

50376  
1973

N° d'ordre : 167

50376  
1973  
167

# THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE SPECIALITE

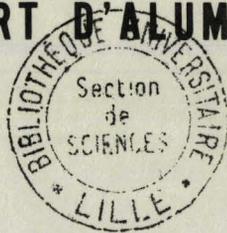
Mention : PHYSIQUE DU SOLIDE

par

**Michel HELLE**

Maître ès Sciences

**CHIMISORPTION D'HYDROGENE SUR DES CATALYSEURS  
FER DEPOSE SUR SUPPORT D'ALUMINE : ETUDE MAGNETIQUE**



Soutenu le 5 décembre 1973, devant la Commission d'Examen

Membres du Jury : MM. J. P. BEAUFILS

Président

H. DUBOIS

Examineur

J. C. DOUKHAN

Examineur

G. A. MARTIN

Membre invité.

UNIVERSITE DES SCIENCES

ET TECHNIQUES DE LILLE

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. H. LEFEBVRE, R. DEFRETIN

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit et

Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BECHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE

DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. PARREAU

Professeur

PROFESSEURS TITULAIRES

|    |                     |                                       |
|----|---------------------|---------------------------------------|
| M. | BACCHUS Pierre      | Astronomie                            |
| M. | BEUFILS Jean-Pierre | Chimie Générale                       |
| M. | BECART Maurice      | Physique                              |
| M. | BIAYS Pierre        | Géographie                            |
| M. | BONNEMAN Pierre     | Chimie et Physico-Chimie Industrielle |
| M. | BONTE Antoine       | Géologie Appliquée                    |
| M. | BOUCHON Pierre      | Mathématiques                         |
| M. | BOURIQUET Robert    | Biologie Végétale                     |
| M. | CELET Paul          | Géologie                              |
| M. | CONSTANT Eugène     | Physique Industrielle-Electronique    |
| M. | CORSIN Pierre       | Paléobotanique                        |
| M. | BEUCYPER Marcel     | Mathématiques Générales               |
| M. | DELATTRE Charles    | Géologie Générale                     |
| M. | DURCHON Maurice     | Zoologie Générale et Appliquée        |

|     |                       |                                  |
|-----|-----------------------|----------------------------------|
| M.  | FAURE Robert          | Mécanique                        |
| M.  | FOURET René           | Physique                         |
| M.  | GABILLARD Robert      | Radio-Electricité-Electronique   |
| M.  | GLACET Charles        | Chimie Organique                 |
| M.  | GONTIER Gérard        | Mécanique                        |
| M.  | GUILLAUME Jean        | Biologie Végétale                |
| M.  | HEUBEL Joseph         | Chimie Minérale                  |
| M.  | LANSRAUX Guy          | Physique                         |
| Mme | LENOBLE Jacqueline    | Physique Expérimentale           |
| M.  | LOMBARD Jacques       | Sociologie                       |
| M.  | MAILLET Pierre        | Sciences Economiques et Sociales |
| M.  | MONTARIOL Frédéric    | Chimie Appliquée                 |
| M.  | MONTREUIL Jean        | Chimie Biologique                |
| M.  | POUZET Pierre         | Informatique (Lille)             |
| M.  | PROUVOST Jean         | Géologie Minéralogie             |
| Mme | SCHWARTZ Marie-Hélène | Analyse Supérieure               |
| M.  | TILLIEU Jacques       | Physique Théorique               |
| M.  | TRIDOT Gabriel        | Chimie                           |
| M.  | VAILLANT Jean         | Mathématiques                    |
| M.  | VIDAL Pierre          | Automatique                      |
| M.  | VIVIER Emile          | Biologie Animale                 |
| M.  | WERTHEIMER Raymond    | Physique                         |
| M.  | ZEYTOUNIAN Radyadour  | Mathématiques                    |

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

|    |                      |                          |
|----|----------------------|--------------------------|
| M. | BOUISSET Simon       | Physiologie Animale      |
| M. | DELHAYE Michel       | Chimie                   |
| M. | DERCOURT Jean-Michel | Sciences de la Terre     |
| M. | LEBRUN André         | Electronique (Lille)     |
| M. | LEHMANN Daniel       | Mathématiques            |
| M. | LINDER Robert        | Botanique                |
| M. | LUCQUIN Michel       | Chimie Physique          |
| M. | PARREAU Michel       | Mathématiques Appliquées |
| M. | SCHILTZ René         | Physique                 |

PROFESSEURS SANS CHAIRE

|    |                  |                 |
|----|------------------|-----------------|
| M. | BELLET Jean      | Physique        |
| M. | BILLARD Jean     | Physique        |
| M. | BODARD Marcel    | Botanique       |
| M. | BOILLET Pierre   | Physique        |
| M. | BONNOT Ernest    | Biologie        |
| M. | BRIDOUX Michel   | I.U.T. Béthune  |
| M. | CAPURON Alfred   | Chimie Minérale |
| M. | DEPREZ Gilbert   | I.U.T. Lille    |
| M. | DEVRAINNE Pierre | Chimie Minérale |
| M. | GOUDMAND Pierre  | Chimie Physique |
| M. | GRUSON Laurent   | Mathématiques   |

|      |                        |                |
|------|------------------------|----------------|
| M.   | GUILBAULT Pierre       | Biologie       |
| M.   | LABLACHE-COMBIER Alain | Chimie         |
| M.   | LACOSTE Louis          | Biologie       |
| M.   | LANDAIS Jean           | Chimie         |
| Mme  | LEHMANN Josiane        | Mathématiques  |
| M.   | LOUCHEUX Claude        | Chimie         |
| M.   | MAES Serge             | Physique       |
| Mlle | MARQUET Simone         | Mathématiques  |
| M.   | MONTEL Marc            | Physique       |
| M.   | MONTUELLE Bernard      | I.U.T. Lille   |
| M.   | PANET Marius           | I.E.E.A.       |
| M.   | SALMER Georges         | I.E.E.A.       |
| M.   | SEGUIER Guy            | I.U.T. Béthune |

