiques

Nous avons construit un appareil utilisable pour des mesures d'aires spécifiques et d'hystérésis d'adsorption. Il permet à un même opérateur d'effectuer 4 mesures simultanément.

Trois postes servent à la détermination précise des aires spécifiques, le dernier étant prévu pour les mesures de porosité.

L'appareil est complété par une installation de dégazage sous vide poussé et un dispositif de purification d'azote.

L'installation forme un ensemble compact, occupant un espace réduit.

Le montage est prévu pour opérer sur de faibles quantités d'adsorbant, les valeurs moyennes des prises d'essai étant comprises entre 0,1 et 0,5 g selon la nature de l'échantillon.

### Description détaillée de l'appareil

Il comprend les parties suivantes (fig. 1) :

1. Le groupe de pompage;
2. L'installation de dégazage sous vide;
3. L'appareil de mesure d'adsorption;
4. Le train de purification de l'azote;
5. Le thermomètre à oxygène.

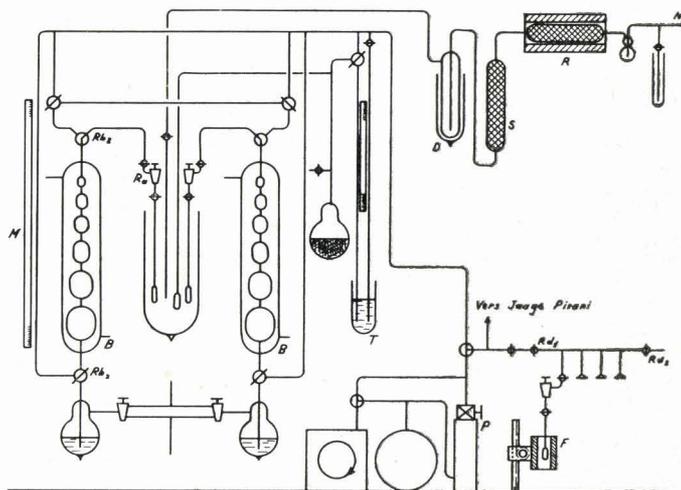


FIG. 1

Schéma général de l'installation B.E.T.

1. — Le groupe de pompage (P) est composé d'une pompe à palettes à deux étages et d'une pompe secondaire à mercure (groupe Leybold), avec les accessoires classiques (by-pass, réserve de vide, piège à condensation). A la sortie de la pompe secondaire sont branchées les canalisations desservant la rampe de dégazage et l'appareil d'adsorption.

Le diamètre des canalisations principales est de 30 mm. La pression est mesurée à l'entrée

de la rampe de dégazage par une jauge de Pirani. On atteint facilement une valeur de  $2 \cdot 10^{-3}$  mm Hg.

### 2. — L'installation de dégazage sous vide.

Elle est formée par une rampe isolée du groupe de vide par un robinet de 12 mm de voie ( $R d_1$ ), de 4 prises de vide et d'un robinet de rentrée d'air ( $R d_2$ ).

L'ampoule contenant l'adsorbant est formée par un tube de 100 à 120 mm de long, et de 5 mm de diamètre intérieur, fermé à sa partie inférieure et portant à l'autre extrémité un R.I.S. 5/12 femelle.

Ces ampoules soigneusement étalonnées sont réunies au dispositif de vide (ou à la burette d'adsorption) au moyen d'un robinet spécial (fig. 2).

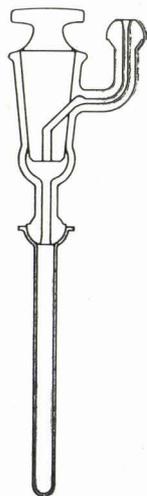


Fig. 2

L'ampoule d'adsorption

Le chauffage sous vide des échantillons est assuré par une batterie de 4 fours électrique de 300 W (F), régulés par caloristat. A 300 °C les fluctuations de température sont inférieures à  $\pm 5$  °C.

La température, repérée au moyen de couples thermoélectriques fer constantan est soit indiquée par un lecteur de température, soit enregistrée sur un enregistreur Chauvin-Arnoux à 6 directions.

Les fours sont montés sur des crémaillères verticales afin de permettre la mise en place facile des ampoules de mesure.

### 3. — L'appareil de mesure d'adsorption.

Il dérive du montage indiqué par K. A. Krieger<sup>8</sup>.

Il est formé essentiellement d'une burette à boules, d'un manomètre et d'une ampoule d'adsorption. La variation de volume du gaz s'effectue par déplacement du mercure.

Pour simplifier l'exposé, nous donnerons la description détaillée d'un seul groupe, les trois autres étant identiques.

Les 4 burettes (B) sont disposées autour du Dewar servant de cryostat.

L'utilisation de joints sphériques rodés donne au montage une souplesse suffisante pour assurer une manipulation pratique et diminuer les risques de casse.

Les burettes sont thermostatées par circulation d'eau (thermostat à circulation Pro-labo). L'une d'elles porte un thermomètre de contrôle au 1/20 °C. Toutes nos expériences sont faites à  $(20 \pm 0,1)$  °C.

Nous avons choisi un montage dans lequel la pression d'équilibre est mesurée par la dénivellation comprise entre une série de repères gravés sur les tubes reliant les boules et le niveau supérieur du mercure dans le tube manométrique (M) mis en communication avec les canalisations de vide.

Les hauteurs sont repérées à l'aide d'une règle graduée en 1/2 mm. Un petit viseur permet d'apprécier la 1/2 division.

Dans une récente version de l'appareil, les niveaux sont directement repérés à l'aide d'un cathétomètre au 1/20 mm, ce qui améliore sensiblement la précision des mesures.

Ce procédé de mesure de pression offre l'avantage de supprimer une partie importante des volumes morts (ramenés de 10 à 1 cm<sup>3</sup>)<sup>5</sup>.

Il nécessite cependant un étalonnage soigné du dispositif et certaines précautions doivent être prises pour la construction des burettes.

Les segments de tube reliant les boules et qui portent les traits de repères doivent avoir le même diamètre interne que celui du tube manométrique correspondant.

Les burettes sont étalonnées à 20 °C, avant la pose, par pesée de mercure.

Le nombre et le volume des boules formant les burettes sont adaptés aux mesures à effectuer. La burette utilisée pour les déterminations de volume de pores a 7 boules, pour un volume total de l'ordre de 200 cm<sup>3</sup> (appareil C), alors que celles servant aux mesures d'aires spécifiques ont 5 boules, pour des volumes de 100 cm<sup>3</sup> environ.

et précis est le thermomètre à pression d'oxygène<sup>10</sup>. Il est constitué (T, fig. 1) par un manomètre à mercure dont une branche plongeant dans le cryostat contient de l'oxygène pur provenant de la décomposition sous vide poussé de permanganate de potassium, l'autre branche étant mise en communication avec la canalisation de vide.

TABLEAU I

ETALONNAGE DES BURETTES

	BOULE n°	1	2	3	4	5	6	7
Appareil A	.. .. .	52,80	24,50	10,00	4,75	2,0		
Appareil B	.. .. .	52,70	24,30	10,10	4,40	1,9		
Appareil C	.. .. .	100,10	50,50	25,60	15,50	10,9	5,2	1,0
Appareil D	.. .. .	52,00	26,30	10,90	5,30	1,80		

Les chiffres indiqués correspondent aux volumes des différentes boules, entre les traits de repère, à 20 °C

On mesure la pression de vapeur P de l'oxygène à la température considérée T. La courbe  $P(O_2) = f(T)$ <sup>11</sup> fournit la valeur de T. On en déduit la pression de vapeur saturante  $P_0(N_2)$  de l'azote à la température considérée par la courbe  $p(N_2) = f(T)$ .

4. — *Le système de purification d'azote.*

Il est indispensable d'utiliser, pour les mesures d'adsorption de l'azote très pur. L'impureté la plus gênante et la plus abondante est l'oxygène.

Il n'est en effet pas possible de prendre pour  $P_0$  la valeur de la pression atmosphérique  $H_0$ , sauf dans le cas très rare où l'azote liquide est exempt d'oxygène. Malgré toutes les précautions prises, il n'en est jamais ainsi. La composition du bain thermostatique peut évoluer sensiblement entre deux expériences. Indiquons, à titre d'exemple que, lorsque la température du bain passe de —195,6 °C à —194,0 °C, la pression  $P_0$  varie de 760 à 912 mm Hg.

Nous avons utilisé l'azote « R » de la Société l' « Air Liquide » (moins de 50 ppm d'oxygène).

Pour plus de sécurité, l'azote passe dans un réacteur contenant du cuivre déposé sur gel de silice et maintenu à 300 °C (R)<sup>9</sup>, puis sur une colonne de gel de silice (S) et un piège refroidi par l'azote liquide (D). Le gaz ainsi épuré est admis dans les burettes, ou bien va barbotter dans le cryostat.

5. — *Le thermomètre à pression d'oxygène.*

Il est indispensable de contrôler rigoureusement la température du bain d'azote liquide, puisqu'on détermine les isothermes d'adsorption. La température du bain varie en effet de façon notable par condensation de l'oxygène atmosphérique. La circulation d'azote gazeux dans le liquide a pour double but d'homogénéiser la température et de ralentir la condensation de l'oxygène en formant une couche saturée en azote au-dessus du Dewar.

Divers montages ont été proposés pour repérer la température du bain. Le plus simple

C. — MESURES D'AIRES SPÉCIFIQUES  
TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE

a) *Corrections thermiques*

L'appareil d'adsorption étant formé par une burette contenant de l'azote maintenu à 20 °C et relié par un capillaire à une ampoule portée à —196 °C, il est très délicat d'évaluer les masses de gaz qui se trouvent, à l'équilibre, dans les diverses parties du montage. Plusieurs auteurs<sup>5, 12, 13</sup> ont proposé des solutions théoriques ou pratiques.

Toutes ces solutions ont été appliquées à des montages comportant des volumes morts importants (5 à 10 cm<sup>3</sup>). Dans notre installation, les volumes compris entre le robinet R b<sub>2</sub> de la burette et celui de l'ampoule, R a, sont de 0,6 à 1 cm<sup>3</sup>. L'espace libre dans l'ampoule varie entre 2 et 2,5 cm<sup>3</sup>.

La diminution de volume mort réduit l'importance de la correction nécessaire.

Néanmoins, nous avons mis au point une méthode empirique de corrections thermiques qui ne nécessite, ni hypothèse sur les gradients de température, ni calculs, et dont le principe est le suivant\*.

On réalise : pour un ensemble burette-ampoule, un étalonnage correspondant aux divers repères de la burette.

L'adsorbant est remplacé par un fragment de pyrex occupant un volume identique, mais de surface négligeable.

On mesure les pressions qu'exercent des masses de gaz différentes, contenues dans un volume constant, dans les deux cas suivants :

1. La burette et l'ampoule sont maintenues à 20 °C.
2. L'ampoule est immergée dans l'azote liquide.

On obtient ainsi une courbe représentant la pression qu'exercerait la masse de gaz non adsorbé ramenée à 20 °C, en fonction de la pression d'équilibre.

On opère ainsi pour tous les repères de la burette et on obtient un faisceau de courbes représenté par la figure 3.

Il est nécessaire que l'ampoule soit toujours immergée de façon rigoureusement identique dans l'azote liquide.

On constate, en effet, qu'une variation de la profondeur d'immersion de 1 cm provoque une variation de pression de l'ordre de 1 mm, et variable avec la pression.

Les ampoules de mesure portent donc, à l'extrémité supérieure, un trait de repère. Dans toutes les expériences, on doit donc ajuster le niveau de l'azote liquide au repère de l'ampoule.

Signalons qu'on peut utiliser un dispositif automatique de remplissage<sup>14</sup>.

\* Cette méthode a été mise au point avec la collaboration de M. J.-P. Beauvils.

Nous avons vu que chaque série de courbes de correction est valable pour un ensemble ampoule-burette, et un volume d'adsorbant ne différant pas trop du volume choisi pour l'étalonnage.

Cette seconde condition est très facile à réaliser dans le cas de séries de mesures portant sur le même échantillon. Il suffit d'opérer sur des prises d'essai de masses équivalentes.

En pratique, la masse des échantillons examinés était comprise entre 0,10 et 0,15 g.

La comparaison avec les autres méthodes, en particulier avec la méthode des corrections calculées montre que notre procédé est au moins aussi précis et bien plus rapide.

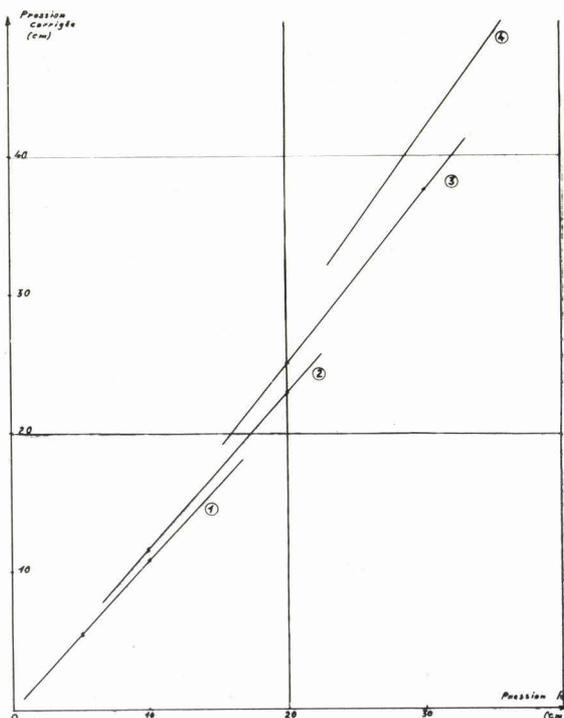


FIG. 3

Corrections thermiques. Courbes obtenues pour la burette B et l'ampoule n° 2.

#### b) Marche d'une mesure

L'ampoule de volume libre  $x$  contenant une masse  $M$  de produit dégazé sous vide est fixée à la burette et plongée dans le Dewar d'azote liquide. On fait barbotter l'azote épuré. La burette est remplie d'azote à une pression  $P_1$  choisie pour opérer dans le domaine de validité de la loi B.E.T. ( $0,03 < P/P_0 < 0,3$ ).

$P_i$  dépend de la masse d'adsorbant et de son aire spécifique. On purge soigneusement la portion de capillaire de volume  $v$  comprise entre  $Rb_2$  et  $Ra$  et on la met en communication avec la burette (volume  $V_0$ ). On a ainsi un volume  $V = V_0 + v$  à la pression initiale  $P$  à 20 °C, ce qui permet de calculer la masse d'azote  $M_0$  en expérience.

Le robinet  $Ra$  est alors ouvert. L'adsorption se produit. Après 15 mn de mise en équilibre thermique, on rajuste le niveau du mercure au repère initial et on mesure la pression  $P_i$  pour le volume  $V + x$ .

Cette valeur donne, à l'aide des courbes de correction la pression  $P_i$  à 20 °C pour le volume  $V + x$ , d'où le calcul de la masse d'azote non adsorbée  $m'$  par :

$$m' = \frac{28,02}{76 \cdot 24\,060} \cdot P_i \cdot V$$

Si on exprime  $P$  en cm et  $V$  en  $\text{cm}^3$  la masse en mg sera donnée par :

$$m'_{(\text{mg})} = 1,538 \cdot 10^{-2} \cdot P \cdot V$$

La masse d'azote adsorbée se déduit par différence :

$$m = M - m'$$

et permet le calcul du terme

$$\frac{P/P_0}{m (1 - P/P_0)}$$

Le tracé de l'isotherme se poursuit en déterminant les autres points. On amène, par compression, le mercure au niveau immédiatement supérieur, puis, après équilibre, on note la nouvelle valeur de la pression. Il suffit, en général, de 4 points pour obtenir une isotherme correcte.

#### Calcul d'erreurs.

Pesons :

$$Y = \frac{P/P_0}{m (1 - P/P_0)} = \frac{P}{m (P_0 - P)} \quad (1-5)$$

$P$  = Pression d'équilibre.

$P_0$  = Pression saturante de l'azote.

$m$  = Masse d'azote à l'équilibre, sous la pression  $P$ .

Nous avons :  $m = M - m'$ .

Les erreurs sur les volumes étant négligeables ( $\Delta V/V < 0,1 \%$ ) on peut écrire :

$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{4 \Delta P}{P_i - P} \quad (1-6)$$

Si  $P_i$  est la pression initiale.

Donc :

$$\begin{aligned} |\Delta Y/Y| &\leq |\Delta P/P| + |\Delta m/m| \\ &\quad + |\Delta (P_0 - P)/(P_0 - P)| \\ &\leq \Delta P/P + 4 \Delta P/(P_i - P) \\ &\quad + \Delta P_0/(P_0 - P) + \Delta P/(P_0 - P) \end{aligned}$$

avec

$$\Delta P = \pm 0,25 \text{ mm.}$$

$$\Delta P_0 = \pm 1 \text{ mm.}$$

#### Exemple.

Pour une surface de 3  $\text{m}^2$  :

$$P_0 = 900 \text{ mm}$$

$$P_i = 113 \text{ mm}$$

$$P = 93 \text{ mm}$$

$$\begin{aligned} \Delta Y/Y &= 0,5/100 + 2/20 + 2/800 \\ &\quad + 0,5/900 \# \pm 5 \% \end{aligned}$$

$$P_i = 222 \text{ mm}$$

$$P = 170,5 \text{ mm}$$

$$\begin{aligned} \Delta Y/Y &= 1/200 + 1/40 + 0,25/700 \\ &\quad + 0,5/700 \# \pm 1,5 \% \end{aligned}$$

Le calcul de la surface se fait graphiquement en mesurant l'ordonnée à l'origine  $b$  et la pente  $a$  de la droite. L'évaluation de l'erreur sur la surface se fait en calculant les surfaces données par les deux droites extrêmes du domaine qui donnent les plus grandes erreurs. Précisons qu'il s'agit de l'erreur sur la valeur de la « surface B.E.T. » et qu'il n'est pas possible de comparer avec les résultats obtenus par les autres méthodes.

Cette évaluation montre (cf. §c) que, pour une mesure donnée, la limite de l'erreur relative sur l'aire spécifique est de  $\pm 5 \%$  pour une isotherme déterminée par 3 points et peut atteindre  $\pm 3 \%$  pour 5 points expérimentaux. C'est la limite de précision généra-



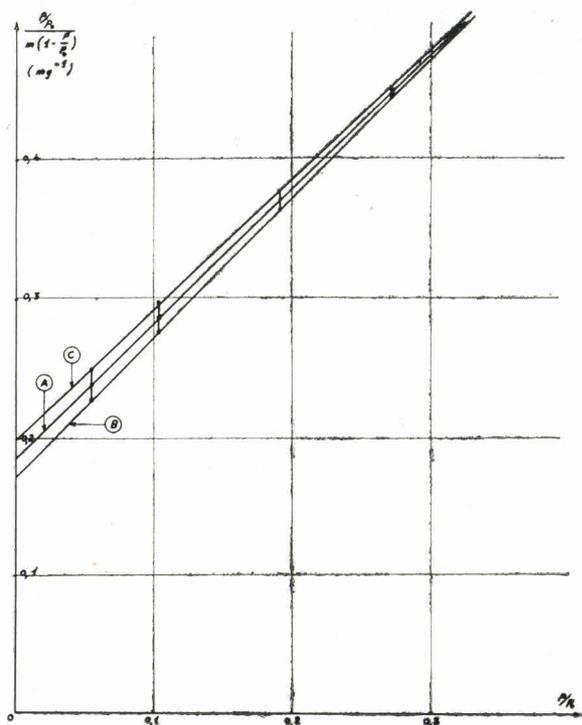


Fig. 4

Détermination de l'aire spécifique. Droite B.E.T. pour un échantillon d'oxyde de zinc.

lement admise pour cette méthode. Lorsque C est grand, l'équation (1-1) se réduit à :

$$P/P_0/m (1 - P/P_0) = 1/m_0 \cdot P/P_0$$

de l'origine. On peut, dans ces conditions, obtenir des valeurs convenables de l'aire spécifique par la seule détermination d'un point de l'isotherme. On joint ce point à l'origine des coordonnées. Ce procédé donne, d'après Bick<sup>15</sup> des résultats ne s'écartant que de quelques % de la valeur obtenue en opérant sur plusieurs points.

c) Exemple de détermination d'aire spécifique

*Echantillon:* ZnO obtenu par décomposition du tartrate de zinc et chauffé à 450 °C pendant 4 h en atmosphère d'hydrogène.

*Conditions de dégazage :*

Température : 250 °C.

Pression : 10<sup>-3</sup> mm Hg

Temps : 4 h.

*Appareil :* Burette B ampoule n° 2.

Masse d'adsorbant en expérience : 0,304 g.

Pression initiale : 5,45 cm.

Masse d'azote en expérience M = 8,06 10<sup>-3</sup> g.

P<sub>0</sub> = 900 mm

T = - 194,15 °C.

Les résultats expérimentaux sont portés dans le tableau de mesure suivant :

TABLEAU II

Mesure de l'aire spécifique par la méthode B.E.T. — Echantillon : Oxyde de zinc

V (cm <sup>3</sup> )	99,60	46,90	22,60	14,05
P (cm)	4,85	9,30	17,05	24,30
P' (cm)	5,10	10,50	21,40	33,50
P' · V	508	492	484	471
m' (mg)	7,82	7,60	7,43	7,23
m (mg)	0,24	0,40	0,63	0,83
P/P <sub>0</sub>	0,054	0,103	0,190	0,270
(1 - P/P <sub>0</sub> )	0,946	0,897	0,810	0,730
m (1 - P/P <sub>0</sub> )	0,227	0,359	0,510	0,601
P/P <sub>0</sub>	0,238	0,287	0,373	0,449
m (1 - P/P <sub>0</sub> )				

On construit la courbe (fig. 1) :

$$\frac{P/P_0}{m (1 - P/P_0)} = f(P/P_0)$$

On en déduit les valeurs de :

$$a = 0,975 \text{ mg}^{-1}$$

$$b = 0,185 \text{ mg}^{-1}$$

d'où :

$$m_0 = 1/(a + b) = 0,862 \text{ mg}$$

et :

$$s = 3,482 \cdot m_0 = 3,01 \text{ m}^2.$$

La masse de la prise d'essai étant de 0,304 g, l'aire spécifique sera donc :

$$A. S. = 9,9 \text{ m}^2/\text{g}$$

Les domaines d'erreurs, portés pour chacun des points expérimentaux permettent dans chaque cas de déterminer les valeurs extrêmes de l'aire spécifique mesurée.

Pour l'exemple traité nous avons :

9,7 m<sup>2</sup>/g pour la droite B;

10,3 m<sup>2</sup>/g pour la droite C.

## D. — MESURES DE POROSITÉ

### a) Méthode expérimentale

Si la partie utile de l'isotherme B.E.T., pour le calcul de l'aire spécifique se limite à  $0,05 < P/P_0 < 0,3$ , la partie de la courbe

$$\text{masse adsorbée} = f(P/P_0)$$

comprise entre  $0,1 < P/P_0 < 1$  donne des indications sur la porosité du solide. Elle permet de mesurer le volume total des pores et de déterminer la répartition des diamètres. La présence de pores compris entre 20 et 200 Å de diamètre conduit à des isothermes du type IV ou plus rarement V, d'après la classification de Brunauer, Deming et Teller<sup>16</sup>, présentant un phénomène d'hystérésis : la masse d'azote adsorbée à l'équilibre, en désorption, étant supérieure à celle adsorbée à l'équilibre, en adsorption, pour la même valeur de  $P/P_0$ , en phénomène est relié à la condensation capillaire dans les pores de petit diamètre<sup>2</sup>.

La technique expérimentale est pratiquement identique à celle utilisée pour la détermination des aires spécifiques.

On trace l'isotherme d'adsorption en utilisant une burette permettant d'obtenir 8 points expérimentaux et en partant d'une pression initiale telle que le premier point se situe pour une valeur de  $P/P_0$  de l'ordre de 0,1. On mesure les pressions d'équilibre pour l'adsorption dans l'intervalle  $0,1 < P/P_0 < 1$ , puis, par détente, les pressions d'équilibre de désorption pour le même domaine.

On construit la courbe :

$$\text{masse adsorbée} = f(P/P_0)$$

Carteret et Imelik<sup>17</sup> ont montré qu'on peut faire correspondre à chaque type d'isotherme une courbe de répartition caractéristique.

### b) Méthode de calcul

1) Détermination du volume total et du rayon moyen des pores.

Si l'on admet que, dans le cas d'un solide microporeux, la surface totale des pores représente l'aire mesurée (surface apparente négligable) et que tous les pores sont cylindriques, de rayon moyen  $r_m$ , la masse d'azote liquéfié occupant le volume total des pores est

donné par l'ordonnée de l'extrémité supérieure de la boucle d'hystérésis. La connaissance de la densité de l'azote liquide à la température considérée permet le calcul du volume total  $V$  des pores.

Si  $S$  est la surface de l'échantillon, la relation :

$$\frac{2 \pi r_m l}{2 \eta r_m l} = V/S = r_m/2 \quad (1-7)$$

donne une valeur moyenne de  $r_m$  ( $l$  étant la longueur totale des pores).

### 2) Répartition des rayons.

Nous avons utilisé le mode de calcul proposé par Barrett, Joyner et Halenda<sup>18</sup>.

Le point de départ de cette méthode est la théorie de Wheeler<sup>19</sup>.

On admet que tous les pores sont formés de cavités cylindriques et qu'une variation de pression relative a la même influence sur les pores de même rayon.

Pour une pression relative  $P/P_0$  déterminée, on peut distinguer deux catégories de pores :

1) Les pores complètement remplis de liquide, que nous appellerons « saturés ».

2) Les pores dont les parois sont recouvertes d'une couche multimoléculaire d'adsorption dont l'épaisseur statistique moyenne est telle qu'il reste un volume libre. Ce sont les pores « insaturés ».

Entre ces deux catégories, il existe une frontière constituée par les pores qui passent de la première à la deuxième catégorie : ce sont les pores « frontière ».

Ces pores sont définis de la manière suivante : lorsque par évaporation, ils passent dans la catégorie des pores « insaturés », le rayon de la cavité interne laissée libre et appelée « capillaire interne », par Oulton<sup>20</sup> est déterminé par la relation de Kelvin donnant la pression de vapeur saturante d'un liquide en fonction du rayon de courbure de la surface de séparation liquide-vapeur. Lors de la désorption, ces pores « frontière » apportent une contribution particulière au volume désorbé, qui s'ajoute au volume provenant de la diminution de l'épaisseur statistique moyenne de la couche adsorbée (adsorption B.E.T.).

Le but du calcul rappelé ci-dessous est d'évaluer les deux contributions.

La mesure de la variation du volume adsorbé correspondant à une diminution de la pression relative s'effectue sur l'isotherme de désorption.

Considérons deux pores de rayons  $r_1$  et  $r_2$ ,  $r_1$  étant le plus grand pore de la distribution et  $r_2$  celui du rayon immédiatement inférieur (fig. 5).

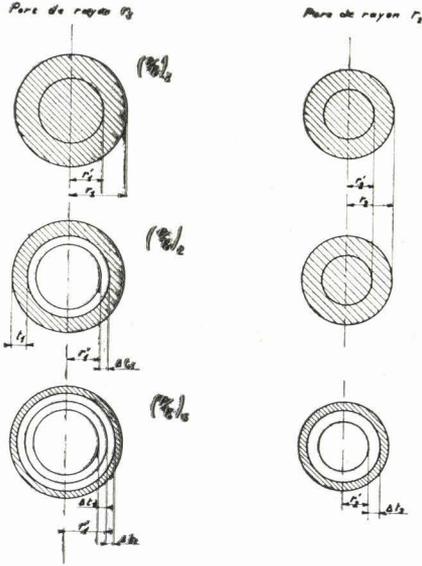


Fig. 5

Représentation schématique de la désorption dans deux pores de rayons  $r_1$  et  $r_2$ .