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)

|      |                        |                                   |
|------|------------------------|-----------------------------------|
| M.   | ADAM Michel            | Economie Politique                |
| M.   | ANDRE Charles          | Sciences Economiques              |
| M.   | ANGRAND Jean-Pierre    | Géographie                        |
| M.   | ANTOINE Philippe       | Mathématiques                     |
| M.   | AUBIN Thierry          | Mathématiques                     |
| M.   | BART André             | Biologie                          |
| M.   | BEGUIN Paul            | Mécanique des Fluides             |
| M.   | BKOUCHE Rudolphe       | Mathématiques                     |
| M.   | BOILLY Bénoni          | Biologie                          |
| M.   | BONNEMAIN Jean-Louis   | Biologie Végétale                 |
| M.   | BOSCQ Denis            | Mathématiques                     |
| M.   | BREZINSKI Claude       | I.E.E.A.                          |
| M.   | BRUYELLE Pierre        | Géographie et Aménagement Spatial |
| M.   | CARREZ Christian       | I.E.E.A.                          |
| M.   | CORDONNIER Vincent     | Informatique                      |
| M.   | CORTOIS Jean           | Physique                          |
| M.   | COQUERY Jean-Louis     | Biologie                          |
| M.   | COULON Jean            | I.E.E.A.                          |
| Mlle | DACCHARI Monique       | Géographie et Aménagement Spatial |
| M.   | DEBOURSE Jean-Pierre   | Sciences Economiques et Sociales  |
| M.   | DEBRABANT Pierre       | Sciences Appliquées               |
| M.   | DELAUNAY Jean-Claude   | Sciences Economiques et Sociales  |
| M.   | DERIEUX Jean-Claude    | Biologie (I.U.T.)                 |
| M.   | DOUKHAN Jean-Claude    | Physique                          |
| M.   | DRIEUX Baudouin        | I.E.E.A.                          |
| M.   | DUEE Gérard            | Sciences de la Terre              |
| M.   | DYMENT Arthur          | Mathématiques                     |
| M.   | ESCAIG Bertrand        | Physique                          |
| Mme  | EVARD Micheline        | Chimie (I.U.T.)                   |
| M.   | FONTAINE Jacques-Marie | I.U.T. (Lille)                    |
| M.   | FOURNET Bernard        | I.U.T. (Lille)                    |
| M.   | FROELICH Daniel        | Sciences Appliquées               |
| M.   | GAMBLIN André          | Géographie                        |
| M.   | GOBLOT Rémi            | Mathématiques                     |

|      |                          |                                   |
|------|--------------------------|-----------------------------------|
| M.   | GOSSELIN Gabriel         | Sociologie                        |
| M.   | GRANELLE Jean-Jacques    | Sciences Economiques              |
| M.   | GUILLAUME Henri          | Sciences Economiques et Sociales  |
| M.   | HECTOR Joseph            | S.E.N. Calais                     |
| M.   | HERMAN Maurice           | Physique                          |
| M.   | HUARD DE LA MARRE Pierre | I.E.E.A.                          |
| M.   | JOURNEL Gérard           | Sciences Appliquées               |
| Mlle | KOSMANN Yvette           | Mathématiques                     |
| M.   | KREMBEL Jean             | Chimie                            |
| M.   | LAURENT François         | Automatique                       |
| Mlle | LEGRAND Denise           | Mathématiques                     |
| Mlle | LEGRAND Solange          | Mathématiques                     |
| M.   | LENTACKER Firmin         | Géographie et Aménagement Spatial |
| M.   | LEROY Jean-Marie         | E.N.S.C.L.                        |
| M.   | LEROY Yves               | Electronique (Lille)              |
| M.   | LHENAFF René             | Géographie                        |
| M.   | LOCQUENEUX Robert        | Physique                          |
| M.   | LOUAGE Francis           | Sciences Appliquées               |
| M.   | MAHIEU Jean--Marie       | Physique (I.U.T. Lille)           |
| Mme  | MAILLET Monique          | Sciences Economiques et Sociales  |
| M.   | MAIZIERES Christian      | I.E.E.A.                          |
| M.   | MALAUSSENA Jean-Louis    | Sciences Economiques et Sociales  |
| M.   | MESSELYN Jean            | Physique                          |
| M.   | MIGEON Michel            | Chimie (Sciences Appliquées)      |
| M.   | MOTZKIN Joseph           | Mathématiques                     |
| M.   | MONTUELLE Bernard        | I.U.T. Lille                      |
| M.   | NICOLE Jacques           | Chimie (E.N.S.C.L.)               |
| M.   | PAQUET Jacques           | Sciences Appliquées               |
| M.   | PARSY Fernand            | Mathématiques                     |
| M.   | PECQUE Marcel            | Chimie (Béthune)                  |
| M.   | PERROT Pierre            | Chimie                            |
| M.   | PERTUZON Emile           | Biologie                          |
| M.   | PONSOLLE Louis           | Chimie (Valenciennes)             |
| M.   | POVY Jean-Claude         | Sciences Appliquées               |
| M.   | RACZY Ladislas           | Physique                          |
| M.   | ROGALSKI Marc            | Mathématiques                     |
| M.   | ROUSSEAU Jean-Paul       | Physiologie Animale               |
| M.   | ROY Jean-Claude          | Biologie                          |
| Mme  | N'GUYEN VAN CHI Régine   | Géographie et Aménagement Spatial |
| M.   | SIMON Michel             | Psychologie                       |
| M.   | SLIWA Henri              | Chimie                            |
| M.   | SMET Pierre              | Physique                          |
| M.   | SOMME Jean               | Géographie                        |
| Mlle | SPIK Geneviève           | Chimie Biologique                 |
| M.   | THERY Pierre             | Calais                            |
| M.   | TOULOTTE Jean-Marc       | Sciences Appliquées               |
| M.   | TREANTON Jean-René       | Sciences Economiques et Sociales  |
| M.   | VANDORPE Bernard         | Chimie Physique                   |
| M.   | VILETTE Michel           | Génie Mécanique (Béthune)         |
| M.   | WERNER Georges           | Informatique (I.U.T. Lille)       |
| M.   | WATERLOT Michel          | Géologie                          |
| Mme  | ZINN JUSTIN Nicole       | Mathématiques                     |