Nous allons évaluer les volumes libérés par des variations de pression relative de  $(P/P_o)_1$  à  $(P/P_o)_2$ , puis à  $(P/P_o)_3$  obtenues par détente successive.

Si  $(P/P_o)_1$  est voisin de 1, tous les pores sont saturés (y compris  $r_1$ ).

Désignons par :

$V$  le volume du pore de rayon  $r$ .

$r'$  le rayon du capillaire interne du pore qui s'évacue pour la pression d'équilibre  $(P/P_o)$  (pore « frontière »).

$t$  l'épaisseur statistique moyenne de la couche B.E.T. pour la pression relative  $(P/P_o)$ .

$\Delta V_{(1)}$  le volume liquide désorbé (expérimental) pour une variation de pression relative  $\Delta(P/P_o)$ .

Lorsqu'on passe de  $(P/P_o)_1$  à  $(P/P_o)_2$ , inférieure à  $(P/P_o)_1$ , on observe une désorption  $\Delta V_{(1)1}$ .

Elle provient, d'une part, de l'évacuation capillaire des pores « frontière »  $r_1$ , d'autre part, d'une diminution de  $\Delta t_1$  de l'épaisseur de la couche B.E.T.

Les pores  $r_2$ , encore remplis, n'interviennent pas.

Le rayon du capillaire interne du premier pore sera  $(r'_1 + \Delta t_1)$ .

Nous pouvons donc écrire la relation :

$$V_1 = V_{(1)1} \cdot \frac{r_1^2}{(r'_1 + \Delta t_1)^2} \quad (1-8)$$

Soit, en posant :

$$R_1 = r_1^2 / (r'_1 + \Delta t_1)^2$$

$$V_1 = R_1 \Delta V_{(1)1} \quad (1-9)$$

Le passage de  $(P/P_o)_2$  à  $(P/P_o)_3$  provoque une désorption de  $\Delta V_{(1)2}$ . Elle fait intervenir les pores  $r_1$  et  $r_2$ .

Pour les pores  $r_1$  « insaturés » on a une variation  $\Delta t_2$  de la couche B.E.T., d'où un volume :

$$v_2 = \pi L_1 [r'_1 + \Delta t_1]^2 [r'_1 + \Delta t_1 + \Delta t_2]^2 \quad (1-10)$$

si  $L_1$  est la longueur du pore  $r_1$ .

Pour les pores  $r_2$  « frontière » on a une évacuation capillaire ( $\Delta V_{(1)2} - v_2$ ), donc on peut écrire :

$$V_2 = R_2 (\Delta V_{(1)2} - v_2) \quad (1-11)$$

avec :

$$R_2 = r_2^2 / (r'_2 + \Delta t_2)^2$$

d'une manière générale, le volume du pore  $r_n$  s'exprimera par :

$$V_n = R_n (\Delta V_{(1)n} - \sum_1^{n-1} v_n) \quad (1-12)$$

avec

$$R_n = r_n^2 / (r'_n + \Delta t_n)^2 \quad (1-13)$$

Dans la formule (1-11)  $\Delta V_{(1)n}$  est donné par l'expérience, le calcul de  $V_n$  nécessite donc la connaissance de  $R_n$  et de  $\sum v_n$ .

*Calcul de  $\Sigma v_n$ .*

L'expression (1-10) permet théoriquement le calcul de  $v_2$ , mais ce procédé devient rapidement impraticable.

Soit  $A_1$  l'aire du pore  $r_1$ . Cette aire est donnée par :

$$A_1 = 2 V_1 / r_1$$

Si  $a_1$  est l'aire moyenne sur laquelle s'effectue la désorption de  $\Delta t_2$ , nous avons la relation

$$v_2 = \Delta t_2 \cdot a_1$$

$\bar{t}_2$  étant l'épaisseur moyenne de la couche B. E. T. pour la variation de pression relative de  $(P/P_0)_2$  à  $(P/P_0)_3$  nous avons :

$$a_1 = A_1 (r_1 - \bar{t}_2) / r_1$$

soit

$$a_1 = c_1 A_1$$

en posant

$$c_1 = (r_1 - \bar{t}_2) / r_1$$

En généralisant, nous obtenons :

$$\sum_1^{n-1} v_n = \Delta t_n \sum_1^{n-1} a_i$$

soit

$$\sum_1^{n-1} v_n = \Delta t_n \sum_1^{n-1} c_i A_i \quad (1-14)$$

avec

$$c_i = (r_i - \bar{t}_n) / r_i$$

En portant dans (1-12) on obtient :

$$V_n = R_n (\Delta V_{(1)n} - \Delta t_n \sum_1^{n-1} c_i A_i) \quad (1-15)$$

Mais cette relation ne permet pas encore de calculer  $V_n$  puisque  $c$  varie avec  $r$ , par suite avec  $P/P_0$ .

L'étude détaillée, effectuée par Barrett et ses collaborateurs, montre qu'en fait,  $c$  varie assez peu. La figure 6 représente ces variations. On constate que l'on peut, pour un intervalle donné, prendre une valeur de  $c$  constante, sans pour cela introduire de grosses erreurs. Cette valeur dépend de la distribution. Le tableau III indique les valeurs de  $c$  à utiliser pour certains intervalles.

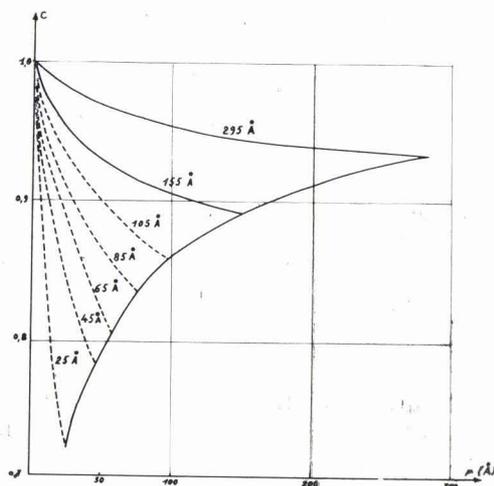


FIG. 6

Variation de  $c = (r - \bar{t}) / r$  en fonction du rayon de pore (d'après Barrett, Joyner et Halenda).

TABLEAU III

Valeurs moyennes de  $c$  en fonction du domaine de porosité (d'après BARRETT et coll.)

DOMAINE des maxima de la distribution (Å)	$c$
0 — 40	0,75
40 — 80	0,80
60 — 100	0,85
80 — 200	0,90

Dans ces conditions, (1-15) peut se mettre sous la forme :

$$V_n = R_n (\Delta V_{(1)n} - \Delta t_n c \sum_1^{n-1} A_i) \quad (1-16)$$

*Calcul de  $R_n$*

D'après (1-13)  $R_n$  est fonction de

$$r_n, r'_n \text{ et } \Delta t_n$$

$r'$  est calculé, en fonction de  $P/P_0$  par la formule de Kelvin :

$$r' = \left( - \frac{2 \sigma U}{R T} \right) \frac{1}{\text{Log}(P/P_0)}$$

$\sigma$  = tension superficielle de l'azote liquide (8,85 dyne/cm à 78,3 °K).

$U$  = volume molaire de l'azote liquide (34,65 cm<sup>3</sup>/mole à 78,3 °K).

$T$  = température absolue.

Les tables publiées par Shull <sup>21</sup> donnent  $t$  en fonction de  $P/P_0$ . Nous avons calculé  $R$  à partir de ces valeurs.

Pour plus de commodité dans les opérations, on peut calculer.

$$C_n = R_n \Delta t_n \cdot c$$

Nous avons représenté les variations de  $C$  (fig. 8) en fonction de  $r$  pour différentes valeurs de  $c$ , pour des incréments de 5 Å.

L'équation qui permet le calcul de  $V_n$  est donc :

$$V_n = R_n \Delta V_{(1)n} - C_n \sum_1^{n-1} A_i \quad (1-17)$$

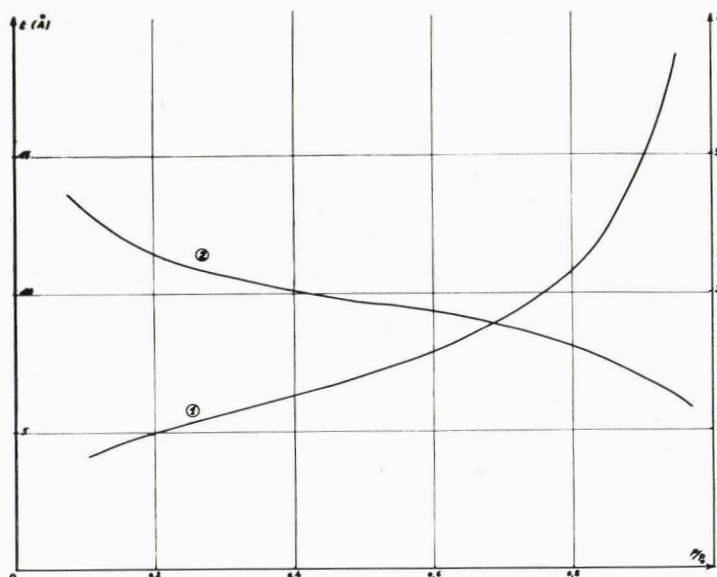


FIG. 7

- 1) Variation de  $t$  en fonction de  $P/P_0$  (d'après Shull).
- 2) Variation de  $R = r_2/(r' + t)^2$  en fonction de  $P/P_0$ , pour des incréments de 5 Å.

Les courbes 1 et 2 de la figure 7 représentent les variations de  $t$  et  $R$  en fonction de  $P/P_0$ , pour des incréments de  $\Delta r = 5$  Å.

La relation (1-16) montre que le volume de pore  $V_n$  est la différence entre :

— un terme principal  $R_n \Delta V_{(1)n}$

— un terme correctif  $R_n \Delta t_n c \sum_1^{n-1} A_i$

Nous remarquons que  $\sum A_i$  représente l'aire totale du solide; cette aire doit correspondre, avec une approximation de 5 % à l'aire B.E.T.

La somme cumulative  $\sum V_n$  représente le volume total des pores du solide.

*Méthode de calcul :*

On admet que la limite supérieure des rayons de pores est de 300 Å, donc la valeur maximale de  $P/P_0$  sera 0,967.

— Choix des incréments  $\Delta r$  :

Ce choix dépend de la forme de la distribution. On a intérêt à diminuer  $\Delta r$  dans la zone où se trouve le maximum de la répartition.

On utilisera, par exemple, des incréments de 20 Å entre 300 et 160 Å, de 10 Å entre 160 et 60 Å, et de 5 Å entre 60 et 10 Å.

Les valeurs de  $r$ , fixées à partir des incréments, déterminent les valeurs correspondantes de  $P/P_0$  (colonnes 1 et 2, tableau IV).

la colonne 5 fournit, en divisant les  $\Delta V_{(1)n}$  par les  $\Delta \bar{r}$  correspondants une distribution non corrigée.

Cette distribution indique la zone où se trouvent les maxima de la répartition et permet :

— de choisir la valeur de  $c$  la mieux appropriée au calcul;

— de modifier, si nécessaire, la valeur des incréments dans un certain domaine.

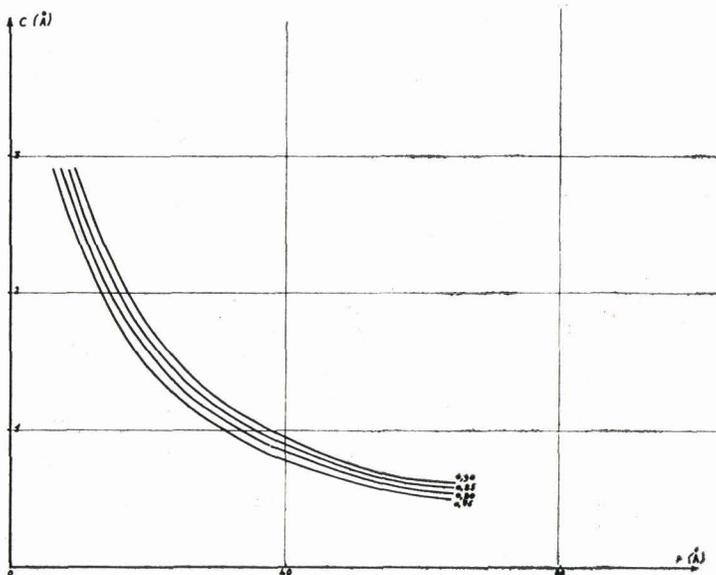


FIG. 8

Variation de  $C = R.t.c.$ , en fonction de  $r$ , pour des incréments de 5 Å avec  $c = 0,90, 0,85, 0,80, 0,75$  (d'après Barrett et Coll).

A partir de l'isotherme de désorption, on mesure les masses d'azote adsorbées à l'équilibre pour les  $P/P_0$  (colonne 3).

Les masses  $m$  sont converties en volume d'azote liquide ( $d_{N_2} = 0,806$ ) (colonne 4).

On calcule les différences entre les valeurs consécutives, soit (colonne 5) :

$$\Delta V_{(1)n} = V_{(1)n} - V_{(1)n-1}$$

On attribue à chaque valeur de  $\Delta V_{(1)n}$  une valeur moyenne de pore telle que :

$$\bar{r}_n = \frac{1}{2} (r_n + r_{n+1})$$

A partir de la colonne 7, les calculs s'effectuent de bas en haut, c'est-à-dire en commençant par les valeurs les plus grandes de  $P/P_0$ .

La première valeur de  $\Delta V_{(1)}$  donne  $\Delta V$  (colonne 9), d'où  $\Sigma V$  (colonne 10).

Pour la première ligne, nous avons  $\Sigma V = V$ .

Le calcul de  $A_i$  s'effectue par :

$$A_i = 2 V / \bar{r}$$

d'où, pour ce point  $\Sigma A_i = A_i$  (colonne 10). Cette valeur sera utilisée pour le calcul de  $C \Sigma A_i$  de la ligne suivante.



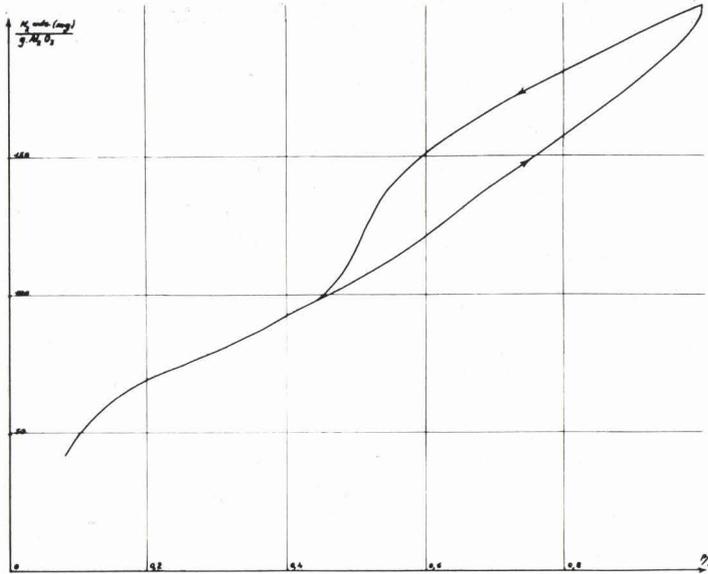


FIG. 9  
Alumine. Isotherme d'adsorption.

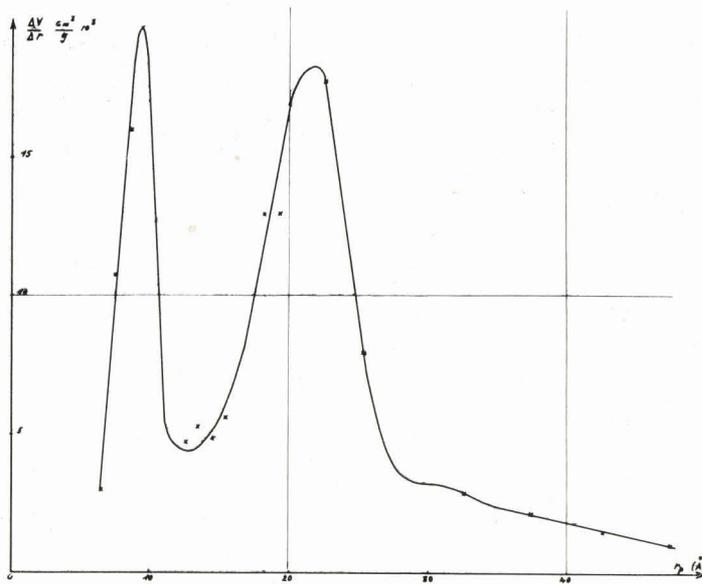


FIG. 10  
Alumine. Courbe de répartition des rayons de pores.

*Détermination du terme correctif  $C \approx A_1$ .*

La valeur du  $\sum A_1$  provient de la ligne précédente. Ce facteur correctif n'intervient, en général, qu'à partir de  $r = 165 \text{ \AA}$ , lorsque la distribution ne comprend que des pores de faible rayon.  $C$  est tiré du graphique de la figure 8 après choix de la valeur convenable de  $c$ .

$\sum A_1$  étant exprimé en  $m^2$  et  $R \Delta V$  en  $cm^3$ ,  $C \approx A_1$  doit être multiplié par  $10^{-4}$ .

On poursuit l'opération de proche en proche en remplissant successivement à partir des valeurs tirées de la colonne 6, la colonne 7 ( $R \Delta V_{(i)}$ ), puis 8 ( $C \approx A_1$ ). La colonne 9 représente la différence entre 7 et 8.

c) Exemple

Répartition de la microporosité d'un échantillon d'alumine.

Nous avons obtenu la courbe d'hystérésis pour une alumine Péchiney de granulométrie 20-21, d'aire spécifique 345 m<sup>2</sup>/g (fig. 9).

Le volume total des pores est 0,27 cm<sup>3</sup>/g, ce qui correspond à un rayon moyen de 15,7 Å.

Les résultats du calcul de répartition des pores sont consignés dans le tableau V.

L'analyse de la courbe de répartition (fig. 10) nous montre la présence de deux

variétés de pores dont les rayons moyens les plus fréquents sont :

1)  $r_1 = 22 \text{ \AA}$ ;

2)  $r_2 = 9 \text{ \AA}$ .

Les volumes et les surfaces de ces deux types de pores sont respectivement :

— 0,143 cm<sup>3</sup>/g et 130 m<sup>2</sup>/g pour le domaine 16-30 Å;

— 0,065 cm<sup>3</sup>/g et 126 m<sup>2</sup>/g pour le domaine 8-11 Å.

Ces résultats sont en bon accord avec ceux de Sanlaville<sup>22</sup> et de Carteret et Imelik<sup>17</sup> sur des aluminés sans doute différentes.

TABLEAU V  
Calcul du volume de pose et de la distribution des rayons de pores d'une alumine

P/P <sub>0</sub>	r Å	V <sub>1</sub> cm <sup>3</sup>	Δ V <sub>(1)</sub> cm <sup>3</sup>	r Å	cm <sup>3</sup> R Δ V <sub>1</sub>	10 <sup>-4</sup> CΣA cm <sup>3</sup>	V cm <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup> Σ V	A m <sup>2</sup>	Σ A m <sup>2</sup>	ΔV/Δr cm <sup>3</sup> /Å.g
0,060	7	0,0596									
			0,0090	7,5	0,03430	0,03010	0,00420	0,26890	11,00	322,70	4,2
0,100	8	686	99	8,5	3300	1690	1610	26470	40,10	311,70	16,1
130	9	785	100	9,5	3300	1340	1960	24860	43,50	271,60	19,6
165	10	895	74	10,5	2340	1070	1270	22900	25,40	228,10	12,7
204	11	969	36	11,5	1120	780	340	21630	6,20	202,70	3,4
236	12	0,1005	59	12,5	1730	1250	480	21290	8,20	196,50	4,8
276	13	1064	46	13,5	1330	800	530	20810	8,15	188,30	5,3
308	14	1110	50	14,5	1410	920	490	20280	7,15	179,15	4,9
332	15	1160	45	15,5	1240	680	560	19790	8,10	172,00	5,6
372	16	1205	40	16,5	940	490	450	19230	5,60	163,90	4,5
396	17	1245	62	17,5	1540	540	1000	18780	11,75	158,30	10
434	18	1307	73	18,5	1710	610	1000	17780	11,20	147,55	10
464	19	1380	86	19,5	1900	600	1300	16680	13,70	136,35	13
488	20	1466	474	22,5	9250	580	8670	15380	78,50	122,65	17,5
588	25	1940	120	27,5	2280	336	1650	6710	14,20	44,15	3,9
642	30	2060	90	32,5	1650	201	2280	4770	8,95	29,95	2,9
690	35	2150	72	37,5	1270	125	1270	3320	7,06	21,00	2,3
725	40	2222	48	42,5	820	77	820	2170	3,52	13,94	1,5

TABLEAU V (suite)

$P/P_0$	$r$ Å	$V_1$ cm <sup>3</sup>	$\Delta V_{(1)}$ cm <sup>3</sup>	$\bar{r}$ Å	$R \Delta V_1$ cm <sup>3</sup>	$10^{-4} C \Sigma A$ cm <sup>3</sup>	$V$ cm <sup>3</sup>	$\Sigma V$ cm <sup>3</sup>	$A$ m <sup>2</sup>	$\Sigma A$ m <sup>2</sup>	$\Delta V / \Delta r$ cm <sup>3</sup> /Å.g
750	45	2260									
			35	27,5	590	55	533	1420	2,24	10,42	1,1
772	55	2295									
			25	52,5	410	39	371	890	1,41	8,18	0,75
785	50	2320									
			15	57,5	240	40	200	520	0,72	6,77	0,4
808	60	2335									
			47	65	74	40	70	320	2,22	6,05	1,7
828	70	2382									
			47	75	74	40	70	250	1,95	3,83	0,7
860	80	2434									
			15	85	22	4	20	180	0,50	2,88	0,2
875	90	2445									
			20	95	30	4	30	162	0,77	2,38	0,3
888	100	2465									
			20	105	28	22	28	132	0,38	1,61	0,2
900	110	2485									
			10	115	14	2	14	104	0,25	1,23	0,15
910	120	2495									
			15	125	20		20	90	0,32	1,08	0,2
920	130	2510									
			9	135	11		11	70	0,17	0,76	0,1
927	140	2519									
			2	145	3		3	59	0,06	0,59	0,02
932	150	2521									
			12	155	15		15	40	0,19	0,53	0,15
940	160	2523									
			7	180	9		9	55	0,10	0,34	0,05
950	200	2540									
			10	220	12		12	31	0,11	0,24	0,03
961	240	2550									
			5	250	5		5	11	0,04	0,13	0,005
963	260	2555									
			4	270	4		4	14	0,03	0,09	0,005
965	280	2559									
			10	290	10		10	10	0,06	0,06	0,01
967	300	2569									

CHAPITRE II

**Condition de mesure des aires spécifiques des catalyseurs**

Les premières mesures effectuées nous ont rapidement montré que la reproductibilité des résultats était étroitement liée à la nature même des échantillons et aux conditions de dégazage.

A. — CAS D'UN ADSORBANT « STABLE » :  
 $Al_2O_3$

Nous avons cherché à effectuer des essais de reproductibilité sur un produit thermiquement stable, dans les conditions opératoires.

Nous avons utilisé une alumine activée commerciale (Pechiney) en grains de 2 à 3 mm (34-36 Alfnor).

Nous avons opéré dans les conditions de traitement suivantes :

ECHANTILLONS	TEMPÉRATURE °C	PRESSION (mm Hg)	TEMPS (h)
A 01	250	$5 \cdot 10^{-3}$	2
A 02	250	»	3
A 03	250	»	5
A 04	400	»	5

Les résultats (tableau VI) ont montré une excellente reproductibilité.

TABLEAU VI

*Etude de reproductibilité des mesures d'aires spécifiques - Cas de  $Al_2O_3$ .*

ECHANTILLON	AIRE SPÉCIFIQUE $m^2/g$
A 01	286
A 02	285
A 03	295
A 04	296

La dispersion des résultats est inférieure à 5 %, ce qui est en bon accord avec la précision limite donnée par l'appareillage et la validité de la théorie B.E.T.

L'étude a été poursuivie sur ce même échantillon utilisé comme catalyseur de craquage du méthane<sup>23</sup>.

La reproductibilité n'est pas toujours aussi bonne.

Nous montrerons par la suite que les conditions de traitement de l'échantillon peuvent provoquer des variations considérables d'aire spécifique.

#### Les conditions de dégazage

Dans la majorité des montages décrits dans la littérature, l'échantillon est dégazé sur place à travers une longueur plus ou moins importante de tube de très faible section, alors que la pression de dégazage est mesurée à l'entrée de la pompe secondaire.

Il est donc utile d'étudier d'une manière plus précise la variation de pression au cours du dégazage. Pour cela, nous avons remplacé une ampoule d'adsorption par une tête de jauge de Pirani, séparée de la rampe de dégazage par un tube de 15 cm de long et de 0,5 mm de diamètre interne.

Au bout d'une heure, la pression s'était stabilisée à 0,1 mm Hg alors qu'elle était de  $2 \cdot 10^{-3}$  mm Hg à l'entrée de la pompe secondaire.

En reprenant la même expérience avec un tube de diamètre interne identique à celui de nos ampoules (5 mm) on obtient une pression limite de  $5 \cdot 10^{-3}$  mm Hg en moins de 15 mn.

Ces conditions sont suffisantes pour assurer des mesures reproductibles. Dans un récent article, Amiel et Coll<sup>24</sup> arrivent à la même conclusion : un dégazage de quelques heures, sous une pression de  $10^{-2}$  à  $10^{-3}$  mm Hg suffit pour obtenir des résultats corrects. Il faut cependant remarquer que les solides étudiés dans ce travail ont peu de chances de subir une transformation texturale au cours du dégazage.

#### Température et temps de dégazage

Si des solides stables, comme l'alumine, par exemple, donnent des mesures reproductibles dans un large domaine de température et de durée de dégazage, certains produits plus fragiles peuvent subir des transformations texturales qui ôtent toute signification aux mesures d'aire spécifique.

Une normalisation arbitraire des conditions de dégazage permet d'obtenir des résultats cohérents, mais seule une étude systématique montrera l'influence du traitement thermique. Nous montrerons sur deux exemples l'évolution de l'aire spécifique d'un échantillon en fonction des conditions de dégazage.

#### B. — CAS D'UN ADSORBANT « INSTABLE » : L'OXYDE DE ZINC

L'oxyde de zinc et les mélanges à base d'oxyde de zinc sont utilisés comme catalyseurs dans diverses synthèses.

Bien que l'oxyde de zinc pur, convenablement traité, soit relativement stable, les

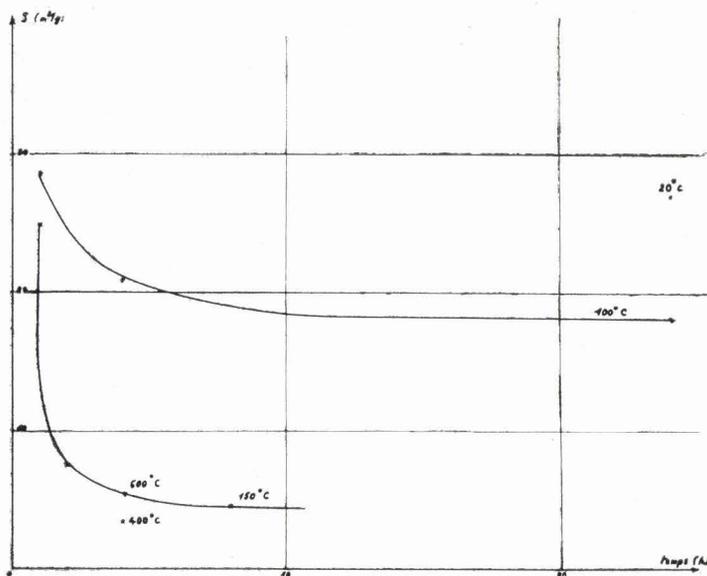


FIG. 11

Oxyde de zinc. Aire spécifique en fonction du temps de dégazage à température constante.