A MES PARENTS,

EXPRESSION DE MA RECONNAISSANCE.

A MA FEMME,

TÉMOIGNAGE DE MA TENDRESSE.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Catalyse de l'Université des Sciences et Techniques de Lille.

Je remercie Monsieur le Professeur J.P. BEAUFILS de la bienveillance avec laquelle il m'a accueilli dans son laboratoire.

Il a suggéré et dirigé cette étude. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je remercie vivement Messieurs H. DUBOIS, Maître Assistant, et J.C. DOUKHAN, Maître de Conférences à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, qui ont accepté d'examiner ce travail.

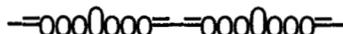
Je remercie Monsieur G.A. MARTIN, Chargé de Recherche à l'Institut de Catalyse de Villeurbanne, pour sa participation au Jury de cette thèse.

Je remercie Monsieur J. GRIMBLLOT, Assistant à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, qui, au cours de nombreuses discussions, a permis l'élaboration de ce mémoire.

Je remercie vivement Mademoiselle N. PHILIPPO et Monsieur M. CLEMENT pour la part active qu'ils ont prise dans la réalisation de ce mémoire.

J'associe à ces remerciements tous mes camarades de laboratoire pour leur sympathie et leur amitié.

# TABLE DES MATIERES



## I - INTRODUCTION

## II - RAPPELS DE MAGNETISME

### A - DIAMAGNÉTISME

### B - PARAMAGNÉTISME - INTERACTIONS FAIBLES OU NULLES

### C - INTERACTIONS FORTES :

1° - FERROMAGNETISME ET ANTIFERROMAGNETISME

2° - FERRIMAGNETISME ET FERROMAGNETISME FAIBLE

3° - HELIMAGNETISME

### D - SUPERPARAMAGNÉTISME :

1° - FERROMAGNETISME ET SUPERPARAMAGNETISME

2° - VALIDITE DE LA NOTION DE SUPERPARAMAGNETISME

3° - NOMBRE D'ATOMES PAR MONODOMAINE

## III - CATALYSEURS ET APPAREILLAGE

### A - CATALYSEURS :

1° - CHOIX DES ECHANTILLONS

2° - PREPARATION DE CES ECHANTILLONS

3° - RESULTATS ACQUIS

.../...

B - APPAREILLAGE :

- 1° - EXPOSE DE LA METHODE
- 2° - MONTAGE EXPERIMENTAL
- 3° - ETALONNAGES

C - TECHNIQUE OPÉRATOIRE

IV - RESULTATS EXPERIMENTAUX

A - COURBES EXPÉRIMENTALES  $\frac{1}{X} = f(T)$

B - PHÉNOMÈNE DE CHIMISORPTION D'HYDROGÈNE

C - CONCLUSION

V - DISCUSSION

A - SUPERPARAMAGNÉTISME DES ÉCHANTILLONS -  
CONDITIONS D'APPLICATION DE LA LOI DE LANGEVIN -

B - HYPOTHÈSE CLASSIQUE DU MOMENT DE L'ATOME DE FER  $\mu_F = 2,22 \mu_B$  :

- 1° - NOMBRE D'ATOMES PAR MONODOMAINE
- 2° - CHIMISORPTION D'HYDROGENE
- 3° - VARIATION DU MOMENT MAGNETIQUE PAR CHIMISORPTION H<sub>2</sub>

C - VALEUR DU MOMENT MAGNÉTIQUE DE L'ATOME DE FER (BIBLIO)

D - LE MOMENT MAGNÉTIQUE EST FONCTION DE LA GÉOMÉTRIE DU MONODOMAINE :

- 1° - VARIATION DE L'AIMANTATION
- 2° - NOMBRE D'ATOMES PAR MONODOMAINE
- 3° - INFLUENCE DES PARAMETRES DE PREPARATION

.../...

.../...

E - INTERACTIONS ET TEMPÉRATURE DE CURIE

F - CHIMISORPTION D'HYDROGÈNE ET ENERGIE DE DESORPTION :

1° - FONCTION  $\mu = f(D)$

2° -  $\Delta\mu$  CONTRIBUTION DE L'HYDROGENE

3° - CONCLUSION

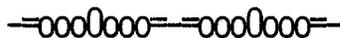
VI - CONCLUSION

VII - ANNEXE - PUBLICATION

VIII - BIBLIOGRAPHIE GENERALE

—ooo0ooo—

## I - INTRODUCTION



Les propriétés catalytiques et les propriétés magnétiques des métaux de transition semblent être deux effets d'une même cause (la lacune électronique de la sous-couche d), d'où l'intérêt que présentent les méthodes thermomagnétiques pour l'étude de l'adsorption de divers gaz sur ces métaux.