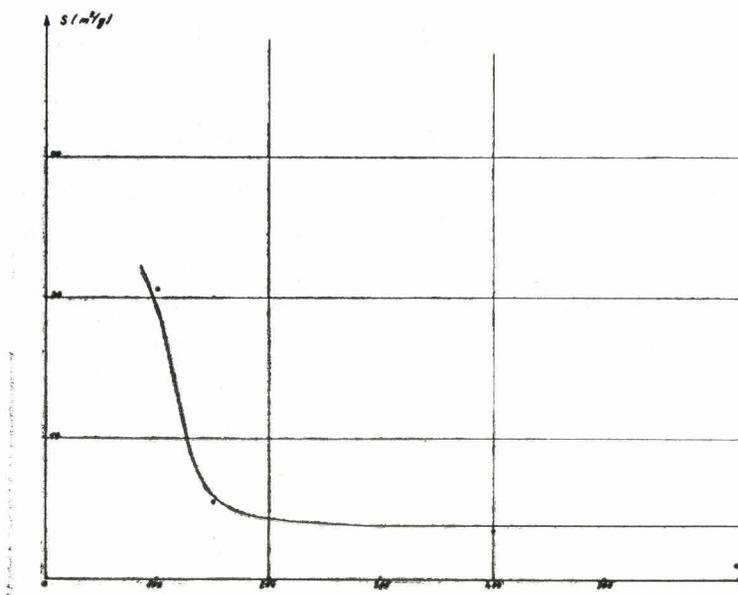


FIG. 12

Oxyde de zinc. Aire spécifique en fonction de la température de dégazage pour une durée de chauffage de 4 h.

échantillons crus peuvent subir des modifications texturales importantes à la suite d'un traitement thermique prolongé.

L'oxyde de zinc utilisé dans cette étude a été préparé, en vue des mesures d'activité catalytique, par une méthode analogue à celle décrite par ROHMER et AVRILLON<sup>25</sup>.

### Préparation

On part d'une solution concentrée de nitrate de zinc (R. P. Prolabo). L'hydroxyde  $Zn(OH)_2$  est précipité par l'ammoniaque concentré. Le précipité obtenu est filtré et abondamment lavé jusqu'à élimination des ions nitrate des eaux de lavage.

Le précipité obtenu est séché, puis porté à 200 °C dans un courant d'air pendant 12 heures. L'hydroxyde est alors décomposé et le produit est pratiquement exempt de nitrate.

L'oxyde de zinc est alors tamisé (tamis AFNOR 20-40) et partagé en 4 fractions qui seront soumises à des dégazages différents.

Le tableau VII résume les traitements appliqués aux divers échantillons et les résultats obtenus.

TABLEAU VII

*Aire spécifique de l'oxyde de zinc en fonction des conditions de dégazage*

ECHANTILLON	TEMPÉRATURE de dégazage °C	TEMPS spécifique (h)	AIRE spécifique (m <sup>2</sup> /g)
ZnO 1	20	24	27
ZnO 2	100	4	28,6
	—	7	20,9
	—	17	20,8
	—	24	18,1
ZnO 3	150	1	25
	—	2	7,5
	—	4	5,5
	—	8	4,5
ZnO 4	400	4	3,4
ZnO 5	600	4	4,5

La figure 11 obtenue à partir de ces résultats montre que :

1. Pour un même échantillon, l'aire spécifique peut varier entre 3 et 30 m<sup>2</sup>/g.

2. A température de dégazage constante, l'aire spécifique évolue vers un palier qui, au delà de 150 °C, est pratiquement commun pour les échantillons.

3. La valeur de ce palier est d'autant plus vite atteinte que la température de dégazage est plus élevée (tout au moins, dans l'intervalle 150 - 600 °C).

La courbe (fig. 12) représentant la variation de l'aire spécifique en fonction de la température à temps constant précise les conditions requises pour l'obtention de mesures correctes.

Temp. : de 4 h. à 5 h.

Température au moins égale à 200 °C.

La très forte variation de l'aire spécifique au début du dégazage peut être interprétée par une modification du produit (départ d'eau). Comme, par ailleurs, l'oxyde de zinc ainsi préparé est utilisé comme catalyseur de décomposition du méthanol et de l'isopropanol<sup>26</sup> à une température de travail de 300 °C, il est donc logique pour étudier le catalyseur cru, d'imposer ces conditions de dégazage. Nous pouvons estimer que la mesure B.E.T. donnera une valeur représentative de l'aire spécifique dans les conditions d'emploi et permettra de comparer utilement des produits provenant de préparations différentes.

### C. — CATALYSEUR

#### OXYDE DE ZINC - OXYDE DE CHROME

Le second exemple d'adsorbant « instable » étudié est plus complexe. Il montrera que, dans certains cas, courants en catalyse, les méthodes classiques de mesures d'aire spécifique, bien que donnant des résultats valables, peuvent conduire à des interprétations erronées.

Il faudra alors faire des recoupements avec d'autres techniques. Ce sera le sujet de la troisième partie de notre travail.

L'oxyde de zinc pur a une faible aire spécifique. Il est bien connu<sup>27</sup> que le mélange d'oxyde de zinc et d'oxyde de métaux difficilement réductibles, utilisés comme « promoteurs » permet d'obtenir de meilleurs catalyseurs. Les mélanges oxyde de zinc - oxyde de chrome sont en particulier à la base de la préparation de catalyseurs industriels.

Ces catalyseurs sont préparés par coprecipitation du mélange des solutions de nitrate par l'ammoniaque. Nous indiquerons plus loin le mode détaillé de préparation.

L'échantillon non calciné choisi pour les essais de dégazage contient 67 % de ZnO (cf tableau XI, échantillon nominal ZnO-60).

Le but de cette série d'expériences était de délimiter le domaine de température et de temps de dégazage fournissant une mesure correcte de l'aire spécifique.

L'échantillon étant porté à une température voisine de 250 °C au cours de la phase finale de sa préparation, nous avons étudié trois séries successivement à 200, 300 et 400 °C.

Les données numériques sont résumées dans le tableau VIII.

TABLEAU VIII

TEMPÉRATURE DE DÉGAZAGE (°C)	TEMPS DE DÉGAZAGE (h)	PRESSION mm Hg	A. S. m <sup>2</sup> /g
200 °C	2	5 10 <sup>-3</sup>	67
	12	—	86
	16	—	81,5
	24	—	76,2
	40	—	82
	48	—	77
300 °C	2	—	70
	4	—	80
	5	—	83
(350 °C)	24	—	74
	48	—	84
	70	—	76
	75	—	75
	94	—	66
	16	—	90
	400 °C	2	—
3		—	79
5		—	87
18		—	90
24		—	94
40		—	88
70		—	90
90		—	80

#### Etude critique des résultats

Chaque valeur numérique est la moyenne de deux mesures simultanées effectuées dans des conditions identiques.

L'ensemble des mesures est dispersé dans l'intervalle 66-94 m<sup>2</sup>/g. Une telle dispersion n'est pas compatible avec la précision permise par l'appareil (5 %).

On constate l'existence d'un « palier » étalé sur 50 heures environ pour les trois températures.

Les aires spécifiques qui correspondent aux essais de dégazage rapide (2 heures) sont inférieures à la valeur moyenne, cependant le maximum est très vite atteint (4 heures).

Au delà de 60 heures, on constate une diminution nette de l'aire spécifique qui pourrait, à première vue, être attribuée à un frittage du catalyseur.

Ces données fixent donc les limites utiles du temps de dégazage (entre 5 et 50 heures).

#### Variation de l'aire spécifique en fonction de la température

On peut, en pratique, confondre les paliers correspondant aux températures de 200 et 300 °C, la majorité des résultats étant compris entre 78 et 84 m<sup>2</sup>/g. Par contre, ces valeurs sont nettement inférieures à celles obtenues par chauffage à 400 °C, pour laquelle la valeur moyenne de l'aire spécifique est 90 m<sup>2</sup>/g. Il y a donc une évolution certaine de la texture du catalyseur avec la température de chauffage. Cette évolution est rapide puisque le maximum est atteint au bout de 4 heures.

Si cette méthode met en évidence ce fait très important, elle ne donne aucun renseignement sur la nature et le processus de cette évolution. Le catalyseur étudié étant un mélange de deux composés, il est impossible d'interpréter cette variation d'aire spécifique.

#### Conclusion

Cette étude montre la nécessité absolue de déterminer rigoureusement en température et en temps les conditions thermiques de dégazage pour un échantillon donné.

Un chauffage prolongé à une température trop élevée peut apporter des modifications texturales du solide d'autant plus profondes que celui-ci est plus fragile, ce qui est le cas d'un grand nombre de catalyseurs. Il peut se produire soit un frittage (cas de l'oxyde de zinc pur), soit une évolution chimique plus ou moins complexe des différentes phases formant le solide (cas du catalyseur oxyde de zinc - oxyde de chrome). Il est donc indispensable de connaître tous les traitements thermiques subis par un catalyseur afin de pouvoir déterminer une mesure correcte de son aire spécifique. Cette mesure n'aura de sens que si elle est caractéristique du catalyseur, dans ses conditions d'utilisation.

CHAPITRE III

**Applications**

**A — ÉTUDE D'UNE SÉRIE D'ÉCHANTILLONS  
D'OXYDE DE ZINC  
PROVENANT DE DIVERSES PRÉPARATIONS**

**Préparation**

Nous avons montré dans le précédent chapitre qu'il était nécessaire d'étudier la texture des catalyseurs dans les conditions d'utilisation. Ceci est fondamental dans le cas où l'on veut relier les propriétés texturales aux mesures d'activité catalytique.

Nous avons donc mesuré les aires spécifiques d'une série d'échantillons d'oxyde de zinc, tous traités de façon identique, afin d'étudier l'influence de la préparation sur la texture et l'activité catalytique.

**Traitement**

Les échantillons ont été étudiés avant et après un traitement thermique uniforme de 450 °C pendant 15 heures sous atmosphère d'hydrogène. Ce sont, en pratique, les conditions de mesure d'activité catalytique.

**Conditions de dégazage**

Nous avons choisi, d'après les expériences préliminaires (cf. chap. II) des conditions de dégazage n'altérant pas la texture des échantillons :

Température : 250 °C. Pression : 10<sup>-3</sup> mm Hg.  
Temps : 4 heures.

Ces échantillons ont été préparés par M. Kaczmarek en vue des mesures d'activité spécifique\*.

Echantillon ZnO 1 :

Décomposition thermique de l'hydroxyde de zinc, précipité à partir du nitrate par l'ammoniaque.

Echantillon ZnO 2 :

Décomposition thermique de l'oxalate de zinc.

Echantillon ZnO 3 :

Hydrolyse du zincate d'ammonium.

Echantillon ZnO 4 :

Décomposition du formiate de zinc.

Echantillon ZnO 5 :

Décomposition de l'acétate de zinc.

Echantillon ZnO 6 :

Décomposition du carbonate de zinc.

Echantillon ZnO 7 :

Décomposition du tartrate de zinc.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus :

TABLEAU IX  
*Aires spécifiques des échantillons d'oxyde de zinc*

ECHANTILLON	TRAITEMENT	AIRE SPÉCIFIQUE BET m <sup>2</sup> /g	A.S. « Hydrogène »	
			A.S. « Air »	
ZnO 1	450 °C air	3,4	2,35	
	450 °C hydrogène	8,0		
ZnO 2	450 °C air	15,0	1,35	
	450 °C hydrogène	20,2		
ZnO 3	450 °C air	5,8	0,6	
	450 °C hydrogène	3,5		
ZnO 4	450 °C air	10,0	1,22	
	450 °C hydrogène	12,2		
ZnO 5	450 °C air	7,5	1,53	
	450 °C hydrogène	11,5		
ZnO 6	450 °C air	12,0	1,96	
	450 °C hydrogène	23,5		
ZnO 7	450 °C air	5,7	1,76	
	450 °C hydrogène	10,0		

\* Résultats non publiés.

Discussion

1. Effet du traitement réducteur.

Ces mesures montrent bien l'effet du traitement réducteur sur l'aire spécifique de l'oxyde de zinc. Exception faite pour ZnO 3 (zincate), le traitement réducteur a pour effet d'augmenter l'aire spécifique : le rapport

$$\frac{\text{aire spécifique ZnO « hydrogène »}}{\text{aire spécifique ZnO « air »}}$$

varie de 1,20 à 2,35.

Nous avons étudié plus en détail les échantillons ZnO 2 et ZnO 3 afin de déterminer l'action de la durée de réduction à 450 °C. L'aire spécifique du catalyseur varie d'une manière sensible pendant les premières heures du traitement, puis se stabilise après. Elle peut être considérée comme stable après 8 à 10 heures de chauffage.

Par contre, un traitement oxydant, à température plus élevée (600 °C) ne modifie que très légèrement l'aire spécifique (1 à 3 %). L'étude effectuée sur ces deux échantillons est résumée dans le tableau X.

TABLEAU X

Aires spécifiques de ZnO 2 et ZnO 3 en fonction du traitement thermique

ECHAN-TILLON	TRAITEMENT	AIRE spécifique m <sup>2</sup> /g
ZnO <sub>2</sub>	450 °C air 4 h.	15,0
	450 °C hydrogène 4 h.	18,0
	450 °C hydrogène 15 h.	20,2
	600 °C oxygène 4 h.	16,6
ZnO <sub>3</sub>	450 °C air 4 h.	5,8
	450 °C hydrogène 4 h.	3,42
	450 °C hydrogène 15 h.	3,5
	600 °C oxygène 4 h.	6,7

2. Influence de la préparation.

Dans une étude analogue, Rohmer et Blanchard<sup>28</sup> ont essayé de relier les aires spécifiques et les activités catalytiques de divers oxydes de zinc dans la décomposition catalytique de l'oxyde azoteux. Bien que les modes de préparation soient assez différents, on constate un bon accord pour les ordres de grandeur et le classement des aires spécifiques, tout au moins pour les échantillons non réduits. L'étude morphologique de nos catalyseurs sera faite au cours de la troisième partie de cet exposé.

B. — ÉTUDE D'UNE SÉRIE DE CATALYSEURS COPRÉCIPITÉS  
OXYDE DE ZINC - OXYDE DE CHROME  
DE COMPOSITION VARIABLE

Préparation

Ces échantillons ont été préparés et analysés par M. Bigourd.

La technique utilisée<sup>31</sup> dérive de la méthode indiquée par Frey et Huppke<sup>29</sup> et Huffman et Dodge<sup>30</sup>.

On prépare une solution des nitrates Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 6 H<sub>2</sub>O et Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 9 H<sub>2</sub>O dans les proportions désirées avec une faible quantité d'eau.

Cette solution est versée dans la quantité équivalente de solution ammoniacale à 255 g de NH<sub>3</sub> par litre. On agite pendant 1 h. Le précipité d'hydroxyde est lavé à l'eau distillée jusqu'à ce que les eaux de lavage ne donnent plus la réaction de l'ion nitrate.

Le précipité est alors essoré, séché à 110 °C pendant 18 h et broyé en grains inférieurs à 1 mm.

Le produit est recuit à l'air à 270 °C pendant 24 h, puis lavé à l'eau distillée jusqu'à test négatif des ions nitrate à la brucine.

Chaque catalyseur est divisé en 4 fractions qui subissent les traitements thermiques suivants :

- I recuit à 300 °C pendant 4 h atmosphère air;
- II recuit à 400 °C pendant 4 h atmosphère air;
- III recuit à 600 °C pendant 4 h atmosphère air;
- IV recuit à 600 °C pendant 4 h atmosphère hydrogène.

Désignation des échantillons

Dans ce qui suit, nous désignerons les catalyseurs par leur composition *nominale* en masse de ZnO, la température de recuit et éventuellement l'atmosphère de traitement, si elle est autre que l'air.

Exemple : Le catalyseur ZnO 60 (600 H) désigne l'échantillon à 60 % ZnO nominal (dosage 67 % ZnO), traité à 600 °C sous hydrogène pendant 4 h.

### Analyses

Les analyses ont été effectuées sur les catalyseurs finis<sup>51</sup>. Nous avons obtenu une série de 10 échantillons de teneur en ZnO variant entre 37 et 100 % et dont les compositions sont indiquées au tableau XI.

% ZnO nominal : d'après la pesée des nitrates de départ.

% ZnO analyse : dosage du chrome.

% ZnO en moles : moles ZnO/moles ZnO + moles Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

% ZnO libre mesuré : par attaque à l'acétate d'ammonium.

% ZnO libre calculé : en supposant tout le chrome à l'état de Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Zn.

Tous les pourcents sont en masse sauf dans la troisième colonne.

### Résultats

Toutes les aires spécifiques ont été mesurées en soumettant les prises d'essai aux conditions de dégazage suivantes : chauffage à 200 °C sous une pression de 10<sup>-3</sup> mm Hg pendant 4 h.

Le tableau XII résume les résultats obtenus et le graphique figure 13 représente la variation de l'aire spécifique en fonction de la composition pour les trois températures de recuit.

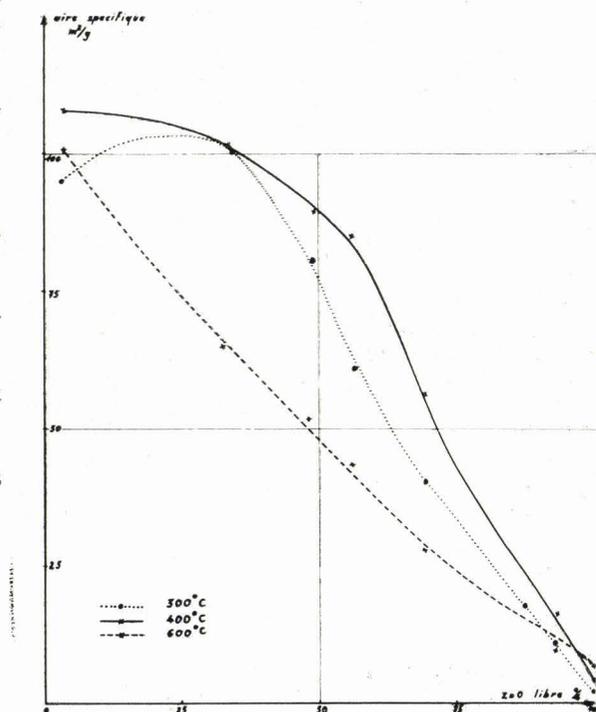


FIG. 13

Aire spécifique des trois séries de catalyseurs oxyde de zinc-oxyde de chrome en fonction du pourcent d'oxyde de zinc libre.

TABLEAU XI

Composition des catalyseurs oxyde de zinc-oxyde de chrome

% ZnO nominal	% ZnO analyse	MOLES % ZnO	% ZnO libre	
			mesuré	calculé
100	100	100	100	100
95	95,5	97,5	93,2	93
90	92	95,5	87	87,7
80	80	87,5	69	69,3
75	73,5	84,8	58	59,3
70	72,5	83,1	56	57,7
60	67	79,1	48,5	49,3
55	58	72	35	34,5
50	56	70,2	32	32,5
30	37	52,25	3	2,4
chromite synthétique	35	50	0	0
oxyde de chrome	0	0	0	0

Les aires spécifiques varient avec le traitement thermique. On constate, pour un catalyseur donné, une augmentation d'aire lorsqu'on passe de 300 °C à 400 °C, puis une diminution pour 600 °C.

Cependant, les compositions extrêmes montrent des anomalies : l'aire spécifique de l'oxyde de zinc pur augmente avec la température de recuit et avec le traitement réducteur. Ce dernier fait est confirmé par les résultats exposés dans la première partie de ce chapitre.

L'oxyde de zinc pur mis à part, le traitement réducteur ne semble pas affecter les

aires des autres échantillons, dans les limites d'erreurs expérimentales.

Ces variations d'aire spécifique recouvrent des phénomènes plus complexes qu'un simple frittage.

Nous montrerons aussi que le traitement réducteur a un effet textural qui ne se traduit pas par une variation mesurable de l'aire spécifique du catalyseur.

Les aires spécifiques de la série 300 °C présentent un maximum dont la position et la valeur coïncident assez bien avec les données de Garner, Dowden et Garcia de la Banda <sup>32</sup>.

TABLEAU XII

*Aires spécifiques des catalyseurs ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en fonction de la température de recuit*

% ZnO nominal	% ZnO moles	300 °C	400 °C	600 °C	600 °C (h)
100 *	100	2 m <sup>2</sup> /g	4 m <sup>2</sup> /g	5 m <sup>2</sup> /g	5,3 m <sup>2</sup> /g
95	97,5	10	16	16	16,4
80	87,5	41	57	26	27
70	83,1	61	86	44	—
60	79,1	81	89	71	70
50	70,2	108	105	65	65,5
30	62,25	94	110	102	101,5
Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Zn	50	—	—	53	—
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	—	—	39,5	—

\* La préparation du ZnO 100 est différente de celle du ZnO 1 (tableau IX), ce qui explique la différence d'aire spécifique.

## DEUXIEME PARTIE

### **Etude texturale et structurale des catalyseurs par microscopie et diffraction électronique**

#### INTRODUCTION

Si la méthode B.E.T. donne la mesure de la surface du solide accessible à la molécule d'azote, il est nécessaire d'obtenir de plus amples informations sur la morphologie et la structure cristalline des catalyseurs.

La grandeur de la surface n'est pas la seule variable qui intervient dans le phénomène très complexe de catalyse hétérogène. La nature de cette surface, ainsi que les défauts, tant texturaux que structuraux jouent un rôle primordial.

Dans beaucoup de cas, les catalyseurs sont formés par des solides pulvérulents utilisés dans l'industrie après pastillage pour des raisons de tenue mécanique.

L'obtention de solides très divisés est nécessaire pour accroître la surface de contact entre les réactants et la masse catalytique (augmentation de l'aire spécifique).

L'ordre de grandeur des dimensions moyennes des particules variant entre quelques dizaines de microns et quelques centaines d'angstroms, les moyens classiques d'investigation comme la microscopie photonique ne peuvent donner des résultats très satisfaisants. L'étude structurale des catalyseurs par diffraction des rayons X est également délicate et ne fournit que peu de renseignements : on observe, en effet, que les catalyseurs actifs sont en général amorphes. L'intérêt de cette méthode est donc de donner une mesure

approximative du rayon de giration des particules et de suivre le vieillissement du solide par recristallisation.

Nous avons pensé qu'il pouvait être intéressant d'aborder le problème en utilisant un autre mode d'investigation : la microscopie électronique et la diffraction des électrons.

Les récents développements de cette technique fournissent un appareillage parfaitement adapté à nos travaux.

En microscopie, l'échelle de grandissement se trouve dans le domaine des dimensions des particules à observer. Le pouvoir de résolution des appareils commerciaux (20 Å) permet d'avoir une meilleure représentation de la surface réelle du solide.

La diffraction des électrons donne des résultats inaccessibles par la méthode classique des rayons X. L'utilisation d'un rayonnement de longueur d'onde 20 à 30 fois plus faible que ceux utilisés en radiocristallographie donne la possibilité d'obtenir des diagrammes de diffraction de domaines cristallisés plus réduits.

Signalons que, par suite de la différence de pouvoir de pénétration, la diffraction des rayons X fournit des renseignements sur la structure cristalline de la masse du solide alors que la diffraction des électrons donne des indications sur l'organisation des premières couches atomiques, les plus intéressantes pour la catalyse de contact.

## CHAPITRE PREMIER

### A. — APPAREILLAGE

L'appareil utilisé pour nos recherches est un microscope électronique J.E.M. T5 à 4 lentilles magnétiques.

La tension d'accélération des électrons est de 60 kV. Le grandissement varie de façon continue entre  $\times 500$  et  $\times 44\,000$ .

L'appareil comporte un dispositif de micro-diffraction opérant à grandissement fixe ( $\times 16\,000$ ) avec possibilité de mise au point indépendante de l'image de l'objet isolé et du diaphragme de sélection. L'aire isolée peut varier entre 20 et  $0,1 \mu^2$ .

Il est possible d'utiliser l'appareil en diffracteur à haute résolution.

L'échantillon est alors placé sur un porte-objet spécial, mis en position basse.

Le diagramme de diffraction est obtenu en supprimant l'excitation du projecteur et en focalisant sur l'écran, à l'aide de la lentille intermédiaire, un faisceau électronique parallèle. La longueur de la chambre de diffraction est de 31 cm.

Les rayons des anneaux correspondant aux faisceaux diffractés les plus déviés étant inférieurs à 3 cm, l'angle maximum de ces faisceaux avec le faisceau incident est de  $5^\circ$ .

L'enregistrement des clichés se fait sur plaque photographique de format  $6 \times 9$  cm. L'émulsion Kodak B 10 donne un contraste satisfaisant pour les études de diffraction.

#### Étalonnage de l'appareil pour la microscopie

La courbe d'étalonnage du grandissement de l'appareil en fonction du courant d'excitation de la lentille intermédiaire a été obtenue par les procédés classiques, en utilisant une réplique de carbone d'un réseau optique de pas connu (960 traits par mm). Le pouvoir de résolution est de 20 Å.

### B. — MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Nous avons employé les méthodes de préparations des échantillons les mieux adaptées à nos recherches.

#### a) Choix du film support

L'étude structurale des échantillons formant une partie importante de notre travail, il était nécessaire d'utiliser des supports aussi amorphes que possible. Cette condition élimine donc les films métalliques et d'alumine qui donnent un diagramme de diffraction trop important<sup>33</sup>.

Les films de carbone, d'excellente tenue mécanique et de structure quasi amorphe ont été retenus comme supports pour toute cette étude. Ils sont préparés par évaporation et condensation sous vide poussé de carbone, selon les techniques habituelles.

#### b) Préparation des objets à examiner

Les résultats des examens au microscope électronique devant être reliés aux mesures de l'activité de ces catalyseurs<sup>34</sup>, il est fondamental que le dépôt soit représentatif de l'échantillon étudié et qu'il soit effectué dans les mêmes conditions pour les deux mesures.

Tous les catalyseurs ont été traités de la manière suivante :

1. Mise en suspension du catalyseur dans le méthanol, ou l'isopropanol selon le cas.
2. Léger broyage au mortier d'agate (2 mn) afin d'éliminer les agrégats. Notons que, pour une étude préliminaire des catalyseurs avant utilisation, afin de ne pas modifier le facies et

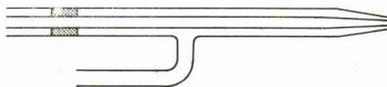


Fig. 14

Pulvérisateur utilisé pour le dépôt des prises d'essai.

les dimensions des cristaux, le broyage est remplacé par une forte agitation de la suspension.

3. Pulvérisation de la suspension sur le film support.

Le pulvérisateur en pyrex utilisé (fig. 14) a pour avantage de donner une bonne répar-

tition, une excellente dispersion et une évaporation plus rapide de l'alcool, donc moins de risque d'agglomération que dans le cas d'un dépôt de goutte. Cette technique est identique à celle utilisée pour déposer le ca-

talyseur sur la sonde du microréacteur de mesure d'activité<sup>26</sup>.

Un examen préliminaire au microscope optique permet d'éliminer les préparations défectueuses.

## CHAPITRE II

### Examen structural

#### A. — ETALONNAGE DE L'APPAREIL

Le dépouillement des diagrammes de diffraction électronique s'effectue d'une manière analogue à celle utilisée en radiocristallographie. Cependant les faibles valeurs de la longueur d'onde  $\lambda$  et de l'angle d'ouverture du faisceau diffracté apportent quelques simplifications.

La longueur de l'onde associée étant très petite (0,05 Å), pour les premiers ordres, seuls les plans faisant un très petit angle avec le faisceau électronique incident satisfont à la loi de Bragg.

$$2 d \sin \theta = N \lambda \quad (\text{II-1})$$

Les angles que forment les rayons les plus diffractés avec l'axe du faisceau sont en général inférieurs à 5°. On peut donc confondre l'angle et la tangente.

Si R est le rayon de l'anneau correspondant à la réflexion sur les plans  $(hkl)$  de distance réticulaire  $d_{(hkl)}$ , pour une longueur L de la chambre de diffraction on a la relation :

$$\theta = R/2 d_{(hkl)} = R/2 L \quad (\text{II-2})$$

d'où :

$$\lambda L = R \cdot d_{(hkl)} \quad (\text{II-3})$$

$\lambda$  et L sont des constantes caractéristiques de l'appareil, on peut donc poser :

$$\lambda L = K \quad (\text{II-4})$$

d'où :

$$d_{(hkl)} = K/R \quad (\text{II-5})$$

#### Détermination de K

La valeur de K pourrait se déduire de la mesure directe de L et de la tension d'accélération V. Mais il est plus pratique et plus précis de procéder à un étalonnage à partir de diagrammes de diffraction de corps connus : on mesure R et on calcule une valeur moyenne des produits  $\lambda L = K$ .

#### Choix des étalons

Le choix des étalons n'est pas sans importance. Il peut y avoir de légères différences pour les dimensions de la maille du cristal entre les valeurs obtenues par diffraction des rayons X et celles données par la diffraction des électrons. Ces écarts proviennent des très faibles dimensions des cristaux utilisés en diffraction électronique<sup>35</sup>.

Nous avons choisi, ainsi qu'il est recommandé, l'oxyde de magnésium comme étalon principal.

Un travail antérieur<sup>36</sup> nous avait montré qu'il était possible également d'utiliser les valeurs obtenues avec l'oxyde de zinc formé par combustion et les films métalliques d'épaisseur au moins égale à 100 Å.

Nous avons donc utilisé les diagrammes de diffraction donnés par les oxydes de magnésium et de zinc et, à titre complémentaire, ceux de films évaporés d'or, d'aluminium et d'argent.

#### B. — DÉPOUILLEMENT DES DIAGRAMMES DE DIFFRACTION

##### a) Diffraction à haute résolution

Les diagrammes de diffraction à haute résolution ont été dépouillés au microdensitomètre Vassy, du laboratoire d'Astronomie de la Faculté des Sciences de Lille (Professeur Kourganoff).

La finesse des raies permet un repérage du pic à  $\pm 0,25$  mm avec un agrandissement de 10, d'où une erreur de  $\pm 0,05$  mm sur la mesure de R.

##### b) Microdiffraction

Les diagrammes de microdiffusion sont obtenus avec une très faible quantité de matière



3. *Echantillon* : Aluminium.

$$a_0 = 4,014 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

Préparation : Evaporation et condensation sous vide. Epaisseur 150 Å; dépôt sur film de carbone.

TABLEAU XV

INDICES	R (cm)	d (10 <sup>-8</sup> cm)	K(10 <sup>-8</sup> cm <sup>2</sup> )
111	0,642	2,350	1,509
200	0,744	2,035	1,514
220	1,048	1,434	1,509
311	1,238	1,225	1,516
222	1,287	1,175	1,512
331	1,624	0,934	1,517
420	1,662	0,908	1,509
422	1,823	0,829	1,511

Moyenne : K = 1,513 . 10<sup>-8</sup> cm<sup>2</sup>.

4. *Echantillon* : Oxyde de zinc ZnO

$$a_0 = 3,2426 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

$$c_0 = 5,195 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

Préparation : Combustion à l'air du zinc; dépôt sur film de carbone.

TABLEAU XVI

INDICES	R (cm)	d (10 <sup>-8</sup> cm)	K(10 <sup>-8</sup> cm <sup>2</sup> )
10.0	0,538	2,81	1,511
00.2	0,582	2,60	1,513
10.1	0,613	2,48	1,520
10.2	0,792	1,91	1,513
11.0	0,930	1,62	1,507
10.3	1,024	1,48	1,515
20.0	1,074	1,41	1,514
20.1	1,096	1,38	1,512
00.4	1,113	1,36	1,513
20.2	1,163	1,30	1,512

Moyenne : K = 1,514 . 10<sup>-8</sup> cm<sup>2</sup>.

Nous adopterons donc comme constante K pour la diffraction à haute résolution :

$$K_1 = (1,515 \pm 0,005) \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2$$

b) Microdiffraction

1. *Echantillon* : Oxyde de magnésium MgO.

Préparation : Combustion du magnésium à l'air; dépôt sur film de carbone.

TABLEAU XVII

INDICES	R (cm)	d (10 <sup>-8</sup> cm)	K(10 <sup>-8</sup> cm <sup>2</sup> )
111	1,59	2,425	3,856
200	1,83	2,10	3,840
220	2,60	1,49	3,874
222	3,20	1,212	3,876
333	3,70	1,05	3,885

Moyenne : K = 3,860 . 10<sup>-8</sup> cm<sup>2</sup>.

2. *Echantillon* : Aluminium.

Préparation : Evaporation et condensation sous vide. Epaisseur 150 Å; dépôt sur film de carbone.

TABLEAU XVIII

INDICES	R (cm)	d (10 <sup>-8</sup> cm)	K(10 <sup>-8</sup> cm <sup>2</sup> )
111	1,625	2,35	3,820
200	1,90	2,035	3,865
220	2,70	1,434	3,875
311	3,18	1,225	3,890
222	3,32	1,175	3,890

Moyenne : K = 3,865 . 10<sup>-8</sup> cm<sup>2</sup>.

3. *Echantillon* : Oxyde de zinc ZnO.

Préparation : Combustion du zinc à l'air; dépôt sur film de carbone.

TABLEAU XIX

INDICES	R (cm)	d (10 <sup>-8</sup> cm)	K(10 <sup>-8</sup> cm <sup>2</sup> )
10.0	1,36	2,81	3,820
00.2	1,502	2,60	3,900
10.1	1,588	2,48	3,920
10.2	2,06	1,91	3,920
11.0	2,35	1,62	3,800

Moyenne : K = 3,870 . 10<sup>-8</sup> cm<sup>2</sup>.

La valeur moyenne de la constante K = R d<sub>(h,k,l)</sub> pour la position de microdiffraction sera donc prise égale à :

$$K_2 = (3,865 \pm 0,05) \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2$$

## D — DETERMINATION DES DIMENSIONS MOYENNES DES CRISTAUX

L'un des principaux buts de ce travail étant de comparer les méthodes d'études texturales, nous avons cherché à obtenir, d'après les résultats fournis par l'investigation microscopique, une mesure des aires spécifiques des divers catalyseurs.

Pour cela, il convenait de mesurer les dimensions moyennes des particules, de déterminer leurs formes géométriques et d'évaluer la distribution de tailles.

Nous avons utilisé simultanément l'observation directe par microscopie et la mesure de l'élargissement des taches de diffraction.

L'observation directe par enregistrement de nombreux clichés à différents grossissements ( $\times 1\ 000$ ,  $\times 5\ 000$ ,  $\times 10\ 000$ ,  $\times 16\ 000$  et  $\times 30\ 000$ ) fournit une répartition statistique de taille de grains, sur une préparation donnée. On obtient également de précieux renseignements sur la forme de ces particules.

S'il est relativement facile de déterminer, dans certains cas, la surface géométrique (grains cubiques, cylindriques ou sphériques), il n'en est pas de même pour des particules tabulaires pour lesquelles l'évaluation de l'épaisseur est assez délicate.

Nous avons donc utilisé la mesure de l'élargissement des taches de diffraction pour déterminer cette donnée. Cette méthode, classique en diffraction des rayons X<sup>3</sup> est également valable pour la diffraction des électrons<sup>37</sup>.

Les dimensions des cristallites sont reliées à la largeur des taches ou des raies de diffractions : la mesure du diamètre de la tache de diffraction  $O_{(h\ k\ l)}$  donne la dimension  $s_{(h\ k\ l)}$  du cristallite dans la direction normale au plan réflecteur  $(h\ k\ l)$ .

Ce mode de calcul a été appliqué à l'étude des diagrammes de diffraction électronique de fumées d'oxyde de zinc par Kamogawa et Hukao<sup>38</sup>.

Si  $K = \lambda L$  est la constante de l'appareil (ici,  $K_1$  ou  $K_2$  selon que l'on travaille en diffraction ou microdiffraction), et  $O$  le diamètre de la tache  $(h\ k\ l)$  la relation.

$$s_{(h\ k\ l)} = 2\ K/O \quad (11-6)$$

donnera la dimension  $s$  du cristallite dans la direction normale au plan  $(h\ k\ l)$ .

Il est donc possible de mesurer les dimensions nécessaires par un choix convenable des plans diffractants.

Les recoupements effectués avec l'observation directe montrent un bon accord entre les deux méthodes.

Il faut cependant remarquer que la diffraction donne, dans l'ensemble, des résultats légèrement plus faibles que la microdiffraction. Ceci est expliqué par le fait que la fraction de la distribution correspondant aux petits cristaux, en diffraction, a une importance relative plus considérable qu'en microdiffraction, où l'on opère sur un échantillonnage des cristaux les plus représentatifs de la préparation.

### TROISIEME PARTIE

## Application de la microscopie et de la diffraction électronique à l'étude d'échantillons d'oxyde de zinc et de catalyseurs à base d'oxyde de zinc

### CHAPITRE PREMIER

#### Etude texturale et structurale d'échantillons d'oxyde de zinc provenant de diverses préparations

Ainsi que nous l'avons déjà fait remarquer, il est très intéressant de connaître, en plus de la surface totale du solide mesurée par la méthode B.E.T., la forme et la distribution de tailles des particules afin d'en suivre l'évolution au cours de la préparation et de l'utilisation des catalyseurs.

Pour cette évaluation statistique de la surface, le solide doit remplir certaines conditions qui rendent cette estimation plus aisée.

Les cristallites doivent avoir des dimensions assez homogènes et leur surface ne doit présenter ni aspérités, ni pores, tout au moins de faible rayon, afin que la surface géométrique ne diffère pas trop de la surface réelle.

Les solides étudiés ici présentent ces propriétés.

Nous avons fait une étude systématique de la granulométrie, de l'effet du broyage et d'un essai de séparation par lévigation et par décantation sur un échantillon d'oxyde de zinc préparé à partir du nitrate. Les conclusions obtenues ont été utilisées pour interpréter les résultats fournis par les autres échantillons.

#### A. — ETUDE MORPHOLOGIQUE

##### 1) Etude d'un échantillon test

Nous avons utilisé un échantillon d'oxyde de zinc préparé à partir du nitrate par la méthode classique (première partie, chapitre II-B).

L'échantillon brut a été tamisé et la fraction inférieure à  $40 \mu$  a été conservée.

Un examen préliminaire au microscope photonique aux grossissements  $\times 80$  et  $\times 250$  a montré que cette poudre était formée de « grains » dont les dimensions varient entre  $40 \mu$  et quelques  $\mu$ . Cependant, l'aspect de la préparation laisse supposer que ces « grains » sont composés d'agglomérats de particules plus petites.

Nous avons donc mené l'étude par microscopie électronique de la manière suivante :

1. Examen de l'échantillon brut.
2. Essai de séparation par sédimentation.
3. Essai de séparation par lévigation.
4. Influence du broyage au mortier.

#### 1. EXAMEN DE L'ECHANTILLON BRUT

Les préparations sont effectuées selon la technique décrite (II<sup>e</sup> partie, ch. II-B-b). Le produit est mis en suspension dans le méthanol. La suspension est vigoureusement agitée pendant 5 mn. On transvase rapidement une partie du liquide dans le pulvérisateur. La totalité de cette fraction est immédiatement pulvérisée sur les porte-objets.

*Observation.* — A faible grossissement (de  $\times 1\ 000$  à  $\times 10\ 000$ ) l'oxyde de zinc se présente sous la forme de cristaux allongés, en fuseau, dont les dimensions varient, en moyenne, entre  $5 \mu$  et  $10 \mu$  pour la longueur

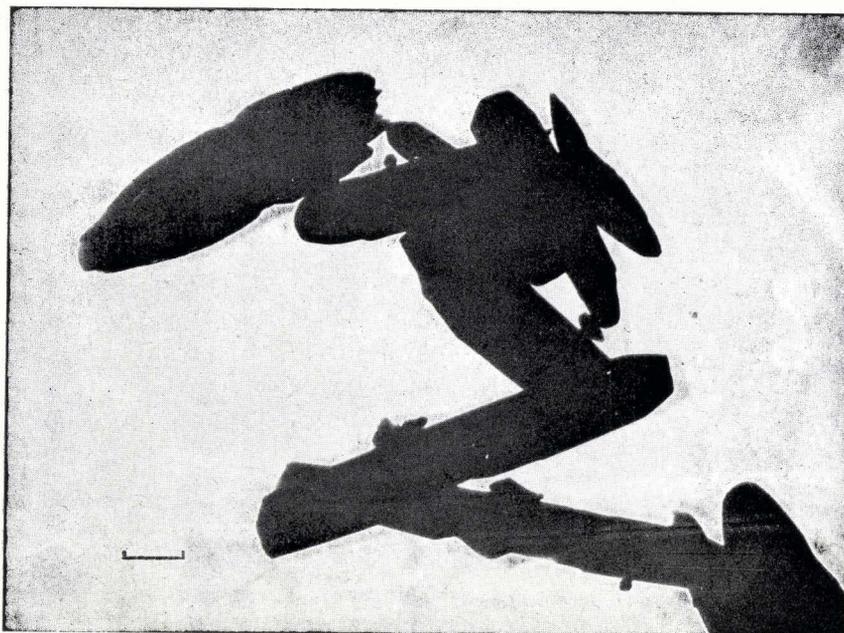


FIG. 16

Oxyde de zinc. Préparation test, échantillon brut  
(G direct 2 000).

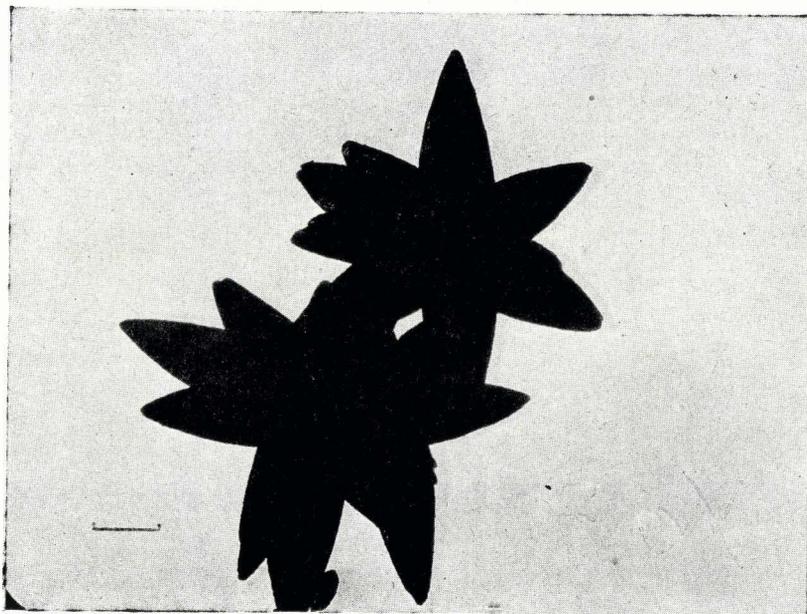


FIG. 17

Oxyde de zinc. Préparation test, échantillon brut.  
Groupement caractéristique de cristaux (G direct 8 000).



FIG. 18

Oxyde de zinc. Préparation test. Sédimentation 3 mm  
(G direct 5 000).

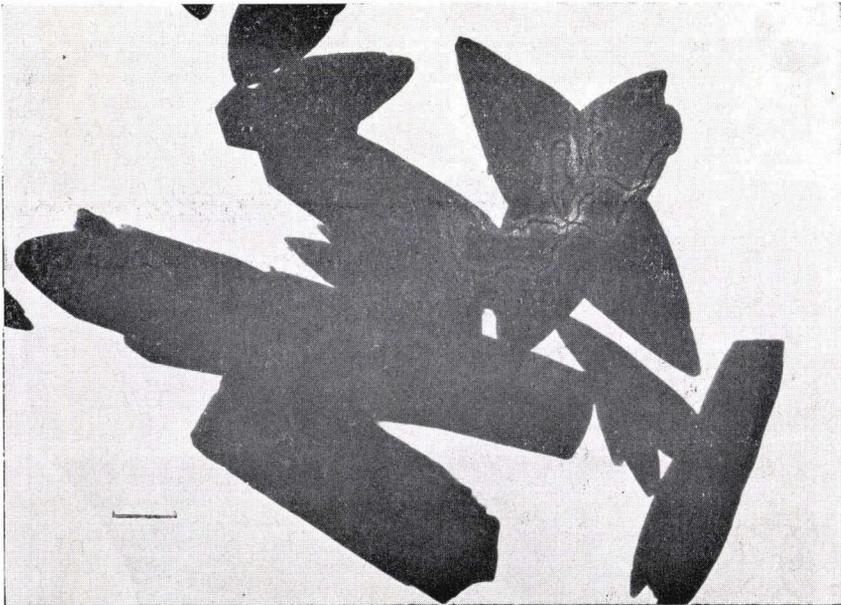


FIG. 19

Oxyde de zinc. Préparation test. Dernier étage  
du séparateur (G direct 5 000).

et 2 à 3  $\mu$  pour la largeur (fig. 16). Ces cristaux sont en général opaques.

Leur épaisseur a été estimée, par examen à fort grandissement, à 0,2-0,3  $\mu$ . Ce résultat a été confirmé par l'examen des taches de diffraction données par les cristaux les moins épais, et qui indique 0,1  $\mu$  comme limite inférieure de l'épaisseur.

Ces cristaux se groupent par deux ou trois pour former des figures qui sont caractéristiques de cet échantillon (fig. 17).

Il est très difficile, étant donné leur opacité, de déterminer l'orientation relative des cristaux dans ces assemblages. Cependant, certains enregistrements, obtenus dans des cas favorables, montrent que :

— l'ensemble de la figure donne un diagramme de cristal unique de symétrie sénaire;

-- les diagrammes donnés par chaque branche ont une orientation commune.

L'examen à fort grandissement montre que la surface des cristaux est lisse (absence de rugosité).

## 2. ESSAI DE SEPARATION PAR SEDIMENTATION

En vue d'une étude plus approfondie de la distribution des tailles, nous avons effectué un essai qualitatif de séparation par sédimentation.

Pour cela, l'échantillon brut est mis en suspension dans du méthanol contenu dans un tube à essai. La suspension est agitée pendant 5 mn, puis, à l'aide d'une micropipette, on prélève 0,5 cm<sup>3</sup> de liquide, à un niveau constant dans le tube, aux temps 0, 1, 2, 3, 4 et 5 mn. Chaque fraction est diluée dans 1 cm<sup>3</sup> d'alcool, puis pulvérisée sur les porte-objets.

La presque totalité de la suspension se dépose entre 2 et 4 mn. Au bout de 5 mn le liquide est limpide et contient très peu de particules en suspension.

L'examen des préparations ne fait apparaître aucune différence quant à la taille et à la forme des cristaux. La figure 18 représente un aspect du prélèvement effectué après 3 mn de décantation.

## 3. ESSAI DE SEPARATION PAR LEVIGATION

Cet oxyde de zinc a été soumis à un essai de séparation par lévigation dans un courant d'air avec un appareil construit par M. B. Gras\*.

Nous avons examiné 4 échantillons correspondant aux divers étages du séparateur.

Les résultats de l'observation de ces préparations nous conduisent à des conclusions identiques aux précédentes : il n'y a aucune différence sensible dans la taille des cristallites contenus dans les 4 fractions étudiées. La figure 19 correspondant à la fraction théoriquement la plus fine est caractéristique. Chaque fraction contient, en fait, des agrégats d'importance variable.

## 4. EFFET DU BROYAGE

Les catalyseurs subissent un léger broyage avant d'être utilisés pour les mesures d'activité. Nous avons donc étudié l'effet de ce broyage.

*Technique.* — On utilise un mortier et un pilon en agate. La poudre est humidifiée par du méthanol de manière à obtenir une pâte. On effectue un broyage pendant 5 mn en ajoutant de temps en temps quelques gouttes de méthanol. Le produit est ensuite déposé selon le procédé habituel.

Nous résumons les résultats des examens de deux échantillons caractéristiques, celui correspondant au produit brut et celui prélevé au dernier étage du séparateur.

Nous n'avons pas relevé de différences notables entre ces préparations et celles provenant des poudres non broyées. Il n'y a pas d'augmentation du nombre de petites particules. L'aspect des cristaux est identique dans les deux cas. Nous avons simplement constaté la disparition des gros agrégats, ce qui conduit à une meilleure dispersion des cristaux. Nous pouvons donc conclure que le broyage n'altère ni la forme, ni les dimensions des cristaux.

## 2. Etude d'échantillons d'oxyde de zinc provenant de diverses préparations.

La préparation des 7 échantillons étudiés a été indiquée dans la première partie (ch. III-A). Nous avons successivement examiné les produits bruts chauffés à 450 °C dans l'air et chauffés à 450 °C sous atmosphère d'hydrogène pendant 15 h.

*Nomenclature.* — Nous désignerons les échantillons par le numéro qui leur a été

\* B. Gras : Résultats non publiés.

attribué au ch. III de la première partie, avec la mention « air » ou « hydrogène », selon la nature du traitement subi.

**ECHANTILLON N° 1**  
(sel de départ : nitrate)

a) ZnO 1 « air ».

La préparation de cet oxyde est pratiquement identique à celle de l'échantillon test. Nous retrouvons les mêmes formes caractéristiques. Les dimensions moyennes sont du même ordre de grandeur (5 à 6  $\mu$  de longueur,

bords sont déchiquetés (fig. 21), ce qui fait penser à une corrosion superficielle.

L'attaque ne semble cependant pas suffisamment forte pour modifier profondément le facies des cristaux.

**ECHANTILLON N° 2** (décomposition thermique de l'oxalate de zinc)

a) ZnO 2 « air ».

Les préparations ont un aspect complètement différent des précédentes.

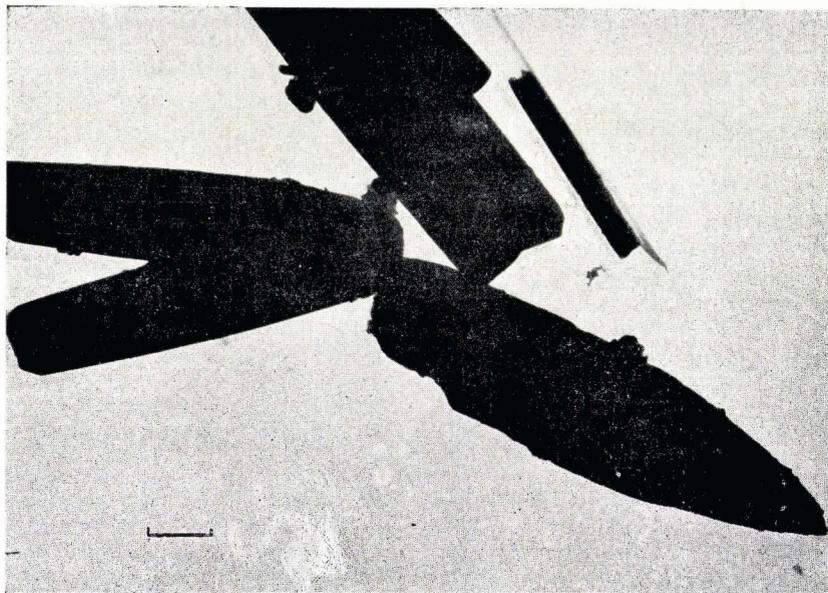


FIG. 20

Oxyde de zinc. ZnO 1 « air » (G direct 2 000).

1 à 2  $\mu$  de largeur), mais l'épaisseur est plus faible : Les cristaux sont, dans l'ensemble, plus transparents et on obtient plus facilement leur diagramme de diffraction.

La figure 20 montre un aspect caractéristique de la préparation à faible grandissement.

b) ZnO 1 « hydrogène ».

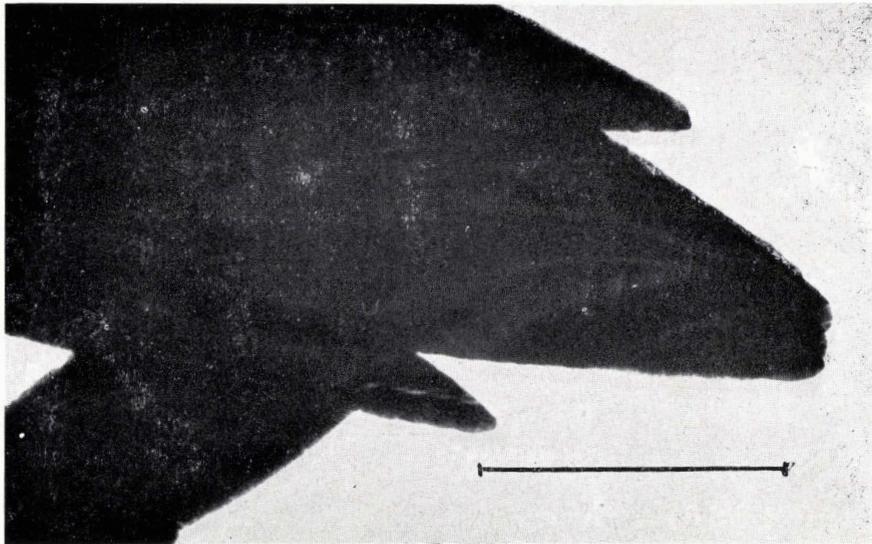
Les cristaux sont semblables, à faible grandissement, à ceux du ZnO 1 « air ». Les formes et les dimensions ne paraissent pas subir de modifications notables. Cependant, l'observation à fort grandissement montre que la surface n'a plus le même aspect lisse. Les

Tous les cristaux ont des dimensions nettement inférieures au micron. Ils se présentent sous la forme de petites particules, séparées ou groupées en amas, de forme quasi circulaire et de taille moyenne pratiquement constante. Le diamètre moyen de ces cristallites est de l'ordre de 0,5  $\mu$  (fig. 22). A fort grandissement, on observe sur certaines des contours hexagonaux.

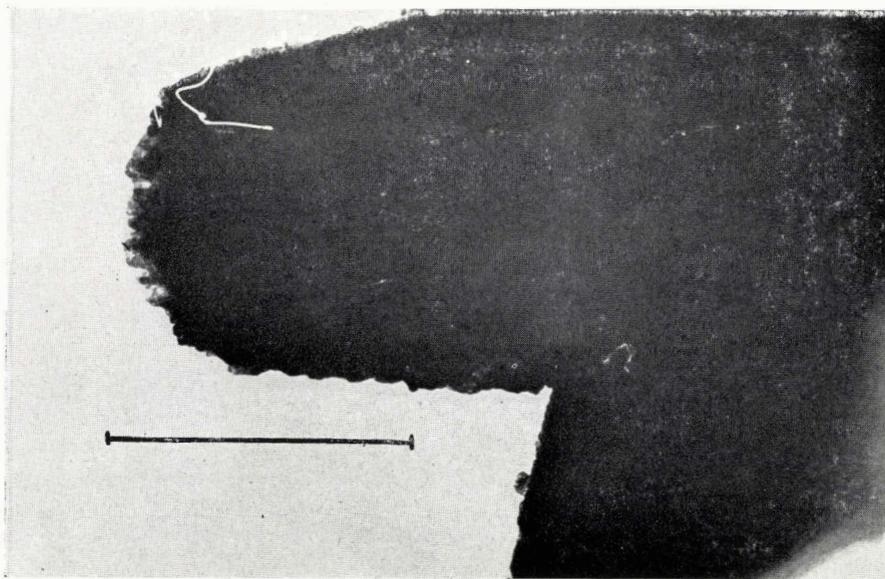
b) ZnO 2 « hydrogène ».