Selwood (1) interprète la diminution d'aimantation, à température ambiante, du système  $H_2-Ni$  coprécipité avec  $Si-O_2$  par un remplissage progressif de la bande d du nickel.

Prettre et Coll (2) ont observé deux états d'adsorption chimique décelables magnétiquement de l'hydrogène sur du nickel réduit coprécipité avec de la silice, alors qu'un seul l'a été sur des échantillons imprégnés et réduits.

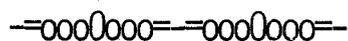
Rusov et Coll (3) ont montré que, pour des températures supérieures à  $200^\circ C$ , l'adsorption d'hydrogène sur du fer déposé sur du gel de silice s'accompagne d'une augmentation de magnétisme qu'ils attribuent à la formation d'une liaison  $M_e^+ - H^-$ . Par contre, pour des températures inférieures à  $0^\circ C$ , il se produit une diminution d'aimantation attribuée à une liaison  $M_e^- - H_2^+$ .

L'approche de ces phénomènes qui, pour les composés ferromagnétiques se fait essentiellement par une étude de l'aimantation à saturation par extrapolation à champ infini, se trouve simplifiée lorsque le composé ferromagnétique est très fortement divisé. L'approximation du "superparamagnétisme" (4) nous permet alors de calculer en outre la répartition de la taille des grains.

C'est pourquoi, faisant suite à une étude menée par Grimblot (5) sur la préparation d'échantillons de fer très bien dispersé sur un support d'alumine, nous avons entrepris une étude magnétique de ces catalyseurs placés dans une atmosphère d'hydrogène.

--0000000--

## II - RAPPELS DE MAGNETISME (6, 7)



Avant d'aborder l'étude de nos échantillons, nous allons dans ce chapitre énoncer brièvement les différentes situations magnétiquement possibles et introduire les concepts et notations qui nous seront nécessaires dans la suite de ce travail.

Nous savons que, outre un diamagnétisme sous-jacent, chaque particule possède des propriétés dues aux interactions entre porteurs de moment.

### A - DIAMAGNÉTISME -

Le diamagnétisme est lié aux variations du mouvement orbital des électrons qui se produisent lorsque les systèmes atomiques sont placés dans un champ magnétique. Due à des phénomènes intra-atomiques ou intra-moléculaires, la susceptibilité diamagnétique est indépendante de la température.

## B - PARAMAGNÉTISME - INTERACTIONS NULLES OU FAIBLES -

C'est grâce aux concepts suivants, à savoir :

- les particules élémentaires possèdent un moment magnétique permanent,
- ces particules sont magnétiquement indépendantes,
- les moments de ces particules ont tendance, sous l'action d'un champ magnétique, à s'orienter parallèlement à ce champ,
- l'agitation thermique tend à s'opposer à l'ordre créé par le champ,

que Langevin a pu rendre compte de la loi expérimentale du Curie ( $\chi = \frac{C}{T}$ ) à l'aide d'une théorie statistique, que nous rappelons rapidement:

L'énergie potentielle du système particule-champ est :

$$W = - \mu H \cos \alpha$$

où  $\mu$  est le moment magnétique de la particule

$H$  est l'intensité du champ magnétique

$\alpha$  est l'angle entre les directions du moment et du champ.

Le nombre de molécules,  $dn$ , ayant dans l'angle solide  $d\omega$  une énergie égale ou supérieure à  $W$  est :

$$dn = K \exp(x \cos \alpha) d\omega$$

avec

$$x = \frac{\mu H}{kT}$$

Le nombre total de molécules est :

$$N = dn = \int_0^\pi K \exp(x \cos \alpha) 2\pi d(\cos \alpha)$$

d'où

$$K = \frac{N x}{4\pi \operatorname{sh} x}$$

Chaque particule ayant un moment de  $\mu \cos \alpha$  selon la direction du champ, l'aimantation est, pour le même nombre de particules :

$$M = \int_0^\pi \mu \cos \alpha dn = \mu N \left( \coth x - \frac{1}{x} \right) = M_0 \left( \coth x - \frac{1}{x} \right)$$

Le moment d'une particule isolée est  $M_0 = \mu$ .

En outre, aux températures et champ habituellement utilisés  $\chi \ll 1$

$$\text{donc } M = \frac{\mu^2 H}{3kT} \quad \text{et} \quad \chi = \frac{M}{H} = \frac{\mu^2}{3kT}$$

Dans les hypothèses de Langevin, l'indépendance magnétique des porteurs de moment n'est que rarement vérifiée. Dans ce cas, Weiss admet que l'action de l'ensemble des porteurs de moment sur l'un d'entre eux est équivalente à l'action d'un champ magnétique proportionnel à l'aimantation.

$$H_m = n M$$

où  $H_m$  est le champ moléculaire de Weiss.

En considérant que la loi de Curie et ses interprétations théoriques sont valables, il suffit d'écrire :

$$M = \chi(H + H_m) = \chi(H + n M) = \frac{C}{T} (H + n M)$$

$$\text{donc } \chi = \frac{C}{T - nC} = \frac{C}{T - \theta}$$

$\theta = n C$  est appelée température de Curie.

## C - INTERACTIONS FORTES -

Lorsque les interactions entre porteurs de moment sont suffisamment fortes, il existe un ordre magnétique entre les moments, ordre qui conduit suivant les particularités de la structure du composé au ferromagnétisme, à l'antiferromagnétisme, au ferrimagnétisme ou à l'hélimagnétisme.