L'allure générale de la préparation ne varie pas beaucoup.

On observe toujours des microcristaux de forme circulaire, nettement détachés dans les



a)



b)

FIG. 21

Oxyde de zinc. Effet de corrosion. (G direct 26 000).

a) ZnO 1 « air » (G direct 26 000).

b) ZnO 1 « hydrogène » (G direct 26 000).

régions de bonne dispersion. Tous ces cristaux sont de taille bien régulière (fig. 23). Les mesures des diamètres les plus fréquents indiquent une valeur de  $0,1 \mu$ , nettement inférieure à celle trouvée pour ZnO 2 « air ». La transparence de ces cristaux montre que leur épaisseur n'a pratiquement pas évolué, ce que confirment les mesures d'élargissement des taches de diffraction.

On remarque, dans les deux échantillons, l'existence de rares particules tabulaires dont les dimensions transversales sont nettement supérieures à la moyenne (quelques microns). A fort grandissement, ces plaquettes montrent une texture lacunaire. Elles sont, en réalité, formées d'un assemblage de microcristaux de dimensions comparables à celles des cristallites séparés.

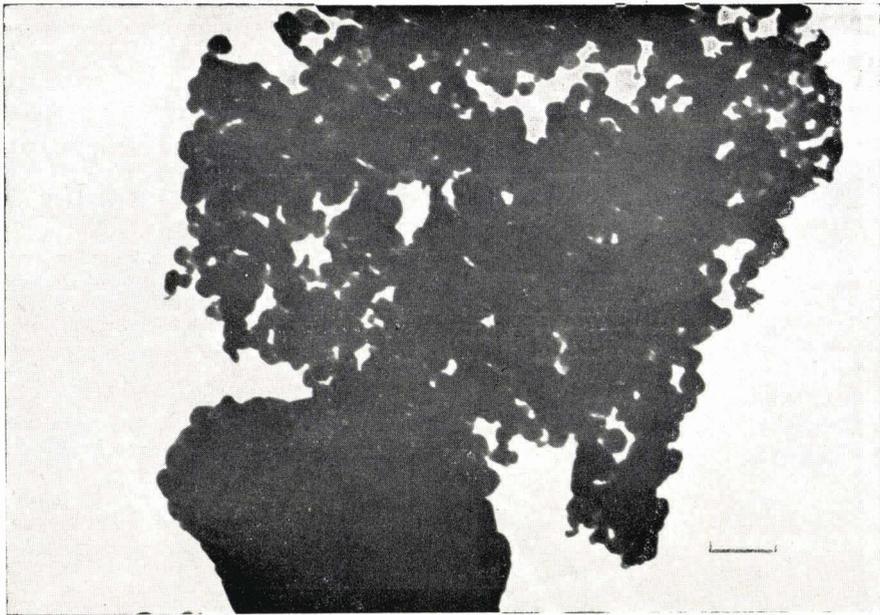


FIG. 22

Oxyde de zinc.  $ZnO_2$  « air » (G direct 5 000).

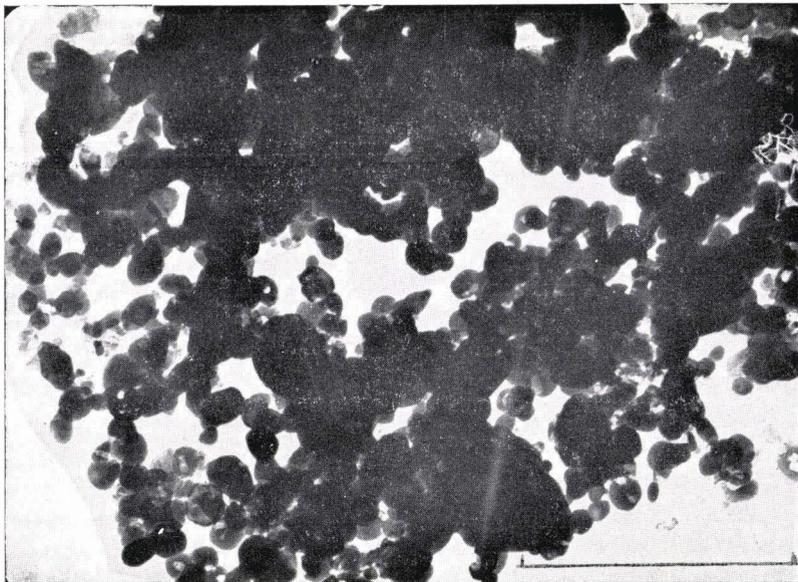


FIG. 23

Oxyde de zinc.  $ZnO_2$  « hydrogène » (G direct 30 000).



FIG. 24

Oxyde de zinc.  $ZnO_3$  « air » (G. direct 2 000).

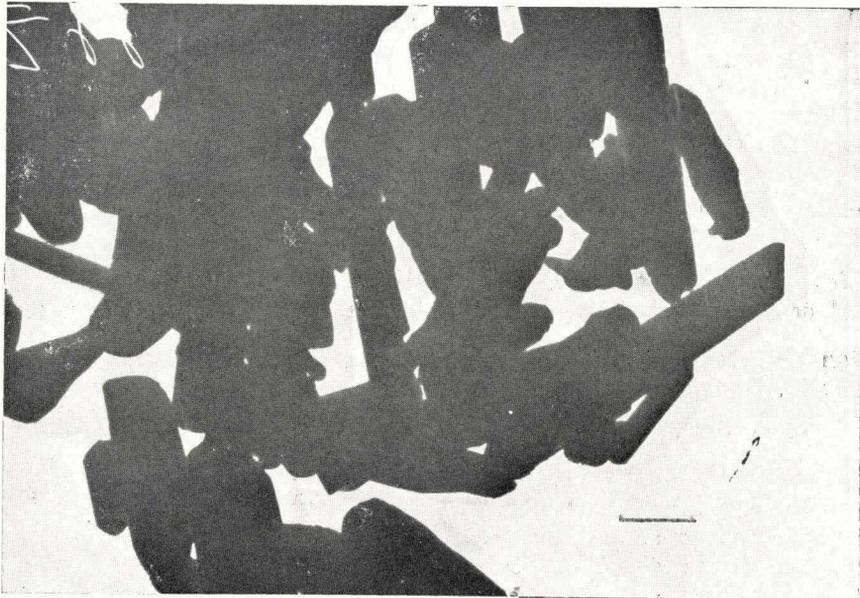


FIG. 25

Oxyde de zinc.  $ZnO_3$  « hydrogène » (G. direct 10 000).

### ECHANTILLON N° 3

(Décomposition du zincate d'ammonium).

#### a) ZnO 3 « air ».

Cet oxyde se présente sous la forme d'amas de cristallites.

Ces agglomérats, de forme caractéristique (fig. 24), ont des dimensions comprises entre 3 et 6  $\mu$ . Les cristallites qui les composent sont allongés. Leurs contours sont analogues à ceux du ZnO 1. Les dimensions sont nettement plus petites (longueur 3  $\mu$ , largeur 0,5  $\mu$ ). L'épaisseur est légèrement plus faible (inférieure à 0,1  $\mu$ ).

#### b) ZnO 3 « hydrogène ».

L'aspect des préparations est légèrement modifié. On ne trouve plus d'amas en forme d'étoiles. La réduction semble avoir détruit ces assemblages et les cristallites sont séparés (fig. 25).

L'opacité de ces particules augmente légèrement. L'épaisseur moyenne est estimée à 0,1  $\mu$ . Les dimensions apparentes moyennes paraissent assez bien conservées (longueur 2 à 3  $\mu$ , largeur 0,5  $\mu$ ). L'examen à fort grandissement montre que, contrairement aux observations effectuées pour le ZnO 1 « hydrogène » cet échantillon est formé de cristaux à bords nets, exempts d'irrégularités.

### ECHANTILLON N° 4

(Décomposition du formiate de zinc).

#### a) ZnO 4 « air ».

Les particules formant cet oxyde ressemblent à celles de l'échantillon ZnO 2. Ce sont des petits cristallites réguliers de 0,2 à 0,3  $\mu$  de diamètre (fig. 26). Notons que ces particules sont plus opaques que celles de ZnO 2 et qu'elles ont tendance à s'agglomérer pour former des amas compacts.

L'examen à fort grandissement montre que ces cristaux ont des contours hexagonaux.

La proportion de particules de diamètre égal ou inférieur à 0,1  $\mu$  est faible.

#### b) ZnO 4 « hydrogène ».

On n'observe pratiquement pas de différence avec l'échantillon « air ». Les formes et les dimensions des cristaux sont conservées.

On constate la présence de particules de forme allongée, dont les dimensions moyennes sont : longueur 1 à 2  $\mu$ , largeur 0,2 à 0,3  $\mu$ . Ces particules isolées fournissent des diagrammes de monocristaux. Un examen à fort

grandissement montre qu'elles sont formées d'un assemblage de quelques dizaines de monocristaux ayant une orientation commune. La figure 27 montre un tel exemple d'alignement.

### ECHANTILLON ZnO N° 5

(Décomposition de l'acétate de zinc).

#### a) ZnO 5 « air ».

Cet oxyde a un aspect totalement différent de ceux étudiés jusqu'ici. Il est formé d'aiguilles de 2 à 3 microns de longueur et de 0,2 microns de largeur, dont l'épaisseur est de l'ordre de 300 Å (fig. 28). On trouve également des particules plus compactes (diamètre 0,2  $\mu$ ), qui paraissent provenir de la fragmentation des fibres. Ces dernières formes sont en faible proportion par rapport aux cristaux allongés.

#### b) ZnO 5 « hydrogène ».

Nous n'avons pas trouvé de différence notable avec ZnO 5 « air ».

Il est intéressant de comparer la morphologie de cet échantillon avec celle de l'oxyde de zinc obtenu par combustion. On sait que ce dernier forme de belles aiguilles de 0,5 à 1 micron de long et d'une centaine d'angströms d'épaisseur (fig. 29), de section hexagonale. L'étude de quelques clichés pris à grandissement élevé montre que les cristaux de ZnO 5 ont des formes différentes. Ce sont des plaquettes à contour hexagonal allongées selon une direction perpendiculaire à l'axe *c* du système hexagonal (fig. 30). Ce fait est bien indiqué par la terminaison des fibres et surtout par la géométrie des cristallites les plus compacts. De plus, si ces aiguilles avaient une section hexagonale, d'un diamètre de 1 000 à 2 000 Å, elles seraient bien plus opaques qu'elles ne le sont.

### ECHANTILLON N° 6

(Décomposition du carbonate de zinc).

#### a) ZnO 6 « air ».

On trouve, dans cet oxyde, deux sortes de particules (fig. 31) :

— de petits cristallites transparents de 0,1 micron de diamètre, sans forme bien définie;

— des cristaux allongés, de 4 à 5 microns de long et 0,1 à 0,2 micron de large.

Il est très difficile de déterminer exactement la forme et la grandeur de ces cristaux qui sont enrobés dans les petits cristallites.

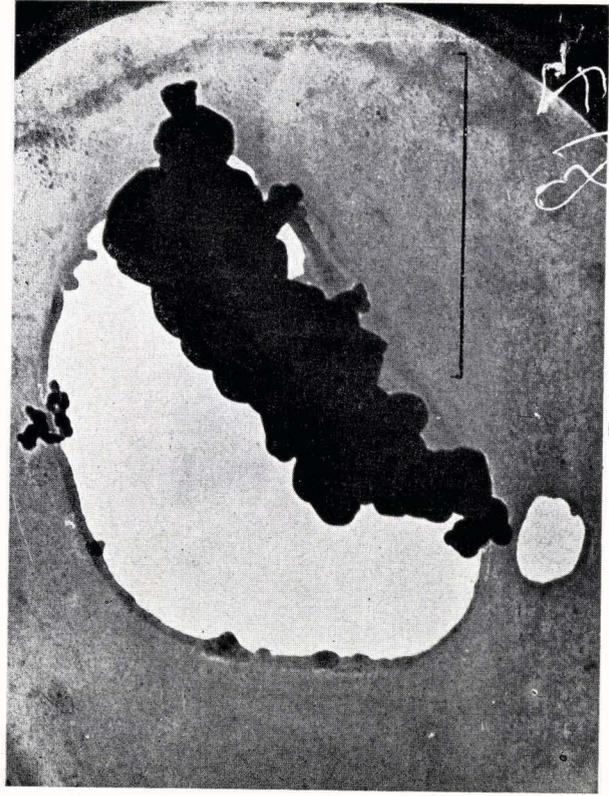


Fig. 27  
Oxyde de zinc, ZnO 4 « hydrogène ». Détail à fort  
grandissement (G direct 30 000).

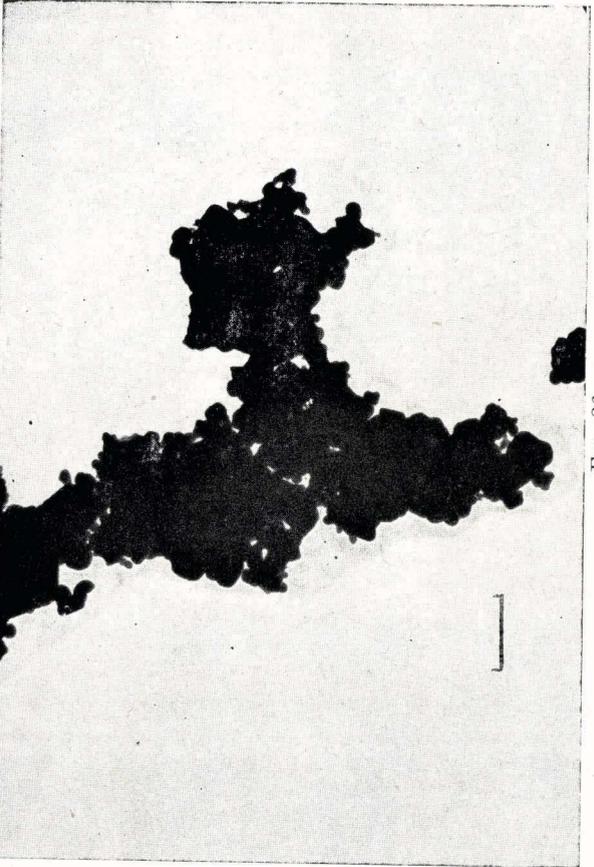


Fig. 26  
Oxyde de zinc, ZnO 4 « air » (G. direct 10 000).



Fig. 28  
Oxyde de zinc, ZnO 5 « air » (G direct 5 000).

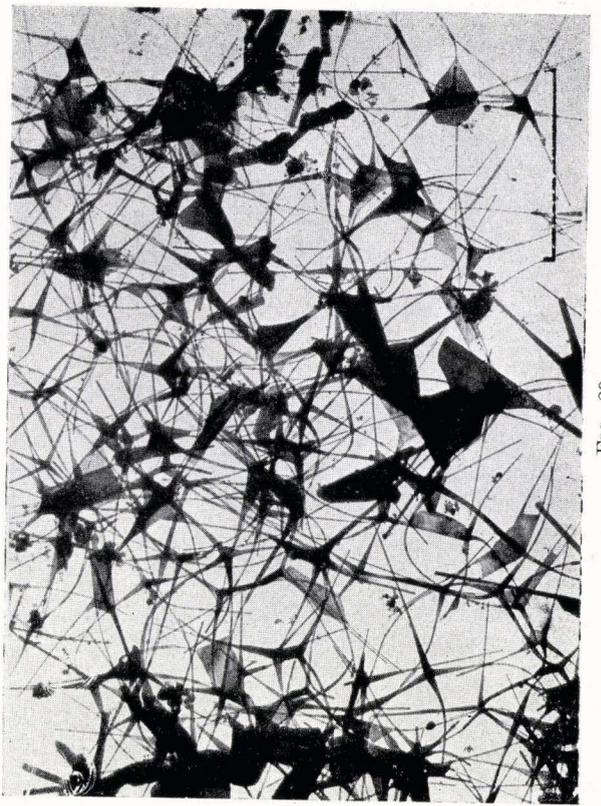


Fig. 29  
Oxyde de zinc, Echantillon obtenu par combustion (G direct 21 000).

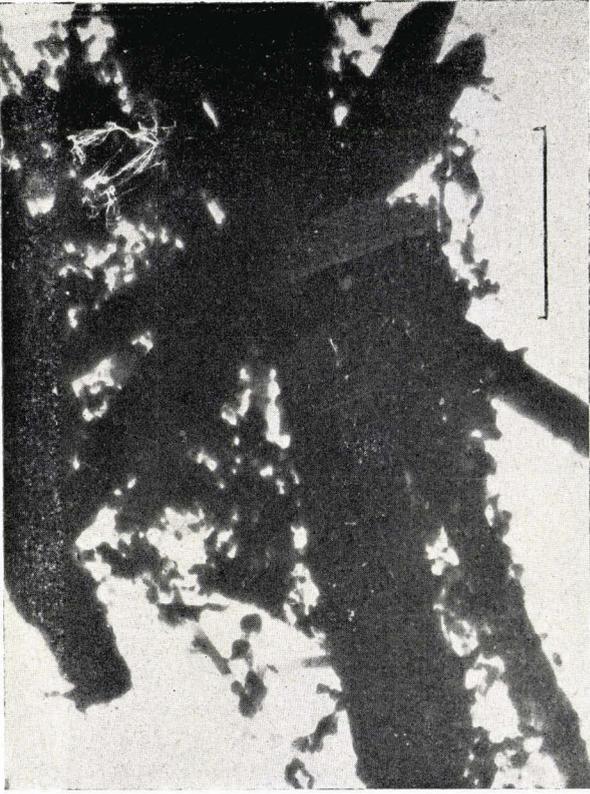


Fig. 31  
Oxyde de zinc, ZnO 6 « air » (G direct 16 000).

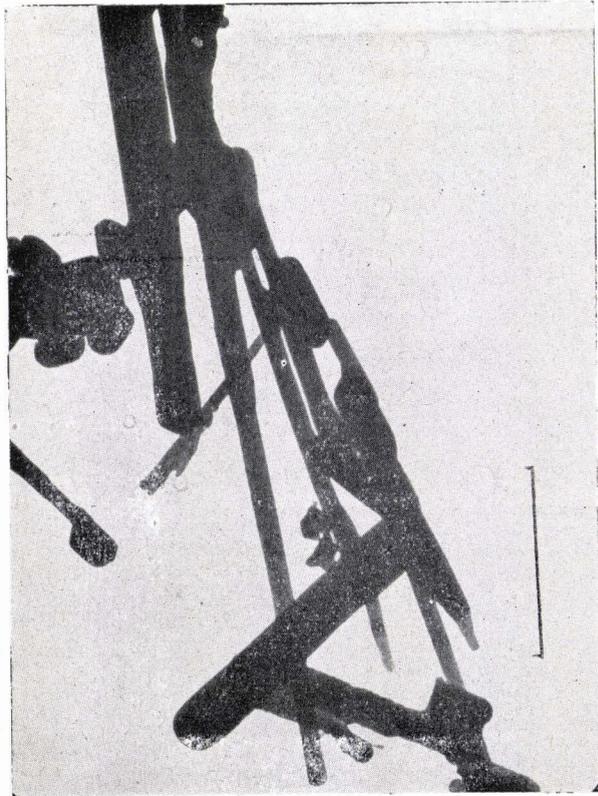


Fig. 30  
Oxyde de zinc, ZnO 5 « hydrogène ». Détail des fibres (G direct 25 000).

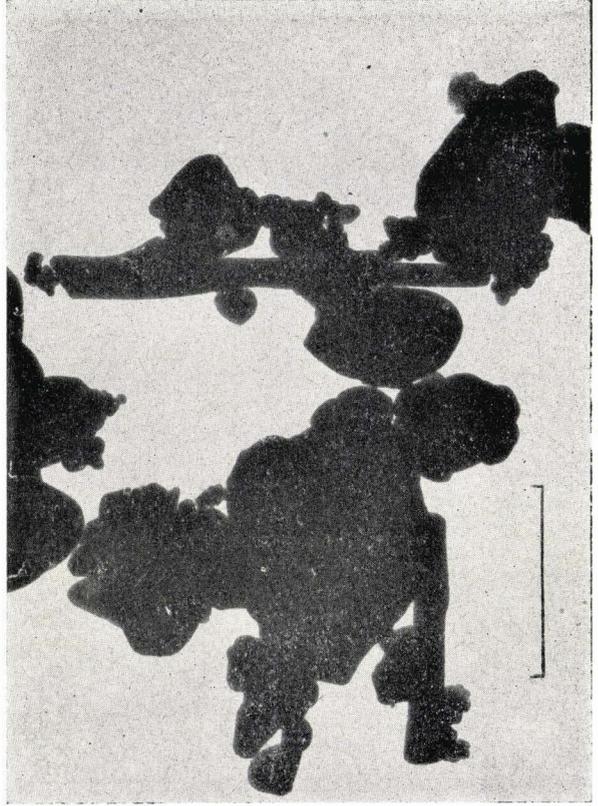


Fig. 33  
Oxyde de zinc, ZnO 7 « air » (G direct 10 000).

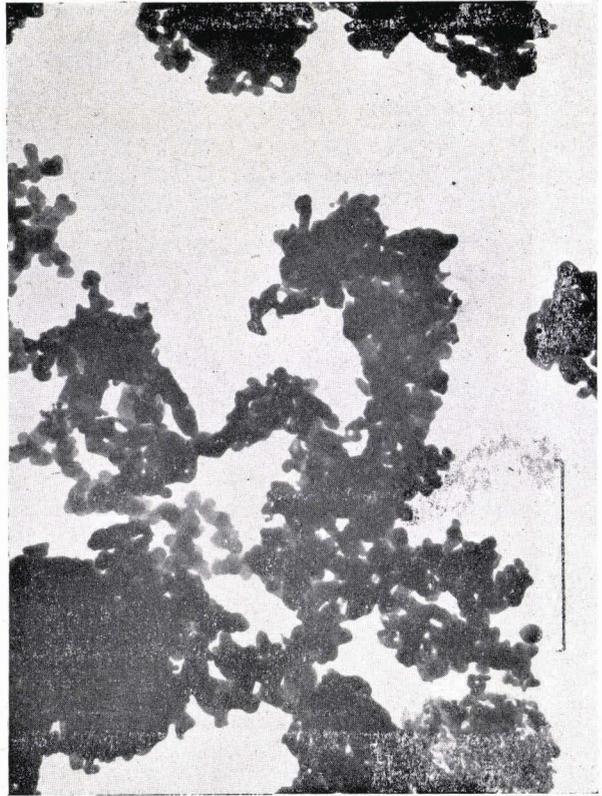


Fig. 32  
Oxyde de zinc, ZnO 6 « hydrogène » (G direct 16 000).

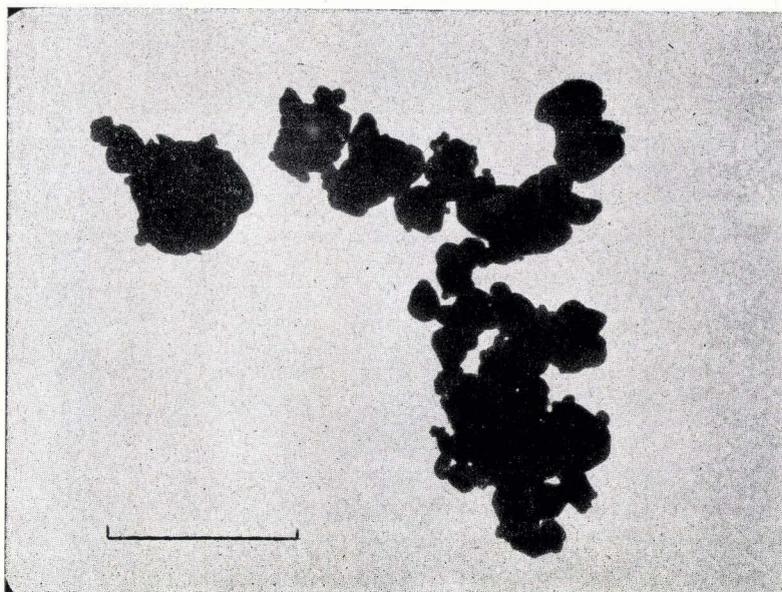


FIG. 34  
Oxyde de zinc. ZnO 7 « hydrogène ». (G direct 20 000).

D'après l'importance relative de chaque espèce, on estime que les petits cristallites doivent former environ le tiers, en poids, de l'échantillon.

b) ZnO 6 « hydrogène ».

L'effet du traitement réducteur est de faire disparaître les gros cristaux. La préparation est homogène et on n'observe que des cristallites très réguliers dont le diamètre moyen est de 0,1 micron et d'une centaine d'ångströms d'épaisseur (fig. 32).

ECHANTILLON N° 7

(Décomposition du tartrate de zinc).

a) ZnO 7 « air ».

Les cristaux formant cette préparation sont plus gros et plus épais que ceux du ZnO 6. Ils n'ont pas de contours géométriques nettement définis. Leur taille moyenne est de l'ordre de 0,5 micron. L'épaisseur de ces cristaux est de 1 000 Å ou plus (fig. 33).

b) ZnO 7 « hydrogène ».

L'aspect général des préparations est inchangé. Cependant, les cristallites sont plus petits. Le diamètre moyen le plus fréquent est 0,1 micron. L'épaisseur paraît conservée (fig. 34).

3) Comparaison entre les échantillons

Cette étude nous montre qu'il existe des différences morphologiques très marquées entre les 7 échantillons examinés.

Bien que chaque oxyde ait un faciès qui lui est propre, on peut cependant grouper ces préparations en trois fractions :

— Gros cristaux compacts et épais (ZnO 1 et ZnO 3).

On relève des formes allongées, groupées ou non et opaques.

— Petits cristallites de forme quasi circulaire (ZnO 2, ZnO 4 et ZnO 7).

Les dimensions des particules varient dans d'assez larges limites.

— Fibres (ZnO 5 et ZnO 6 « air »).

Ce genre de morphologie est rare. Nous n'avons pas observé de figures analogues aux aiguilles de fumées d'oxyde de zinc.

Le traitement réducteur a, en général, pour effet de produire une fragmentation des cristaux ou une corrosion superficielle. Ce fait devrait se traduire, en pratique, par une augmentation sensible de l'aire spécifique.

TABLEAU XX

Oxyde de zinc. Distances réticulaires pour les 7 échantillons

(h k l)	ZnO 1		ZnO 2		ZnO 3		ZnO 4		ZnO 5		ZnO 6		ZnO 7	
	R cm	d Å	R cm	d Å	R cm	d Å	R cm	d Å	R cm	d Å	R cm	d Å	R cm	d Å
(10.0)	—	—	1,35	2,83	1,40	2,78	1,38	2,79	1,40	2,78	1,40	2,78	1,4	2,78
(00.2)	1,50	2,58	1,51	2,58	1,53	2,56	1,52	2,57	1,50	2,58	1,49	2,59	1,5	2,58
(10.1)	1,60	2,45	—	—	1,60	2,45	1,61	2,44	1,60	2,45	1,61	2,44	1,6	2,45
(10.2)	2,10	1,91	2,05	1,93	—	—	—	—	2,07	1,92	2,07	1,92	—	—
(11.0)	2,37	1,61	2,35	1,63	—	—	2,35	1,63	2,40	1,60	2,38	1,61	—	—
(10.3)	—	—	2,62	1,48	2,60	1,49	2,60	1,49	—	—	—	—	—	—
(20.0)	—	—	2,89	1,39	2,80	1,39	2,80	1,39	2,75	1,40	2,80	1,39	2,8	1,39
(00.4)	1,215	2,95	2,94	1,216	—	—	3,00	1,205	3,00	1,205	2,95	1,215	—	—

## B. — ETUDE STRUCTURALE

Etant donné la forte opacité des cristaux formant l'ensemble des préparations, il ne nous a pas été possible d'utiliser la diffraction à haute résolution pour cette étude.

Nous avons donc opéré par microdiffraction.

### Identification

L'identification a été faite à partir, soit du diagramme d'un monocristal isolé, soit, dans certains cas favorables, du diagramme d'une région comprenant un ensemble de cristaux transparents.

Le tableau XX résume les résultats obtenus pour l'ensemble des échantillons.

Les plans non notés donnent en réalité des taches de diffraction dont le repérage est impossible.

### Détermination de la taille des grains

La méthode classique de la mesure des dimensions des taches de diffraction doit être légèrement modifiée lorsqu'on opère en microdiffraction pour tenir compte du fait que le diagramme de diffraction est repris par un système optique avant d'être enregistré sur le cliché.

Il est donc nécessaire de procéder à un étalonnage préalable. Pour cela, nous avons enregistré les diagrammes et les images des régions isolées correspondantes de cristaux d'oxyde de zinc formés par combustion.

Il est possible, dans un certain intervalle, d'obtenir des cristaux de tailles différentes<sup>36</sup> et de relier ainsi la grandeur des taches aux dimensions des cristaux, mesurées directement. Ceci nous a permis de tracer le graphique de la figure 35, extrapolé, au delà de 500 Å.

Ce procédé, bien que moins précis que celui utilisé en diffraction à haute résolution, donne cependant un ordre de grandeur acceptable.

Les valeurs moyennes des largeurs de taches pour les plans ( $h k \cdot 0$ ) et les épaisseurs correspondantes des cristaux sont indiquées dans le tableau XXI.

## C. — APPLICATION

### Calcul des aires spécifiques et comparaison avec les résultats B.E.T.

Les études morphologiques et structurales des oxydes de zinc nous ont montré que les cristaux formant chaque préparation avaient des formes caractéristiques et que leurs tailles étaient assez régulières. Il est donc possible en utilisant ces informations de définir, pour chaque échantillon, un cristal type de géométrie et de dimensions déterminées, et de calculer l'aire spécifique pour une poudre formée de cristaux identiques.

Nous avons utilisé comme masse spécifique de l'oxyde de zinc la valeur :

$$\rho = 5,6 \text{ g/cm}^3$$

Pour ces calculs, nous avons adopté les formes géométriques et les dimensions suivantes :

ZnO 1 « test ».

Plaquette en forme de losange dont les diagonales mesurent respectivement 10 microns et 2 microns.

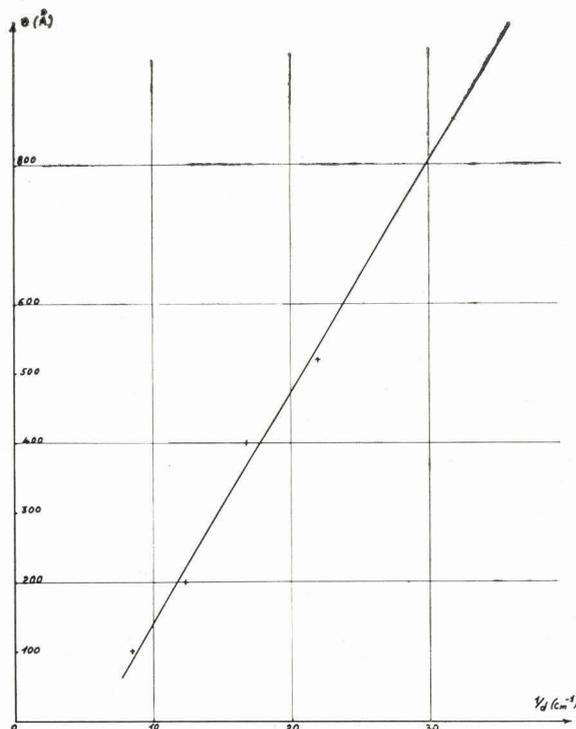


FIG. 35

Oxyde de zinc. Largeur des taches de diffraction en fonction des dimensions mesurées.

TABLEAU XXI

*Evaluation de l'épaisseur moyenne des cristaux d'oxyde de zinc*

ECHANTILLON	DIAMÈTRE moyen des taches ( <i>h k . O</i> ) cm	EPAISSEUR Å
« air » ZnO 1	0,03	1 000
« hydrogène »	0,03	1 000
« air » ZnO 2	0,08	200
« hydrogène »	0,08	200
« air » ZnO 3	0,035	800
« hydrogène »	0,03	1 000
« air » ZnO 4	0,05	500
« hydrogène »	0,05	500
« air » ZnO 5	0,05	500
« hydrogène »	0,05	500
« air » ZnO 6	0,08	200
« hydrogène »	0,10	150
« air » ZnO 7	0,03	1 000
« hydrogène »	0,03	1 000

ZnO 1 « air ».

Forme identique à ZnO « test », mais dimensions plus faibles : longueur 6 microns, largeur 1,5 micron.

ZnO 1 « hydrogène ».

Même forme que ZnO 1 « air ». La rugosité de la surface observée par examen à fort grossissement ne permet pas d'effectuer un calcul valable, mais indique que l'aire spécifique sera supérieure à celle de ZnO 1 « air ».

ZnO 2 « air ».

La forme réelle est celle de tablette à contour hexagonal. Par simplification nous les assimilons à des disques de 0,5 microns de diamètre.

ZnO 2 « hydrogène ».

Le contour apparent est identique à celui de ZnO 2 « air ». Le diamètre moyen est plus petit (0,1 micron). L'épaisseur est inchangée.

ZnO 3 « air ».

Tablette parallépipédique de 3 microns de long et de 0,5 micron de large, dont l'épaisseur est inférieure à 0,1 micron.

ZnO 3 « hydrogène ».

La forme générale est inchangée. L'épaisseur est un peu plus forte.

ZnO 4 « air ».

Cristaux de dimensions régulières à contour hexagonal, assimilés à des disques de 0,3 micron de diamètre.

ZnO 4 « hydrogène ».

Forme et dimensions identiques à celles de ZnO 4 « air ».

ZnO 5 « air ».

Fibres allongées selon une direction perpendiculaire à l'axe *c*. Ces fibres ont des dimensions moyennes de 3 microns pour la longueur et 0,2 micron pour la largeur. Leur épaisseur n'excède pas 0,05 micron.

ZnO 5 « hydrogène ».

Fibres de forme et dimensions identiques accompagnées de particules plus petites, ce qui augmente légèrement l'aire spécifique

ZnO 6 « air » :

— Aiguilles fines de 2 microns de long et 0,2 micron de large;

— Cristallites de 0,2 micron de diamètre.

ZnO 6 « hydrogène ».

Petits disques de 0,1 micron de diamètre, dont l'épaisseur est comprise entre 0,01 et 0,02 micron.

ZnO 7 « air ».

Disques de 0,6 micron de diamètre et de 0,1 micron d'épaisseur.

ZnO 7 « hydrogène ».

Contour apparent identique. Le diamètre moyen est plus faible (0,1 micron), l'épaisseur est inchangée.

Nous avons porté dans le tableau XXII, pour chaque échantillon, les dimensions moyennes, l'aire spécifique calculée et l'aire spécifique mesurée par la méthode B.E.T.

TABLEAU XXII

*Oxyde de zinc. Aires spécifiques calculées et mesurées*

ECHANTILLON	FORME	DIMENSIONS ( $\mu$ .)	AIRE spécifique calculée ( $m^2/g$ )	AIRE spécifique mesurée ( $m^2/g$ )	
ZnO « test »	losange	$L = 10, l = 2$ $e = 0,2$	2,5	2,4	
ZnO 1	« air »	$L = 6, l = 1,5$ $e = 0,1$	4	3,4	
	« hydrogène »	<i>id.</i> surface non lisse	> 4	8,0	
ZnO 2	« air »	$L = 0,5,$ $e = 0,02$	17	15	
	« hydrogène »	<i>id.</i>	24	20,2	
ZnO 3	« air »	$L = 3, l = 0,5$ $e = 0,08$	5,2	5,8	
	« hydrogène »	<i>id.</i>	4,3	3,5	
ZnO 4	« air »	$L = 0,3$ $e = 0,05$	9,5	12	
	« hydrogène »	<i>id.</i>	9,5	10	
ZnO 5	« air »	$L = 3, l = 0,2$ $e = 0,5$	9,0	7,5	
	« hydrogène »	<i>id.</i>	9,0	11,5	
ZnO 6	« air »	$L = 2, l = 0,2$ $e = 0,02$	10 à 16	12	
	« hydrogène »	disque	$L = 0,1$ $e = 0,015$	27	23,5
ZnO 7	« air »	disque	$L = 0,6$ $e = 0,1$	5	5,7
	« hydrogène »	<i>id.</i>	$L = 0,1$ $e = 0,1$	10	10,0

#### Discussion des résultats

Nous constatons que, dans l'ensemble, la concordance entre les deux méthodes est bonne. Cela vient du fait que :

- 1) A une exception près, la surface des solides est lisse;
  - 2) Les particules sont de tailles homogènes.
- Il faut remarquer que, dans beaucoup de

cas, l'aire spécifique calculée est supérieure à l'aire mesurée. Ceci est dû à la détermination de l'épaisseur qui est estimée par défaut.

L'examen au microscope électronique donne un excellent recoupement avec la méthode B.E.T. et fournit, en plus, de précieux renseignements sur la texture des échantillons étudiés.

## CHAPITRE II

### Etude texturale et structurale de catalyseurs mixtes à base d'oxyde de zinc

Le chapitre précédent nous a montré, sur un cas relativement simple que les techniques de microscopie et diffraction électronique permettent d'établir facilement les caractères généraux des produits étudiés et d'interpréter les résultats obtenus par une méthode très différente.

L'étude des catalyseurs mixtes à base d'oxyde de zinc (première partie, ch. III-B) avait déjà fait supposer que l'évolution de ces produits pouvait être très complexe.

Il est en effet très difficile d'expliquer la variation de l'aire spécifique en fonction du traitement thermique et, à plus forte raison, l'identité des valeurs obtenues pour les échantillons bruts et réduits. Ce dernier point paraît en contradiction avec les conclusions de notre étude sur l'oxyde de zinc pur.

Nous avons donc effectué une étude morphologique et structurale de ces catalyseurs

et nous montrerons qu'il est possible à partir des observations faites, d'expliquer qualitativement et quantitativement ce phénomène.

#### A. — ETUDE MORPHOLOGIQUE

Nous conserverons la nomenclature utilisée au chapitre III, première partie.

Les préparations sont effectuées selon la technique décrite et nous avons vérifié qu'on a une prise présentant les mêmes caractères que le dépôt de catalyseurs dans l'appareil de mesure des activités, du point de vue taille, dispersion et forme des particules.

Nous nous sommes proposé d'étudier l'influence de deux facteurs : composition de l'échantillon et traitement thermique.

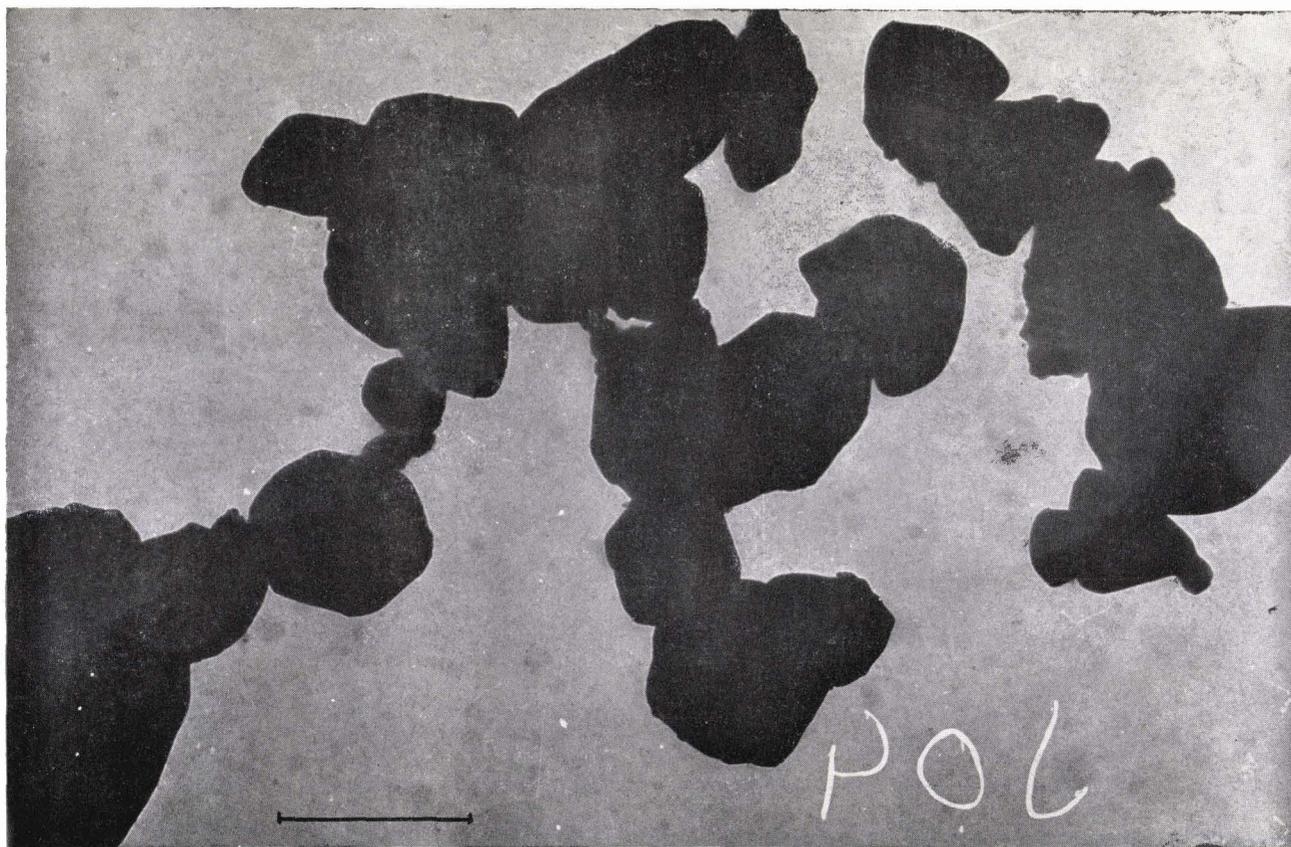


FIG. 33

ZnO 100 300 °C (G direct 15 000).

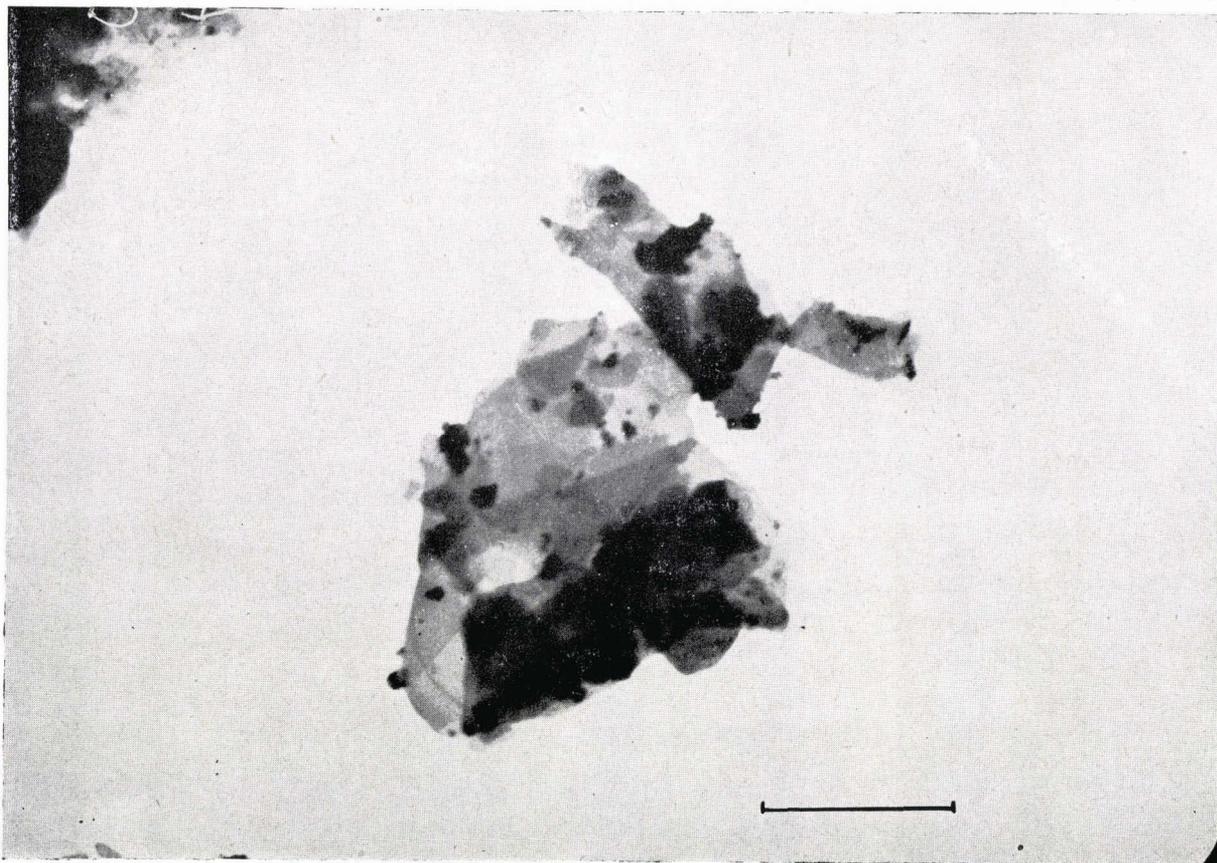


FIG. 37.  
ZnO 40 300 °C (G direct 15 000).

#### 1. — Variation de la morphologie en fonction de de la composition

1.) RESULTAT GENERAL : Tous les catalyseurs mixtes comportent deux phases nettement distinctes.

L'oxyde de zinc pur (ZnO 100) se présente en cristallites hexagonaux de taille très régulière d'un micron de diamètre et  $0,5 \mu$  d'épaisseur (fig. 36). Ces cristaux sont opaques aux électrons.

Nous n'avons pas mis en évidence des formes analogues à celles trouvées pour ZnO (chap. I), bien que les produits de départ soient identiques. Ceci tient sans doute à de légères différences dans le mode opératoire de préparation.

Les mixtes (ZnO 95 à ZnO 30) présentent deux phases : la première forme, pour toute la série, des cristaux tabulaires à contours

hexagonaux, relativement transparents (figure 37). La deuxième est constituée de particules opaques, plus petites dont la taille demeure à peu près constante dans la série des compositions.

La première phase a été identifiée (§ B) à l'oxyde de zinc, tandis que la seconde phase est formée de chromite de zinc. La phase oxyde de zinc évolue considérablement avec la composition. La première addition d'oxyde de chrome (quelques %) modifie totalement l'aspect des cristaux (fig. 38).

A côté de cristaux opaques, on voit des plaquettes transparentes dont l'épaisseur n'exède pas, en moyenne 200 à 250 Å. Lorsque le pourcentage en chrome augmente, les cristaux épais disparaissent très rapidement et on n'observe que des plaquettes. Leur épaisseur ne semble pas varier beaucoup entre 80 et 3 % d'oxyde de zinc libre, mais on note une augmentation de leur surface apparente. Le diamètre moyen passe de 1 à  $3 \mu$  environ.

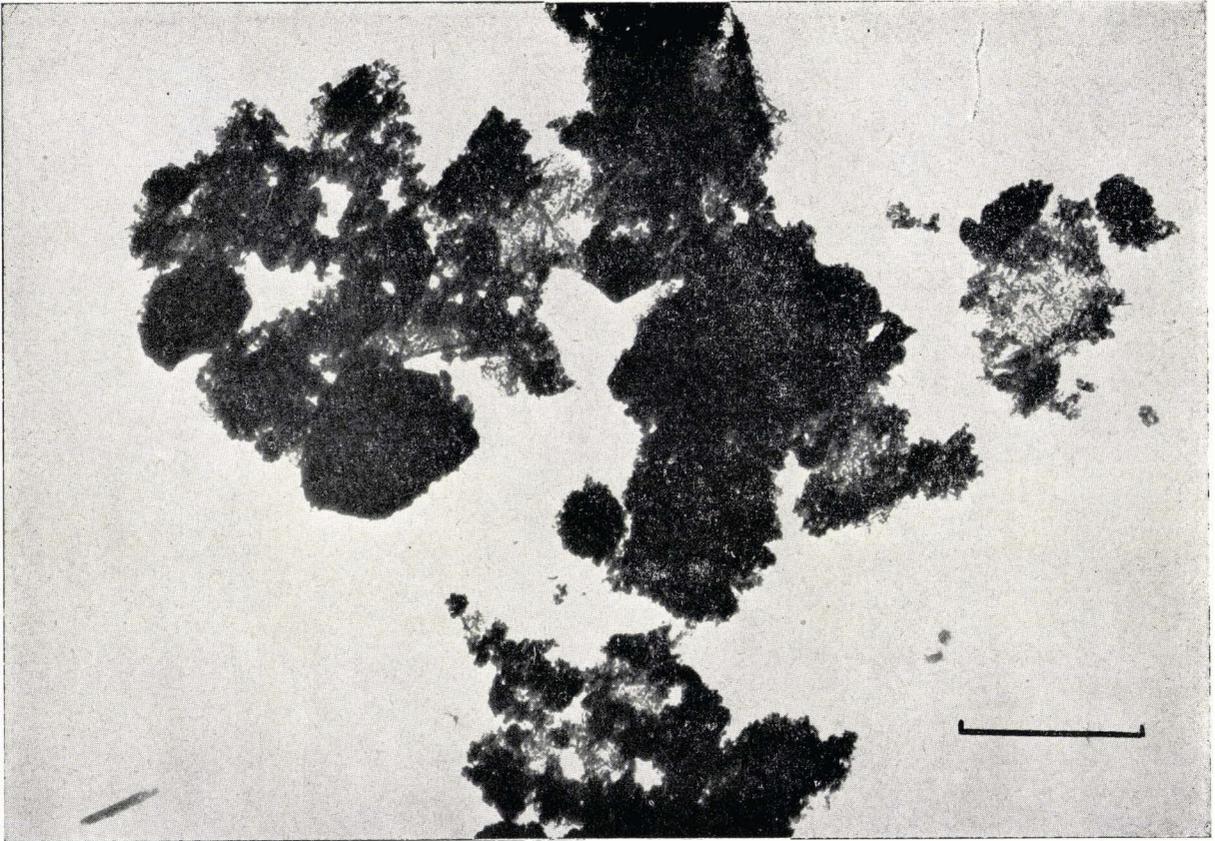


FIG. 38

ZnO 95 300 °C. Influence de la première addition d'oxyde de chrome (G direct 10 000).



FIG. 39

Chromite de zinc synthétique (G direct 10 000).

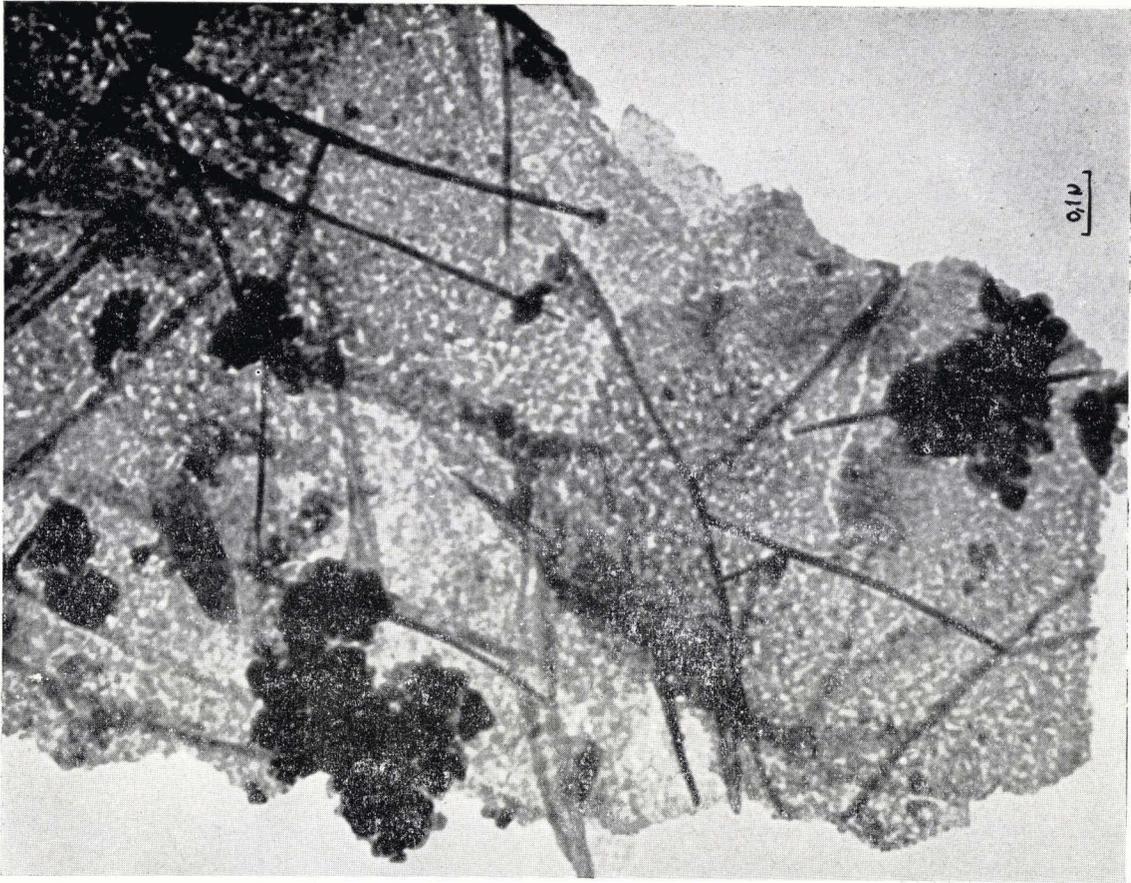


FIG. 40  
ZnO 75 400 °C. Influence du traitement thermique (G direct 17 000).

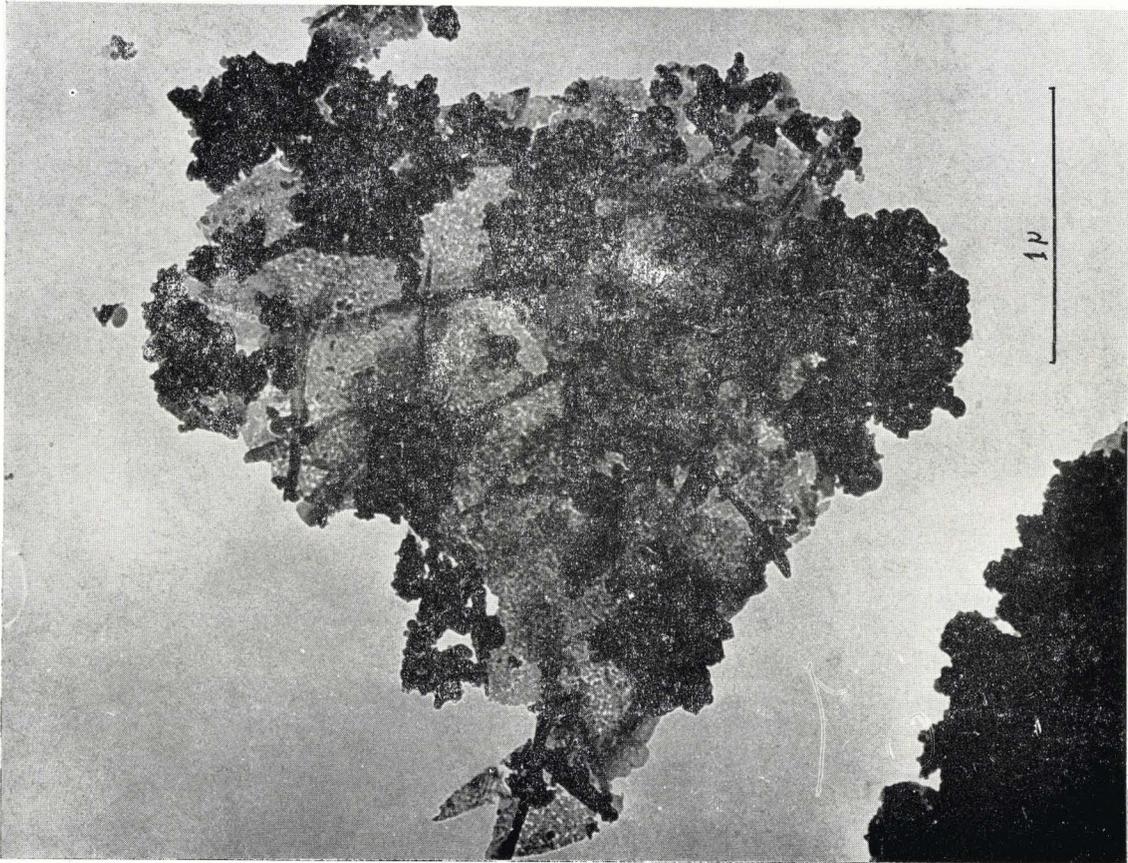


FIG. 41  
ZnO 75 400 °C. Aspect du cristal à fort grossissement (G direct 38 000).