### 1° - FERROMAGNETISME et ANTIFERROMAGNETISME -

Les interactions, fonctions de la structure électronique du porteur de moment, du type de liaison et de la structure cristalline, peuvent atteindre de fortes intensités. Le champ interne, créé par ces interactions, tend à orienter, en l'absence de champ externe et malgré l'agitation thermique, les moments élémentaires des porteurs :

- a) parallèlement pour les composés ferromagnétiques
- b) en deux sous-réseaux rigoureusement équivalents et antiparallèles pour les composés antiferromagnétiques.

## 2° - FERRIMAGNETISME et FERROMAGNETISME FAIBLE -

Les ferrimagnétiques et les ferromagnétiques faibles ont tous deux des interactions du type antiferromagnétique. Cependant, il n'y a pas de compensation exacte des moments des deux sous-réseaux à cause :

- a) de la valeur ou de la position de ces moments dans le cas du ferrimagnétisme
- b) d'une imperfection dans l'antiparallélisme des deux sous-réseaux pour les ferromagnétiques faibles.

## 3° - HELIMAGNETISME -

Dans certains corps, les interactions magnétiques peuvent avoir lieu à de grandes distances et agir sur des particules porteuses d'un moment, situées au-delà des plans cristallographiques les plus proches. La configuration la plus stable est alors une disposition en spirale. Les moments sont distribués le long d'une hélice, deux moments voisins faisant entre eux un angle  $\alpha$ .

## D - SUPERPARAMAGNETISME -

### 1° - FERROMAGNETISME et SUPERPARAMAGNETISME -

D'abord simple hypothèse de travail dans l'esprit de Weiss, la décomposition d'une substance ferromagnétique en domaine de Weiss découle de considérations énergétiques simples. Le champ interne tend à orienter parallèlement les moments élémentaires des porteurs. L'énergie magnéto-cristalline d'un tel système peut être minimisée en décomposant le corps en petits domaines aimantés à saturation dans des directions différentes. Les atomes de la frontière entre domaines (parois de Bloch) sont perturbés. L'énergie ainsi créée, proportionnelle à la surface totale des parois séparant les domaines, empêche une subdivision en domaines infiniment petits.

En considérant des domaines sphériques, Kittel (8) a pu chiffrer la dimension maximale des monodomains (ou le nombre maximum d'atomes par monodomaine) ; pour le fer le rayon critique du domaine est de 150 Å, ce qui correspond à une contenance maximale de  $n = 200\ 000$  atomes par domaine.

Etudié tout d'abord par Elmore (9), le "superparamagnétisme" (10) ou "paramagnétisme collectif" (11) correspond à la situation magnétique présentée par une distribution d'agglomérats sans interaction entre eux ; ces agglomérats contenant chacun un nombre d'atomes d'un matériau ferromagnétique (Fer, Cobalt ou Nickel) au maximum égal à  $n$ .

Un tel système va se comporter comme un paramagnétique, c'est-à-dire que l'aimantation ne peut se faire que par rotation des moments de chaque agglomérat. L'aimantation ne se fait plus par déplacement des parois de Bloch (celles-ci n'existant plus). Ce système va suivre la loi de Curie-Weiss. Le moment  $M_0$  de la théorie de Langevin n'est plus le moment  $\mu$  d'une particule mais le moment  $n\mu$  de l'agglomérat, produit du moment d'une particule par le nombre de particules constituant l'agglomérat.

## 2° - VALIDITE DE LA NOTION DE SUPERPARAMAGNETISME -

Pour que l'équation de Langevin soit applicable au cas du superparamagnétisme, il est nécessaire que

a) Les grains soient des monodomains, afin que, sous l'action d'un champ externe, l'aimantation ne soit due qu'à la rotation de l'aimantation spontanée de chaque grain. Il en résulte que les grains auront un nombre d'atomes constitutifs inférieur au nombre  $n = 200\ 000$  atomes fixé par le calcul de Kittel.

b) il n'y ait pas d'interaction entre les grains ou que les interactions soient très faibles. De fortes interactions entre les grains impliqueraient la présence d'un phénomène d'hystérésis.

c) les grains soient magnétiquement isotropes, cette condition n'est jamais vérifiée car tout monodomaine possède au moins un axe de facile aimantation et un axe de difficile aimantation. Cependant Bean et Livingston (12) ont montré que, lorsque l'équilibre thermodynamique était atteint, la théorie de Langevin était encore applicable. Dans notre cas, le problème de l'obtention de l'équilibre thermodynamique ne se pose pas car les mesures sont faites avec un champ magnétique continu (13).

3° - CALCUL DU NOMBRE D'ATOMES PAR MONODOMAINE -

Un échantillon superparamagnétique suit la loi de Curie-Weiss  $\chi = \frac{C}{T - \theta}$ .  
En lui appliquant la théorie de Langevin, nous pouvons en déduire le nombre moyen d'atomes par monodomaine.