On note l'apparition de la seconde phase, le chromite de zinc, sous forme de particules cubiques, opaques de 0,03 à 0,01  $\mu$ . Pour de fortes teneurs en chrome, on observe de beaux cristaux tabulaires d'oxyde de zinc à surface lisse, pour la série ZnO 300, enrobés par les cristallites de chromite.

Nous avons préparé du chromite de zinc par chauffage à 1 100 °C pendant 24 h d'un mélange stœchiométrique des deux oxydes de zinc et de chrome obtenu par précipitation. Le produit présente la même forme de cristallites que la seconde phase des catalyseurs mixtes (fig. 39). Il faut cependant noter que les dimensions moyennes du chromite « artificiel » sont 20 fois plus grandes (0,5 à 0,2  $\mu$ ).

L'oxyde de chrome pur est formé de petits cristallites de 0,01  $\mu$ , plus transparents aux électrons que le chromite.

Cet oxyde est bien cristallisé.

Cette évolution est pratiquement identique dans les séries ZnO 400 et ZnO 600.

On observe simplement une modification importante de la texture de la phase oxyde de zinc, que nous allons étudier plus en détail.

## 2. — Evolution morphologique des phases par traitement thermique

La description qui précède met en évidence les caractères généraux et les points communs des trois séries. Cependant les traitements thermiques, dans l'air ou l'hydrogène, produisent des modifications morphologiques visibles des deux phases.

Le chromite de zinc est relativement peu modifié lorsqu'on passe de 300 à 600 °C : les dimensions moyennes des cristallites augmentent de 0,01  $\mu$  à 0,035  $\mu$  pour les faibles

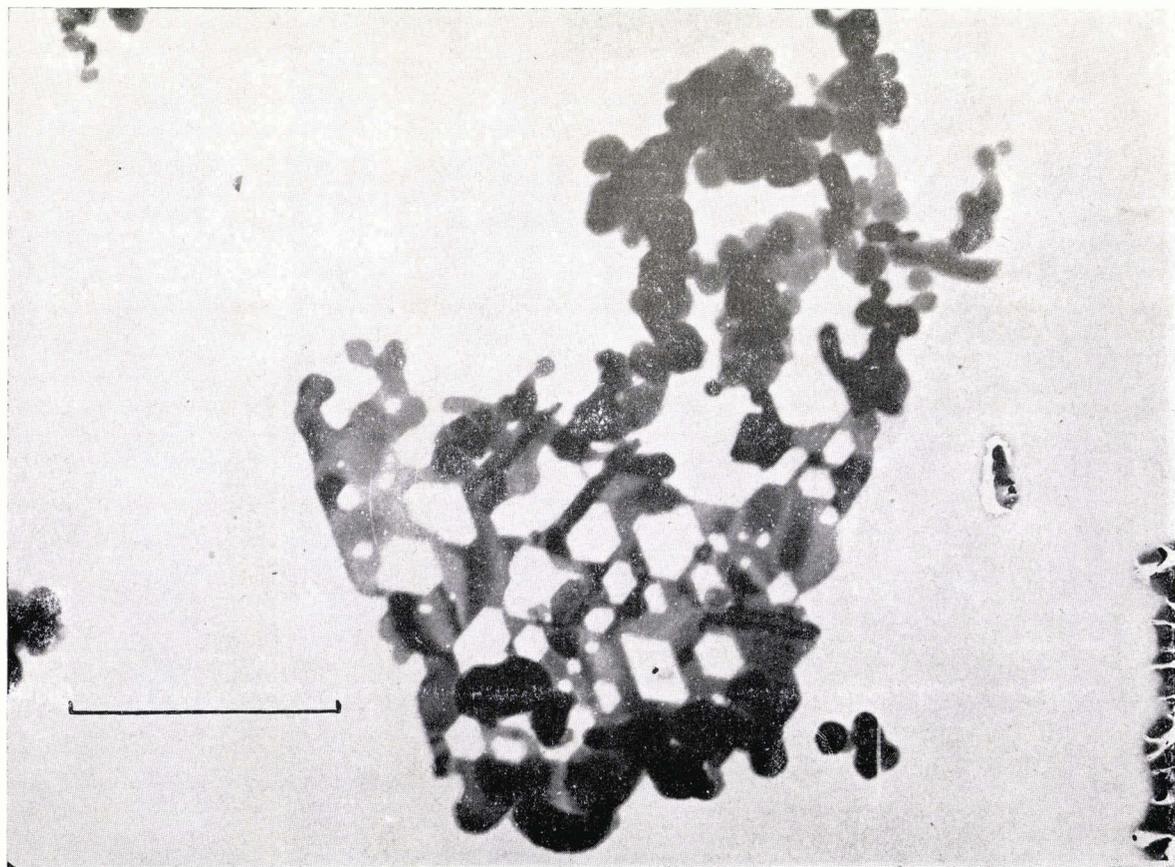


FIG. 42

ZnO 95 600 °C. Texture lacunaire des cristaux de ZnO (G direct 22 000).

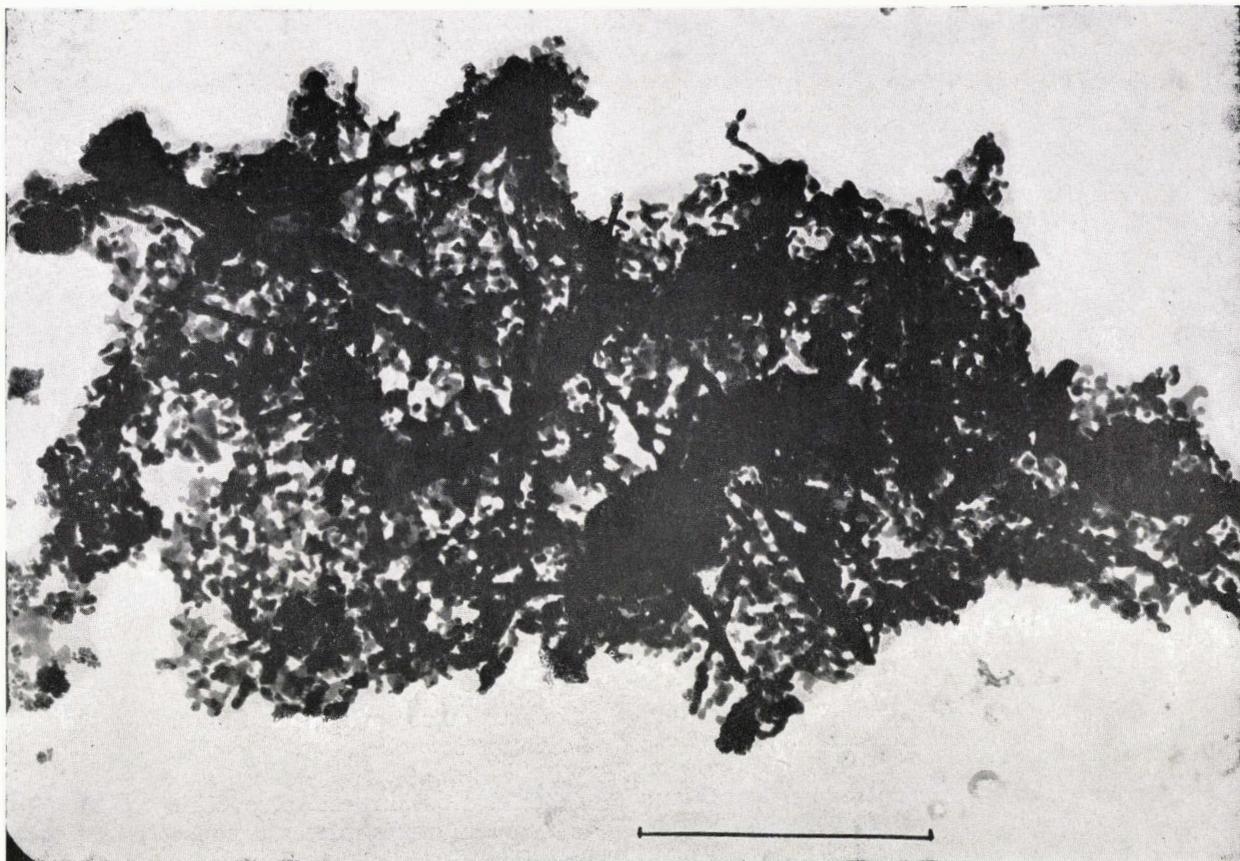


FIG. 43

ZnO 40 600 °C. Effet du traitement réducteur (G direct 23 000).

teneurs en chrome. Pour la série 600 °C, on constate une évolution sensible de la taille des grains de chromite avec la composition.

Le diamètre moyen des grains diminue, de façon continue lorsque la teneur en oxyde de zinc diminue. Pour des compositions proches de celles du chromite pur, le diamètre apparent des particules est de  $0,01 \mu$ . Cet effet est analogue à celui produit par le chromite sur l'oxyde de zinc, dans les préparations riches en oxyde de zinc.

La dispersion des cristaux de chromite de zinc est meilleure pour les échantillons traités à haute température.

La phase oxyde de zinc est par contre fortement altérée par le traitement thermique. Les cristaux tabulaires de  $2$  à  $3 \mu$  de diamètre conservent leur contour extérieur mais subissent une profonde modification. Ce phé-

nomène, déjà visible à 400 °C, est caractéristique pour les échantillons traités à 600 °C.

La surface des cristaux prend un relief accentué (fig. 40). Examiné à fort grossissement (fig. 41), le cristal ne paraît plus homogène, mais prend un aspect lacunaire. En plus des dislocations qui n'affectent que la surface, on observe des défauts traversant l'épaisseur entière et disposée régulièrement sur toute la surface. Pour un échantillon donné, le diamètre de ces trous est très régulier, mais il dépend de la composition du catalyseur. Nous avons observé une variation assez continue de  $200 \text{ \AA}$  à  $1000 \text{ \AA}$  entre les échantillons ZnO 30 (600) et ZnO 95 (600).

Leur contour hexagonal est visible sur les plus gros (fig. 42). Le cristal initial a donc tendance à se scinder en un groupe de microcristallites orientés.

La diffraction électronique nous a montré que ces plaquettes donnent toujours un diagramme de monocristal dans lequel les taches de diffraction s'élargissent et se déforment en arc de cercle.

En plus de ces lacunes, on observe, à partir de 400 °C sur les plaquettes d'oxyde de zinc, des lignes sombres, de 0,5 à 1  $\mu$  de long et 200 Å de large, disposées selon des orientations privilégiées. Ce phénomène étant très fréquent pour toutes les compositions et n'apparaissant qu'au delà de 300 °C, nous avons tenté d'en donner une explication que nous exposerons au cours de l'étude structurale.

#### Effet du traitement réducteur

Le recuit à 600 °C sous atmosphère d'hydrogène pendant 4 h série [ZnO (600 H)] ne semble pas, à première vue, apporter de modifications sensibles, par rapport au recuit à l'air, à la même température.

Nous avons montré (première partie, chap. III B), que dans les limites d'erreurs expérimentales, on ne constate aucune variation de l'aire spécifique *totale* entre les échantillons des deux séries.

Cependant l'examen au microscope électronique révèle des différences morphologiques assez sensibles.

Le traitement réducteur donne une phase chromite de zinc mieux cristallisée et augmente la désagrégation des plaquettes d'oxyde de zinc (fig. 43).

Ces dernières donnent, en microdiffraction, un diagramme de Debye et Scherrer presque complet avec un renforcement de l'intensité des taches de diffraction qui correspondent au diagramme du « monocristal ».

Ce traitement affectant profondément la texture des catalyseurs nous avons été conduit à examiner si l'utilisation de l'échantillon dans un réacteur d'essai<sup>26</sup> modifiait sa morphologie.

L'échantillon choisi (ZnO 50) avait subi une réduction à 430 °C sous hydrogène, pendant 15 h, puis décomposé un courant de vapeur d'isopropanol à 400 °C pendant 1 h.

Nous n'avons noté aucune différence entre :

- le catalyseur réduit à 600 °C pendant 4 h;

- le catalyseur réduit à 430 °C pendant 15 h;

- le catalyseur précédent après 1 h de travail à 400 °C dans la vapeur d'isopropanol.

### 3) Discussion

#### Répartition statistique des dimensions.

Nous avons essayé d'établir, d'après les clichés enregistrés, une répartition statistique des dimensions des particules. Pour l'oxyde de zinc pur (ZnO 100) on obtient les résultats suivants :

DIAMÈTRE	SÉRIE	SÉRIE 600 °C
	300-400 °C	
0,5 - 0,8 $\mu$	30 %	40 %
0,8 - 1,2 $\mu$	58	50
1,2 - 1,5 $\mu$	12	10

Les particules sortant des limites 0,5 - 1,5  $\mu$  sont exceptionnelles.

Cette évaluation est plus difficile dans le cas des catalyseurs mixtes, à cause de la fragmentation des cristaux d'oxyde de zinc.

La seule indication fournie par cette méthode est que les dimensions des particules de la série ZnO 600 se répartissent en deux groupes.

1) Petits cristallites (0,01 à 0,3  $\mu$ ) dont la proportion statistique varie entre 90 et 99 % selon la composition.

2) « Cristaux » d'oxyde de zinc (1 à 2  $\mu$ ).

Le premier groupe est formé de 70 % de cristallites compris entre 0,01 et 0,05  $\mu$  et 30 % entre 0,05 et 0,3  $\mu$ .

Pour la série 600 H les gros cristaux sont, en fait, des agrégats de microcristallites de 0,02 à 0,05  $\mu$ .

En conclusion, cette étude montre qu'il apparaît des différences morphologiques profondes pour un même catalyseur selon le traitement thermique.

Cependant les renseignements obtenus sont qualitatifs. Nous allons montrer qu'il est possible de les compléter grâce à la diffraction des électrons.

## B. — ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE PAR MICRODIFFRACTION ET DIFFRACTION DES ELECTRONS ET DES RAYONS X

### 1) Identification des phases

Jusqu'ici l'étude cristallographique des catalyseurs solides ne semble avoir été abordée qu'à l'aide de la diffraction des rayons X.

Cette méthode donne des résultats très limités lorsqu'on la met en œuvre sur des solides extrêmement divisés.

Beaucoup de catalyseurs apparaissent comme « amorphes » aux rayons X, ce qui ne signifie nullement que le produit n'a pas de structure cristalline organisée.

Si le catalyseur comporte plusieurs phases solides, on risque de n'apercevoir que la phase la mieux cristallisée qui n'est pas forcément la phase catalytiquement intéressante. La diffraction des électrons se prête très bien à l'étude des solides micro-cristallisés dans le domaine où les rayons X ne donnent pas de bons résultats.

Les principales recherches structurales sur les catalyseurs mixtes oxyde de zinc-oxyde de chrome ont été faites par la diffraction des rayons X<sup>27, 32</sup>.

Natta et Corradini<sup>39</sup> montrent que par chauffage progressif des oxydes coprécipités ZnO et Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on voit apparaître successivement les raies de diffraction X du chromite de zinc et de l'oxyde de zinc, entre 300 et 600 °C.

Garner, Dowden et Garcia de la Banda<sup>32</sup> identifient l'oxyde de zinc dans un catalyseur recuit à 600 °C; les raies du spinelle n'apparaissent que par recuit à 800 °C.

Ogino, Obo et Uchida<sup>40</sup> ont étudié des catalyseurs obtenus par réduction de mélanges d'oxyde de zinc et d'acide chromique (chromates et oxychromates de zinc).

Ils identifient les spectres de l'oxyde de zinc et du chromite de zinc et montrent que, d'après les mesures de largeur de raie les cristallites de chromite conservent une dimension uniforme (60 à 100 Å), tandis que ceux d'oxyde de zinc diminuent rapidement à partir de 500 Å, lorsque le rapport Cr/Zn augmente de 0 à 0,5.

Cet accord qualitatif est assez remarquable, étant donné la différence des modes de préparation du catalyseur et la technique de mesure.

Il est donc admis que, tout au moins dans la région riche en zinc, les deux seules phases présentes dans les catalyseurs mixtes ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont les phases oxyde de zinc et chromite de zinc.

Nous avons étudié par la diffraction des électrons, la structure de tous nos catalyseurs, et à titre de comparaison, quatre échantillons de la série ZnO 600 ont été passés aux rayons X (rayonnement monochromatique λ<sub>Kα</sub> du cuivre)\*.

### Résultats :

Tous les échantillons étudiés donnent, par diffraction à haute résolution les spectres superposés des deux phases, oxyde de zinc et chromite de zinc.

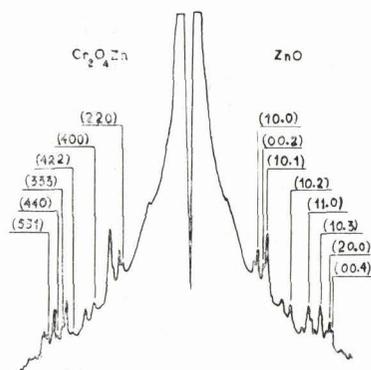


FIG. 44

ZnO 80 600 °C. Enregistrement au microdensitomètre d'un diagramme de diffraction à haute résolution.

On a pu attribuer les indices de Miller des plans réflecteurs pour toutes les raies des spectres (fig. 44).

On remarque que le spectre du chromite apparaît pour les préparations, très pauvres en chrome (5 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et que le spectre de l'oxyde de zinc est encore visible, pour les préparations très pauvres en zinc (3 % ZnO).

\* Nous remercions M. le professeur Marion, de la Faculté des Sciences de Lille, pour l'emploi de son appareil à rayons X et la discussion des diagrammes obtenus.

*Comparaison avec les diagrammes de diffraction des rayons X :*

Les 4 échantillons choisis ont donné les résultats suivants :

ZnO 100 (600) : Oxyde de zinc bien cristallisé, raies fines.

ZnO 80 (600) : Raies fines et intenses de l'oxyde de zinc raies floues du spinelle.

ZnO 60 (600) : La phase oxyde de zinc n'est plus visible, sauf 2 raies intenses, mais larges. Les raies du spinelle augmentent en intensité mais restent larges.

ZnO 30 (600) : Spectre très flou du spinelle, produit quasi amorphe aux rayons X.

La comparaison avec les spectres de diffraction électronique des mêmes échantillons (tableau XXIII) montre que, pour les préparations pauvres en zinc, la phase oxyde de zinc passe inaperçue aux rayons X alors qu'elle est nettement visible en diffraction des électrons.

Nous avons porté, dans le tableau XXIII, les distances réticulaires observées et leur attribution pour les échantillons de la série ZnO (600). D'après ces mesures, on a calculé les valeurs moyennes des paramètres cristallographiques des deux phases et on les a comparées aux données de la littérature <sup>41</sup> :

	Nos mesures	Wykoff
ZnO . . . . .	$a_0 = 3,23 \text{ \AA}$ $c_0 = 5,20 \text{ \AA}$	3,2426 $\text{ \AA}$ 5,1948 $\text{ \AA}$
Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Zn . . . .	$a_0 = 8,33 \text{ \AA}$	8,323 $\text{ \AA}$

*Essai de dosage d'après les spectres de diffraction électronique :*

Nous avons tenté de relier le rapport d'intensité de deux raies au rapport en masse ou en moles des deux phases :

ZnO/Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Zn	EN POIDS	EN MOLES	(10.0)/(333)	(10.1)/(400)	(10.2)/(400)
ZnO 80 (600)	2,3	6,62	3,7	6	1,2
60 (600)	0,65	1,87	1,0	1,6	0,4
30 (600)	0,03	0,09	0,07	0,08	0,04

Ce dosage est peu précis étant donné que les deux phases sont dans des états de division très différents. Une étude plus poussée nécessiterait un étalonnage complet. On remarque cependant qu'on peut déceler de faibles

quantités d'oxyde de zinc qui passent inaperçues aux rayons X.

L'identification complète de chaque phase et la possibilité d'obtenir des diagrammes de diffraction de cristaux isolés nous ont permis de donner une explication du phénomène signalé plus haut pour les cristaux d'oxyde de zinc.

*Interprétation :*

1) **Données texturales**

Ces figures apparaissent sur les cristaux d'oxyde de zinc de toute la série. Nous n'en avons pas observé sur les échantillons ZnO 300. A 600 °C bien que la désagrégation des plaquettes rende le phénomène moins net, il est cependant encore visible (fig. 43). Un examen approfondi montre qu'il ne s'agit ni de franges d'interférences, ni d'un phénomène relié au relief propre de la surface, comme pour les cristaux d'oxyde de molybdène <sup>39</sup>.

— Ces lignes sont continues, opaques, avec des contours bien définis.

— On peut remarquer, sur quelques clichés, qu'elles débordent, par endroit, du cristal.

— Les lignes ne sont pas absolument rectilignes, mais présentent souvent de légères courbures.

Leur répartition à la surface du cristal est quelconque, mais elles sont, en moyenne, orientées selon trois directions faisant entre elles des angles de 120°. Ces indications suggèrent l'existence de fibres déposées parallèlement à la surface du cristal. Cette hypothèse est confirmée par l'étude cristallographique.

2) **Données structurales**

Nous avons obtenu des diagrammes de diffraction de cristal unique pour des plaquettes portant ces figures (fig. 49). Nous les avons comparé aux diagrammes de microdiffraction

de cristaux d'oxyde de zinc pur et à ceux des cristaux d'oxyde de zinc de la série ZnO 300.

On sait qu'on obtient une direction de réflexion chaque fois qu'un nœud du réseau réciproque est placé sur la sphère d'Ewald.

TABLEAU XXIII

*Distances réticulaires par diffraction électronique des catalyseurs*

ZnO 100 (600)				ZnO 95 (600)			
<i>d</i> (Å)	I	ZnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Zn	<i>d</i> (Å)	I	ZnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Zn
2,94				2,94	<i>tf</i>		(220)
2,79	F	(10.0)		2,79	F	(10.0)	
2,60	M	(00.2)		2,60	M	(00.2)	
2,50				2,50			
2,46	TF	(10.1)		2,46	TF	(10.1)	
2,40				2,40			
2,07				2,07	<i>tf</i>		(400)
1,89	F	(10.2)		1,89	F	(10.2)	
1,69				1,69			
1,60	TF	(11.0)		1,60	TF	(11.0)	
1,57				1,57	<i>tf</i>		(333)
1,47	F	(10.3)		1,47	F	(10.3)	
1,46				1,46			
1,40	M	(20.0)		1,40	M	(20.0)	

ZnO 80 (600)				ZnO 70 (600)			
<i>d</i> (Å)	I	ZnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Zn	<i>d</i> (Å)	I	ZnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Zn
2,94	<i>f</i>		(220)	2,94	<i>f</i>		(220)
2,79	F	(10.0)		2,79	M	(10.0)	
2,60	M	(00.2)		2,60	M	(00.2)	
2,50				2,50	M		(311)
2,46	TF	(10.1)		2,46	F	(10.1)	
2,40				2,40			
2,07	<i>f</i>		(400)	2,07	M		(400)
1,89	F	(10.2)		1,89	M	(10.2)	
1,69	<i>tf</i>		(422)	1,69	<i>tf</i>		(422)
1,60	TF	(11.0)		1,60	F	(11.0)	
1,57	<i>tf</i>		(333)	1,57	<i>f</i>		(333)
1,47	F	(10.3)		1,47	M	(10.3)	
1,46	<i>tf</i>		(440)	1,46	<i>tf</i>		(440)
1,40	M	(20.0)		1,40	<i>f</i>	(20.0)	

TABLEAU XXIII (suite)

ZnO 60 (600)				ZnO 50 (600)			
<i>d</i> (Å)	I	ZnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Zn	<i>d</i> (Å)	I	ZnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Zn
2,94	M		(220)	2,94	M		(220)
2,79	M	(10.0)			M	(10.0)	
2,60	M	(00.2)		2,60	<i>f</i>	(00.2)	
2,50	F		(311)	2,50	F		(311)
2,46	M	(10.1)		2,46	M	(10.1)	
2,40	M		(222)	2,40	M		(422)
2,07	F		(400)	2,07	F		(400)
1,89	<i>f</i>	(10.2)		1,89	<i>f</i>	(10.2)	
1,69	<i>f</i>		(422)	1,69	<i>f</i>		(422)
1,60	M	(11.0)		1,60	M	(11.0)	
1,57	M		(333)	1,57	M		(333)
1,47	M	(10.3)		1,47	<i>f</i>	(10.3)	
1,46	M		(440)	1,46	M		(440)
1,40	<i>tf</i>	(20.0)		1,40			

ZnO 30 (600)				Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Zn			
<i>d</i> (Å)	I	ZnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Zn	<i>d</i> (Å)	I	ZnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Zn
2,94	M		(220)	2,94	F		(220)
2,79	<i>f</i>	(10.0)		2,79			
2,60	<i>f</i>	(00.2)		2,60			
2,50	F		(311)	2,50	F		(311)
2,46	M	(10.1)		2,46			
2,40	M		(222)	2,40	M		(222)
2,07	F		(400)	2,07	F		(400)
1,90	M		(331)	1,90	M		(331)
1,69	<i>f</i>		(422)	1,69	<i>f</i>		
1,60	M	(11.0)		1,60			
1,57	F		(333)	1,57	F		(333)
1,47	<i>f</i>	(10.3)		1,47			
1,46	M		(440)	1,46	M		(440)



FIG. 45

ZnO 100 300 °C. Diagramme de diffraction d'un monocristal isolé.

Dans le cas de la diffraction des électrons, la longueur de l'onde associée étant très petite par rapport aux dimensions de la maille, la sphère d'Ewald peut être assimilée à un plan normal à la direction du faisceau électronique. Le diagramme de diffraction représentera donc l'intersection de ce plan avec le réseau réciproque.

Les diagrammes de diffraction de l'oxyde de zinc pur, et de l'oxyde de zinc de la série ZnO 300, qui sont identiques, présentent une symétrie sénaire, la direction  $[0001]$  étant parallèle au faisceau électronique. Ce résultat concorde parfaitement avec l'observation microscopique.

La figure 45 représente un tel diagramme. Il est essentiellement formé par les points  $(10.0)$ ,  $(20.0)$  et  $(11.0)$  et est nettement différent du diagramme d'une aiguille allongée selon l'axe C (fig. 46).

Les diagrammes obtenus pour les séries ZnO 400 et ZnO 600 sont plus complexes (fig. 47). Le dépouillement de ces diagrammes nous indique que toutes les taches peuvent être attribuées à l'oxyde de zinc. Les points  $(h k o)$  sont encore nettement marqués; la fragmentation des taches et leur déformation en arc de cercle indique une désorganisation qui augmente avec la température de recuit.

On note l'apparition de taches supplémentaires, correspondant à des plans  $(o h k)$  disposées régulièrement et moins intense que les taches  $(h k o)$ .

Le traitement réducteur à 600 °C accentue cette désorganisation et on observe un diagramme de Debye et Scherrer avec cependant un reste d'orientation marqué par un renforcement de l'intensité pour les taches du diagramme primitif.

On peut interpréter ces diagrammes en admettant la présence simultanée de deux familles de cristaux d'orientation différente.

— (1) formée de cristaux en plaquettes hexagonales;

— (2) constituée par des aiguilles allongées selon l'axe C.

La figure 48 reproduit les réseaux réciproques (1) et (2) des plans de cote  $(h k o)$  et  $(o k l)$  correspondant aux cristaux ayant l'axe  $c$  orienté respectivement selon la direction du faisceau électronique et perpendiculairement.

La figure 49 montre qu'il est possible de reconstituer le diagramme expérimental en superposant les deux familles de monocristaux telles que :

(1) possède l'axe C parallèle à la direction du faisceau électronique;

(2) est constitué de fibres ayant l'axe C perpendiculaire à cette direction, soit :

$$[001]_{(1)} \perp [001]_{(2)}$$

De plus, la position des taches montre que l'axe C de (2) est normal aux faces (100) et (1), soit :

$$[001]_{(2)} \perp (001)_{(1)}$$

En conclusion, les données structurales obtenues par examen des images sont confirmées par l'étude structurale qui montre que l'on a, en plus du « monocristal » plat, à contour hexagonal, un ensemble de cristaux de morphologie identique à celle des aiguilles d'oxyde de zinc formées par combustion et orientées selon 3 directions à  $120^\circ$ .

*Détermination de la taille des cristallites par l'élargissement des raies.*

Nous avons mesuré les dimensions moyennes des cristallites par la méthode de l'élargissement des raies (cf II<sup>e</sup> partie, ch. II) afin



FIG. 46

Diagramme de diffraction d'une aiguille de ZnO (combustion) isolée.



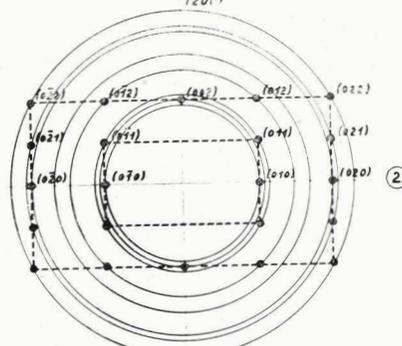
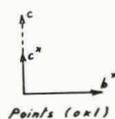
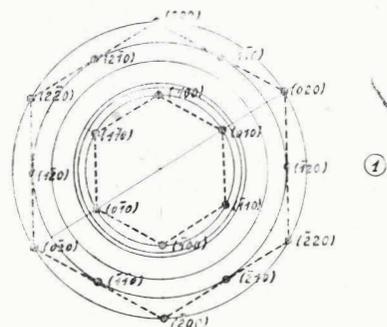
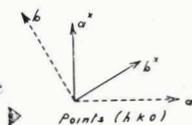
FIG. 47

Zno 75 430 °C. Diagramme de diffraction d'un cristal isolé.

FIG. 48

Réseaux réciproques de mono-cristaux d'oxyde de zinc

- 1) Axe  $c$  parallèle au faisceau incident.
- 2) Axe  $c$  perpendiculaire au faisceau incident.



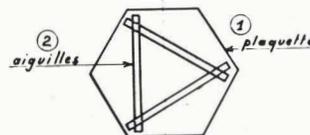
d'obtenir des valeurs permettant le calcul de l'aire spécifique de chaque phase.

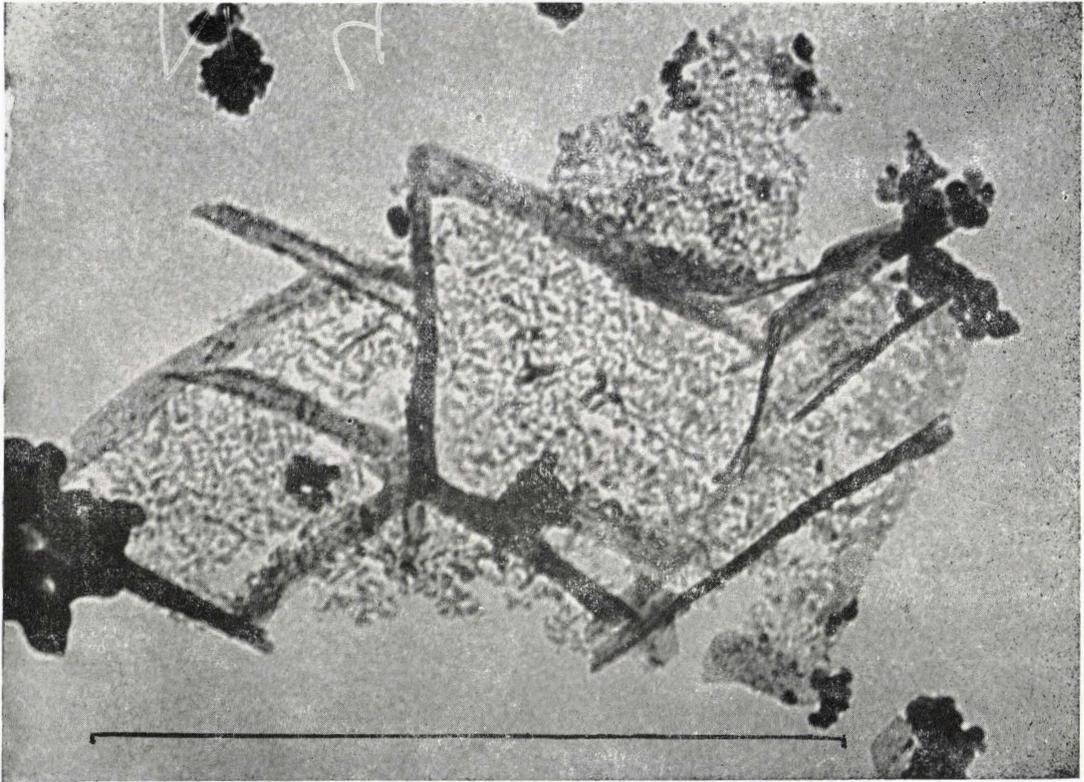
Le tableau XXIV résume les résultats des mesures pour les trois séries et les courbes de la figure 50 indiquent l'évolution des dimensions des cristallites d'oxyde de zinc, en fonction de la composition, pour la série ZnO (600 H).

a) Evolution en fonction de la composition

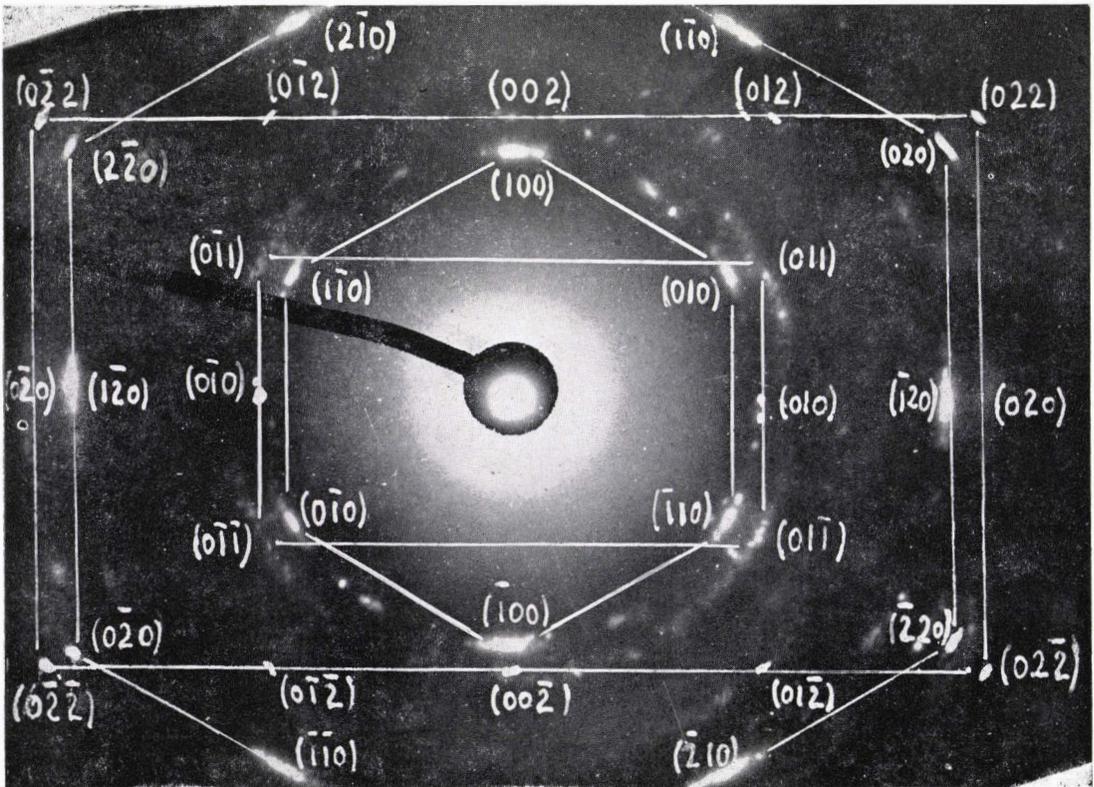
*Phase chromite de zinc.*

Nous constatons que les dimensions des particules de chromite de zinc ne varient pas, pour les diverses compositions, sauf pour la





1



2

FIG. 49

ZnO 75 400 °C : (G direct 40 000).

1) Cristal plat avec aiguilles.

2) Diagramme de diffraction de ce cristal isol.

TABLEAU XXIV

Dimensions des cristaux des deux phases par diffraction des électrons :

ECHANTILLON ZnO	100	95	80	60	50	30
Série 300 °C						
ZnO <i>a</i> ( $\mu$ )	1	1	1	1	1	1
ZnO <i>e</i> ( $\mu$ )	0,5	0,5	0,2	0,015	0,01	0,01
chromite ( $\mu$ )		0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Série 400 °C						
ZnO <i>a</i>	1	0,1	0,05	0,05	0,05	0,05
ZnO <i>e</i>	0,5	0,05	0,03	0,015	0,01	0,01
chromite		0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Série 600 °C						
ZnO <i>a</i>	0,5	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005
ZnO <i>e</i>	0,54	0,05	0,03	0,01	0,01	0,0005
chromite		0,038	0,025	0,02	0,02	0,01

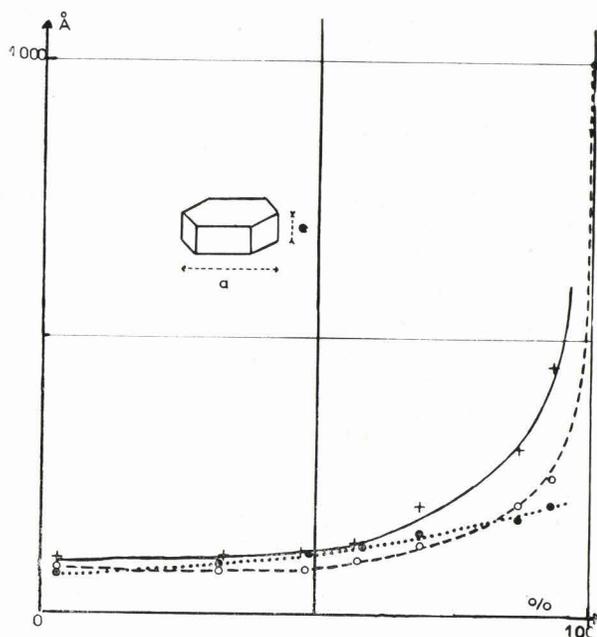


FIG. 50

Dimensions des cristaux d'oxyde de zinc en fonction de la composition du catalyseur :

- o — e par diffraction haute résolution
- + — e par microdiffraction
- x — a par microdiffraction

série ZnO 600, pour laquelle on observe une diminution de la taille moyenne des cristallites lorsque la teneur en oxyde de zinc libre décroît.

*Phase oxyde de zinc.*

C'est la phase la plus modifiée. Le diamètre *a* de la section hexagonale diminue très ra-

pidement par suite des premières additions de chrome, puis plus lentement. L'épaisseur de ces cristaux varie également dans le même sens.

b) Evolution en fonction du traitement thermique

Le chromite de zinc est assez peu affecté par le traitement thermique. La diminution des dimensions moyennes de l'oxyde de zinc correspond bien au fait observé en microscopie : passage d'un monocristal à un assemblage de microcristaux.

C. — APPLICATION

Calcul des aires spécifiques et comparaison avec les résultats B.E.T.

A l'aide des données obtenues ci-dessus nous avons calculé les aires spécifiques pour les trois séries de catalyseurs. Les cristallites de chromite de zinc sont assimilés à des cubes et ceux d'oxyde de zinc à des prismes droits de section hexagonale.

Dans le tableau XXV, nous avons indiqué les aires spécifiques de chacune des deux phases, l'aire spécifique totale calculée et l'aire B.E.T. correspondante.

La figure 51 représente ces variations en fonction de la composition pour chaque série.

Cette étude nous a permis d'évaluer séparément la part de la surface de chaque phase dans la série ZnO (600 H) dont les

TABLEAU XXV

Aires spécifiques des deux phases et aire spécifique totale calculées à partir des dimensions des cristallites :

ECHANTILLON ZnO	100	95	80	60	50	30
Série 300 °C :						
A.S. chromite (m <sup>2</sup> /g)		100	100	100	100	100
A.S. oxyde de zinc	2	2	4	26	41	41
A.S. totale calculée	2	8,4	34	71	81	98
A.S. totale B.E.T.	2	10	40	80	100	95
Série 400 °C :						
A.S. chromite (m <sup>2</sup> /g)		100	100	100	100	100
A.S. oxyde de zinc	2	12	18	50	60	60
A.S. totale calculée	2	18	43	89	87	100
A.S. totale B.E.T.	4	16	45	85	100	108
Série 600 °C :						
A.S. chromite (m <sup>2</sup> /g)		40	40	56	56	100
A.S. oxyde de zinc	4,5	10	14,5	51	69	175
A.S. totale calculée	4,5	12	27	59	67	102
A.S. totale B.E.T.	5	16	26	71	65	102

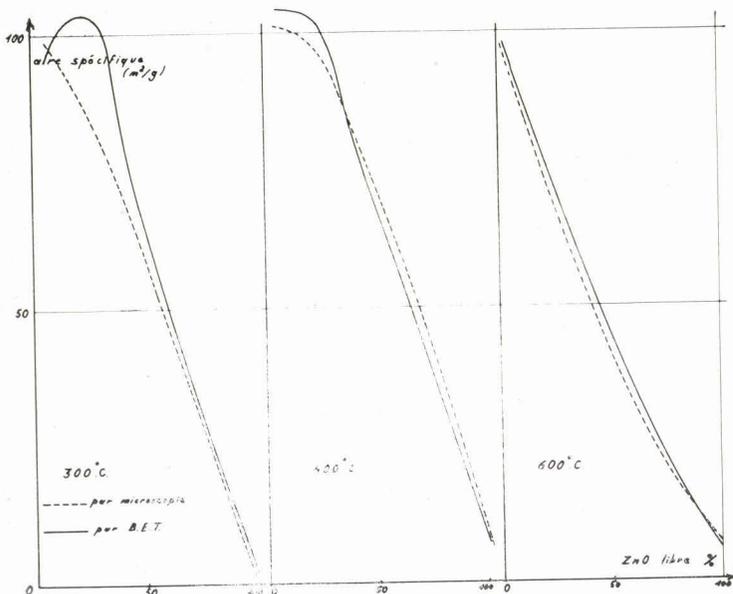


FIG. 51

Comparaison entre les aires spécifiques pour les séries ZnO 300, ZnO 400 et ZnO 600 mesurées par la méthode B.E.T. et par microscopie électronique.

échantillons ont servi, par ailleurs, pour des mesures d'activité.

La figure 52 représente, en fonction de la proportion d'oxyde de zinc libre, l'aire de chaque phase et l'aire totale dans un gramme de catalyseur.

On constate que l'aire de la phase ZnO passe par un maximum pour 42 % d'oxyde de zinc libre, soit 63 % d'oxyde de zinc total (en moles  $ZnO/Cr_2O_3 = 4$ ).

Ce maximum peut être expliqué par les effets contraires de la diminution du pourcentage d'oxyde de zinc libre et de l'augmentation simultanée de son aire spécifique qui varie entre quelques m<sup>2</sup>/g pour ZnO pur et 175 m<sup>2</sup>/g pour l'échantillon contenant 3 % d'oxyde de zinc libre.

#### Comparaison entre les deux méthodes

La comparaison des résultats obtenus avec les deux méthodes nous montre que l'accord est bon, tout au moins dans les deux cas traités au cours de cette étude.

Il ne faut pas perdre de vue que chaque résultat a une signification qui lui est propre : l'un représente l'aire accessible à la molécule d'azote d'après la théorie de l'adsorption en couches multimoléculaires, l'autre correspond à l'aire géométrique de particules de forme et de dimensions uniformes.

La méthode B.E.T. tient compte des irrégularités de la surface réelle du solide (rugosité, porosité), mais elle ne donne que l'aire spécifique totale de l'échantillon.

La microscopie électronique ne fournit qu'une aire géométrique déduite d'hypothèses très simples (cristaux identiques de forme géométrique bien définie), mais dans le cas d'un solide composé de plusieurs phases différentes, elle permet de calculer la part de chaque composant dans l'aire spécifique totale.

Cet exemple montre que seule l'utilisation simultanée des deux méthodes permet d'obtenir une connaissance plus profonde de la morphologie du solide et d'expliquer son évolution.

### CONCLUSION

L'étude systématique de la texture et de la structure des catalyseurs pose des problèmes complexes par suite du grand nombre de variables qui interviennent simultanément.

Nous avons montré que la principale difficulté est due aux transformations morphologiques qui affectent le solide au cours des traitements qu'il subit.

Ce travail fait apparaître quelques idées directrices dont l'importance ne saurait être sous-estimée :

Il est nécessaire d'entreprendre une étude très détaillée permettant de fixer des conditions expérimentales, parfois assez rigoureuses, qui donneront une représentation correcte du solide.

On ne doit pas perdre de vue que le but de toute recherche sur les propriétés physiques des catalyseurs est de donner des renseignements susceptibles d'être utilement reliés aux propriétés catalytiques (mesure de l'activité catalytique, interprétation du phénomène de la catalyse). On doit donc décrire de façon aussi précise que possible l'état du solide *dans les conditions de travail du catalyseur*.

Les résultats obtenus dans les cas les plus complexes nous montrent que toute étude entreprise à l'aide d'une seule méthode expérimentale ne peut fournir que des données fragmentaires très difficiles à interpréter et à relier entre elles. L'utilisation de plusieurs méthodes d'investigation permet de donner une explication plus complète.

Nous avons indiqué les possibilités et les limites de la méthode B.E.T. pour la mesure des aires spécifiques.

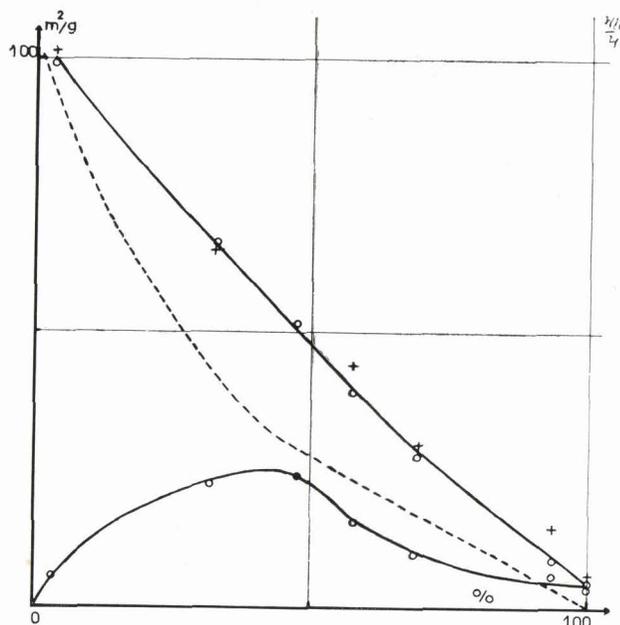


Fig. 52

Aire spécifique calculée pour la série ZnO 600 H en fonction du pourcentage d'oxyde de zinc libre.

- Surface de l'oxyde de zinc libre dans 1 g de catalyseur
  - ×— Surface du chromite de zinc dans 1 g de catalyseur
  - Surface d'un gramme de catalyseur (somme des deux surfaces précédentes)
- Les + représentent les aires spécifiques mesurées par la méthode B.E.T.

La microscopie et la diffraction électronique fournissent un puissant moyen de recherche parfaitement adapté à l'étude des états de surface, fondamentale en catalyse.

L'application de ces techniques aux catalyseurs à base d'oxyde de zinc nous a permis de montrer, dans le cas de l'oxyde de zinc pur, la relation entre la morphologie du solide et son mode de préparation, ainsi que l'effet du traitement réducteur sur la texture.

Les études structurales effectuées sur les catalyseurs oxyde de zinc-oxyde de chrome coprécipités nous permettent d'affirmer que, pour des teneurs en oxyde de chrome comprises entre 0 et 50 % (en moles), les deux seules phases en présence sont l'oxyde de zinc libre et le chromite de zinc.

Nous avons expliqué, par les mesures d'aires spécifiques et l'observation microscopique, les transformations texturales complexes et non

encore signalées qui se produisent, sous l'effet de la température, dans l'intervalle 300-600 °C et l'influence du traitement réducteur.

L'aire spécifique de la phase oxyde de zinc libre, dans un gramme de catalyseur atteint une valeur maximale pour la composition  $ZnO/Cr_2O_3 = 4/1$ .

Dans un travail sortant du cadre de cette étude<sup>43</sup> nous avons pu établir une relation linéaire entre l'activité spécifique de l'oxyde de zinc libre et l'aire spécifique de cette phase.

Ce fait montre que l'oxyde de chrome, sous la forme de chromite de zinc, joue le rôle de promoteur textural en favorisant le développement de l'aire spécifique de la phase active oxyde de zinc.

Nous pensons qu'il est possible, grâce à l'utilisation des techniques que nous avons passées en revue de parfaire l'étude des relations entre les propriétés structurales et catalytiques et d'approfondir ainsi notre connaissance du mécanisme de la catalyse hétérogène dont le domaine des applications s'accroît tous les jours.

## BIBLIOGRAPHIE

1. M. PRETTRE. — *J. Chim. Phys.* 1954, 51, 409.
2. J. E. GERMAIN. — *Catalyse hétérogène*. Dunod, 1959.
3. A. GUINIER. — *Théorie et technique de la radio-cristallographie*. Dunod, 1956.
4. S. BRUNAUER, P. H. EMMETT, E. TELLER. — *J. Amer. Chem. Soc.* 1938, 60, 309.
5. W. E. BARR, V. J. ANHORN. — *Scientific Glass Blowing*. Instr. Publ. Co, Pittsbrugh, 1949).
6. S. TEICHNER. — Thèse de doctorat. Lyon, 1950.
7. F. M. STARKWEATHER, D. T. PALUMBO. — *J. Electrochem. Soc.* 1957, 104, 287.
8. K. A. KRIEGER. — *Anal. Chem.* 1944, 16, 398.
9. M. DELASSUS. — *Ann. Chim. Anal.* 1947, 29, 151.
10. A. FARKAS, H. W. MERVILLE. — *Experimental methods in gas reactions*. Mc Millan Co (Londres), 1939, 104.
11. SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE PHYSIQUE. — *Recueil de Constantes Physiques*. Gauthier-Villars, 1913.
12. A. J. ROSEMBERG. — *J. Amer. Chem. Soc.* 1956, 78, 2929.
13. P. H. EMMETT, S. BRUNAUER. — *J. Amer. Chem. Soc.* 1937, 59, 310.
14. V. E. SCHIBBACH. — *Anal. Chem.* 1960, 32, 1536.
15. H. T. BICK, J. F. FIDIAM, A. SPELL. — *Paper 49 Amer. Chem. Soc. Meeting*, Chicago, III, sept. 1946.
16. S. BRUNAUER, DEMING, E. TELLER. — *J. Amer. Chem. Soc.* 1940, 62, 1723.
17. T. CARTERET, B. IMELIK. — *Bull. Soc. Chim.* 1954, 65.
18. E. P. BARRETT, L. C. JOYNER, P. P. HALENDA. — *J. Amer. Chem. Soc.* 1951, 73, 373.
19. A. WHEELER. — *Presentation at Catalysis Symposium Gilson Island AAAS*. Conf. juin 1945-juin 1946.
20. T. D. OULTON. — *J. Phys. Colloid. Chem.* 1948, 52, 1296.
21. C. G. SHULL. — *J. Amer. Chem. Soc.* 1948, 70, 1405.
22. J. SANLAVILLE. — *Génie Chimique*. 1957, 78, 102.
23. J. E. GERMAIN, J. FRÉMAUX, L. PONSOLLE. — *Bull. Soc. Chim.* 1959, 1371.
24. J. AMIEL, M. FIGLAZ, J. SONGEON. — *Compte Rendu*. 1961, 252, 1783.
25. R. ROHMER, R. AVRILLON. — *Bull. Soc. Chim.* 1958, 875.
26. J. E. GERMAIN, B. GRAS, J.-P. BEAUFILS, L. PONSOLLE. — *Bull. Soc. Chim.* 1961, 1172.
27. G. NATTA. — *Catalysis* (Emmet Ed.), 1957, V, 131.
28. R. ROHMER, M. L. BLANCHARD. — *Bull. Soc. Chim.* 1961, 1172.
29. F. E. FREY, W. F. HUPPKE. — *Ind. Eng. Chem.* 1933, 25, 54.
30. J. R. HUFFMAN, B. T. DODGE. — *Ind. Eng. Chem.* 1929, 21, 1056.
31. J. BIGOURD. — *Thèse de doctorat*. Lille, 1961.
32. W. E. GARNER, D. A. DOWDEN, J. F. GARCIA DE LA BANDA. — *An. de Fis. y Quim.* 1954, 50 B, 35.
33. R. DARGENT. — *Thèse de doctorat*. Toulouse, 1957.
34. J. E. GERMAIN, J. BIGOURD, J.-P. BEAUFILS, B. GRAS, L. PONSOLLE. — *Bull. Soc. Chim.* 1961, 1504.
35. J. BOSWELL. — *Proc. of the Phys. Soc.* 1951, 64.
36. L. PONSOLLE. — *Diplôme d'Etudes Supérieures*. Toulouse, 1954.
37. C. S. BARRETT. — *Structure of Metal*. McGraw-Hill Book Company Inc. New York, 1943.
38. H. KAMAGUWA, Y. HUKAO. — *C. R. Premier Congrès Int. de Microscopie Elect. Comm 40 a, Londres*, 1954.
39. G. NATTA, I. CORRADINI. — *Proceeding of the International symposium on the reactivity of solids*. Gothenburg, 1952, part 2, p. 619.
40. Y. OGINO, M. OBA, H. UCHIDA. — *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1960, 33, 358.
41. R. W. G. WICKOFF. — *Cristal Structure*. Sect. I. (Interscience Pub. Inc., New York, 1948.)
42. E. PERNOUX. — *Thèse de doctorat*. Lyon, 1953.
43. J. E. GERMAIN, J. BIGOURD, J.-P. BEAUFILS, B. GRAS, L. PONSOLLE. — *Bull. Soc. Chim.* 1961, 1777.

DEUXIÈME THÈSE

**Propositions données par la Faculté**

**MICROSCOPE A RAYONS X**

---

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Lille, le 25 mai 1962.

*Le Recteur de l'Académie de Lille,*  
G. DEBEYRE.

VU ET APPROUVÉ :

Lille, le 24 mai 1962.

*Le Doyen de la Faculté des Sciences de Lille,*  
M. PARREAU.

---

Imprimerie du Commerce - Saint-Germain-en-Laye