Les données suivantes :

- N nombre de monodomaines
- p nombre d'atomes par monodomaine
- $m_F$  masse de l'atome de fer
- x masse de fer par gramme de catalyseur
- $\mu_F$  moment magnétique de l'atome de fer

sont liées entre elles par les trois équations :

$$Np m_F = x$$

$$\mu = p\mu_F$$

$$C = \frac{N\mu^2}{3k}$$

Un calcul simple nous donne :

$$p = \frac{3k C m_F}{x \mu_F^2} \quad \text{et} \quad N = \frac{x^2 \mu_F^2}{3k C m_F^2}$$

Avec les valeurs numériques exprimées dans le système C.G.S. :

$$\mu_B = 0,927 \cdot 10^{-20}$$

$$k = 1,38 \cdot 10^{-20}$$

$$m_F = \frac{55,847}{6,024} \cdot 10^{-20}$$

$$\mu_p = 2,22 \mu_B$$

nous obtenons :

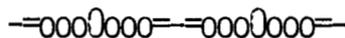
$$p = 9,0611 \frac{C}{x} \cdot 10^{-3}$$

$$N = 1,079 \cdot 10^{19} \frac{x}{p}$$

Moyennant un traitement plus complexe des données, il est possible d'accéder à la connaissance de la distribution de taille des grains ferromagnétiques (14) ; nous limiterons cependant notre étude du superparamagnétisme de nos échantillons à la détermination des valeurs moyennes  $p$  et  $N$  calculées ci-dessous.

--0000000--

### III - CATALYSEURS ET APPAREILLAGE



#### A - CATALYSEURS -

##### 1° - CHOIX DES ECHANTILLONS -

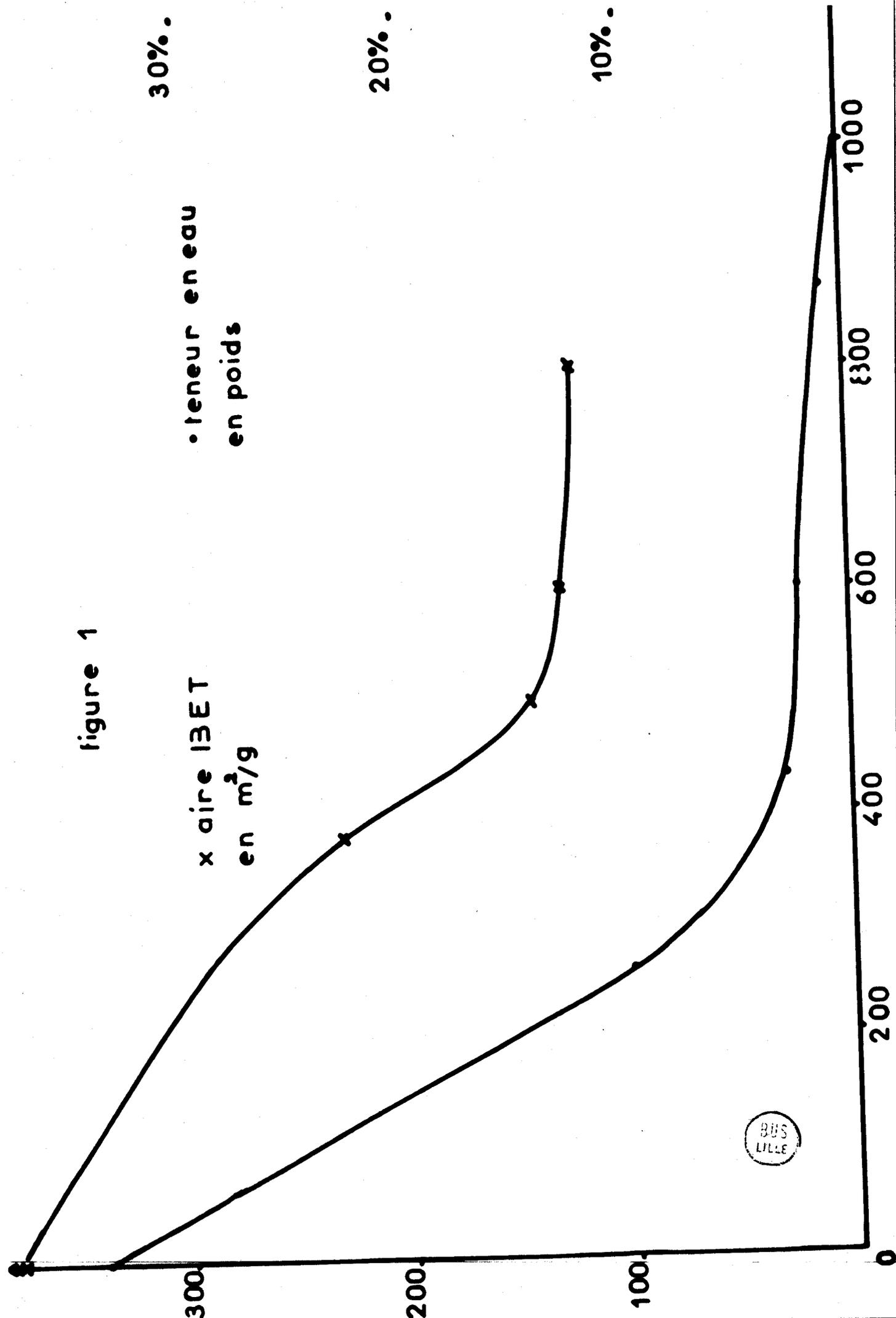
Le choix de nos échantillons pour une étude magnétique découle d'une étude antérieure menée par Grimblot (5) sur les conditions de préparation, de réductibilité et de dispersion du fer sur un solide poreux.

Grimblot a montré que l'emploi du ferrithiocyanate d'ammonium en solution acide pour l'imprégnation de l'alumine conduisait à la meilleure dispersion du fer.

Compte tenu du fait que l'alumine initiale ( $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ ) ne commence à se stabiliser (tant du point de vue aire BET que du point de vue teneur en eau) que vers 500°C (fig. 1), nous choisissons d'étudier des échantillons dont l'alumine a été précalcinée à 800°C pendant douze heures sous oxygène.

Dans ce cas, l'aire BET de cette alumine est de 104 m<sup>2</sup>/g.

figure 1



## 2° - PREPARATION DES ECHANTILLONS -

L'alumine, préalablement calcinée à 800°C pendant douze heures sous oxygène, est broyée de façon à obtenir une granulométrie inférieure à 50  $\mu$ . Elle est ensuite plongée dans une solution imprégnante de ferrithiocyanate d'ammonium. La solution est homogénéisée par agitation magnétique jusqu'à obtention de l'équilibre d'adsorption.

Après filtrage, puis séchage à 70°C pendant douze heures, le support imprégné est broyé. La poudre obtenue est ensuite calcinée sous oxygène pendant quatre heures en quatre séries différentes selon la température (300°C, 500°C, 600°C, et 800°C), puis elle est réduite sous hydrogène pendant douze heures à 600°C.

Le fer déposé sur l'alumine est ensuite dosé volumétriquement (15).

Les catalyseurs sont notés par deux nombres, le premier de 1 à 5 indique la concentration de fer, le second rappelle la température de calcination sous oxygène (300, 500, 600, 800).

## 3° - RESULTATS ET PROPRIETES DES ECHANTILLONS -

Nous savons, d'après Grimblot, que les opérations d'imprégnation et les traitements thermiques n'affectent pas la texture du support, c'est-à-dire que l'aire BET n'est pas modifiée. Elle est de 104 m<sup>2</sup>/g pour les catalyseurs.

Nous connaissons la réductibilité et la dispersion de chaque catalyseurs. Grimblot les a déterminées par chimisorption d'oxygène (16)

- à 300°C pour la réductibilité,
- à 20°C pour la dispersion, définie comme étant le rapport entre le fer superficiel et le fer totalement réduit déposé sur le support.

Ces résultats sont groupés dans le Tableau I.

## B - APPAREILLAGE -

### 1° - METHODE DE MESURE -

Nous avons utilisé le montage mis au point au laboratoire par Telliez (17) basé sur la méthode de Faraday (18).

Celle-ci nous permet, moyennant la connaissance de

- la masse "m" de l'échantillon
- la force magnétique "F" subie par l'échantillon

TABLEAU I

-----

| CATALYSEUR | CONCENTRATION DE FER<br>% EN POIDS | RÉDUCTIBILITÉ<br>R | DISPERSION<br>D <sub>0</sub> |
|------------|------------------------------------|--------------------|------------------------------|
| 1.300      | 0,85                               | 0,850              | 1                            |
| 1.500      | 0,85                               | 0,830              | 0,920                        |
| 1.600      | 0,85                               | 0,785              | 0,720                        |
| 1.800      | 0,85                               | 0,500              | 0,447                        |
| 2.300      | 1,54                               | 0,850              | 0,612                        |
| 2.500      | 1,54                               | 0,830              | -                            |
| 3.300      | 1,07                               | 0,850              | 0,482                        |
| 4.300      | 0,69                               | 0,850              | -                            |
| 4.500      | 0,69                               | 0,830              | -                            |
| 5.300      | 1,34                               | 0,850              | -                            |



- le paramètre " $H \frac{\partial H}{\partial X}$ " faisant intervenir la puissance de l'électroaimant et la géométrie des pièces polaires,

d'en déduire la susceptibilité " $\chi$ " par la formule " $F = m\chi \frac{\partial H}{\partial X} H$ ".

Cette formule, habituelle pour l'étude des composés paramagnétiques, s'adapte très bien au cas d'échantillons superparamagnétiques. En effet, elle présente divers avantages sur les autres méthodes usuelles :

- elle permet d'accéder directement à la mesure de susceptibilité
- elle garantit une bonne homogénéité de température, le volume des prises d'échantillons étant très faible
- elle évite les problèmes d'inhomogénéité de tassement pour les corps pulvérulents.

## 2° - MONTAGE -

Le montage, représenté sur la figure 2, comprend, pour la partie détection de la force magnétique " $F$ ", une électrobalance Cahn reliée à un enregistreur Meci. Le champ magnétique est créé par un électroaimant Beaudoin de type E 115 alimenté sous une intensité maximale de 5 ampères, par un stabilisateur Sodilec. Cet électroaimant est refroidi par une circulation d'eau.

La géométrie des pièces polaires nous donne la courbe de variation de " $H \frac{\partial H}{\partial X}$ " en fonction de  $x$  (hauteur entre ces pièces polaires), portée sur la figure 3. Le positionnement de l'échantillon au point 0 (valeur maximale de  $F$ ) nous assure une bonne homogénéité sur toute la hauteur de l'échantillon.

La détermination de la température se fait à l'aide d'un thermocouple chromel-alumel relié à un enregistreur ; le thermocouple est placé à l'intérieur du tube-laboratoire au niveau de la nacelle (soit à deux millimètres environ de l'échantillon étudié).

La gamme de température 0-450°C est obtenue par un double enroulement de thermocoax bobiné sur une gaine de laiton solidaire du tube-laboratoire. Afin de ne pas perturber la symétrie de la balance, nous utilisons deux fours identiques placés en série. Ceux-ci sont alimentés par un régulateur de température commandé par un thermocouple placé sur une des deux gaines de laiton.

Les basses températures sont obtenues par un bain cryostatique, soit de carboglace-acétone ( $\approx - 80^\circ\text{C}$ ), soit d'azote liquide ( $- 196^\circ\text{C}$ ).



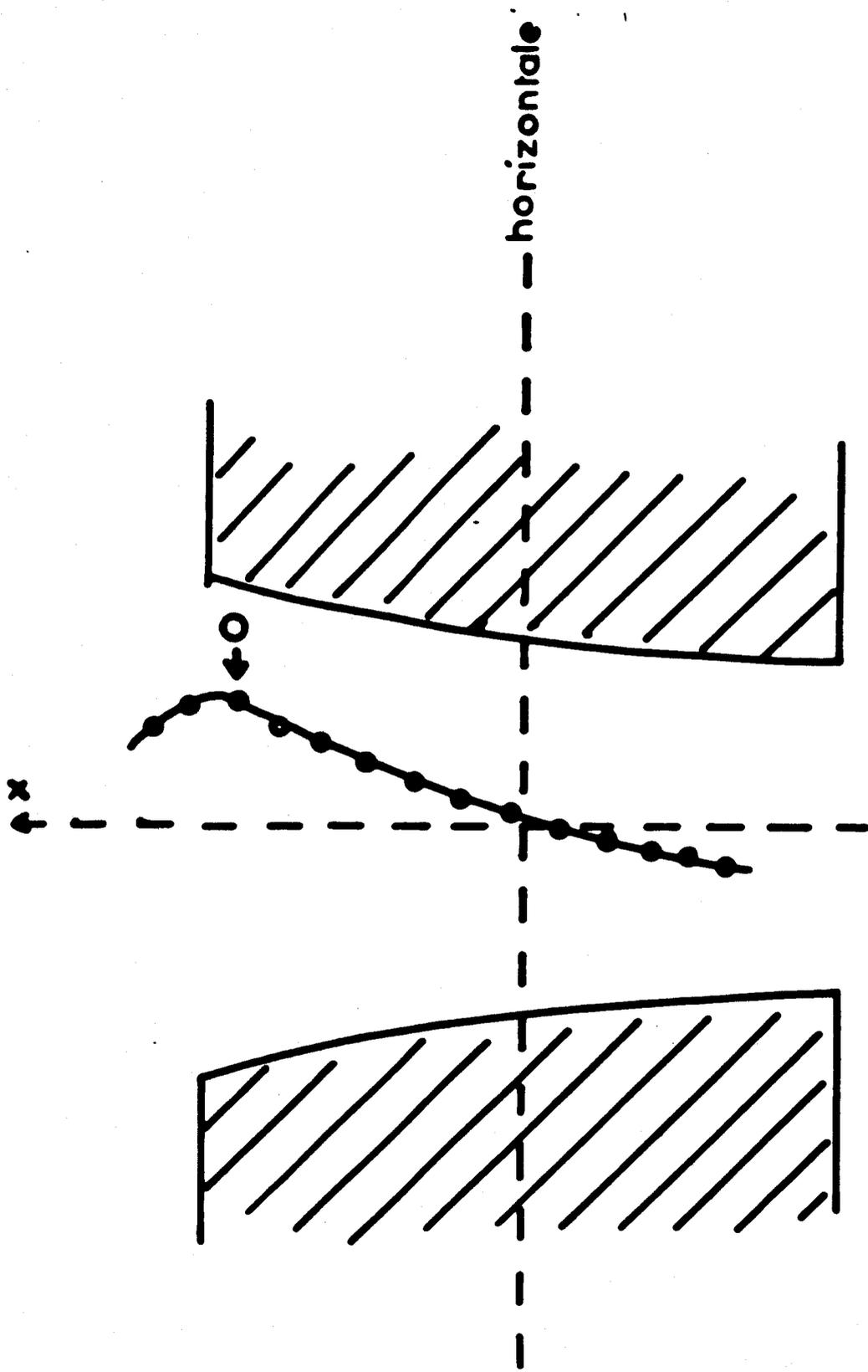


figure 3  $H \frac{\partial H}{\partial x} = f(x)$



Un groupe de pompage, constitué d'une pompe à palettes et d'une pompe à diffusion d'huile, nous permet d'atteindre des vides de l'ordre de  $10^{-5}$  torr.

### 3° - MESURES PRELIMINAIRES -

L'étalonnage de  $H \frac{\partial H}{\partial X}$  est effectué à l'aide du sel de Mohr  $((NH_4)_2\{Fe(SO_4)_2\} + 6 H_2O)$  de susceptibilité.

$$\chi = 95 \cdot 10^{-4} \frac{1}{T+1} \text{ C G S } \quad (19)$$

La figure 4 représente les variations de  $H \frac{\partial H}{\partial X}$  en fonction de l'intensité  $I$  de l'alimentation Sodilec.

Pour accéder au magnétisme du fer, deux données sont nécessaires :

- les dérives dues à l'assymétrie possible de la balance et au magnétisme de l'ensemble fils de suspension-nacelle en verre (fig.5)

- la susceptibilité du support : expérimentalement elle est

$$\chi_{Al_2O_3} = - 3,25 \cdot 10^{-4} \text{ C G S }$$

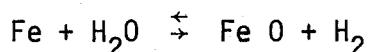
Ces deux mesures ont été faites dans les conditions d'étude du catalyseur, c'est-à-dire sous atmosphère d'hydrogène purifié.

Vu l'intensité des phénomènes magnétiques présentés par nos catalyseurs, il n'est pas nécessaire pour aucun d'eux de faire de correction d'atmosphère ambiante.

### C - TECHNIQUE OPÉRATOIRE -

Aux cours d'essais préliminaires, nous nous sommes aperçus que nos catalyseurs possédaient une très grande facilité d'adsorption d'eau.

Pour éviter une réoxydation du fer suivant l'équilibre :



nous avons amélioré la qualité du vide par élimination de volumes morts, en réduisant au maximum les dimensions du montage mis au point par Telliez.

figure 4  $H \frac{\partial H}{\partial x} = f(l)$

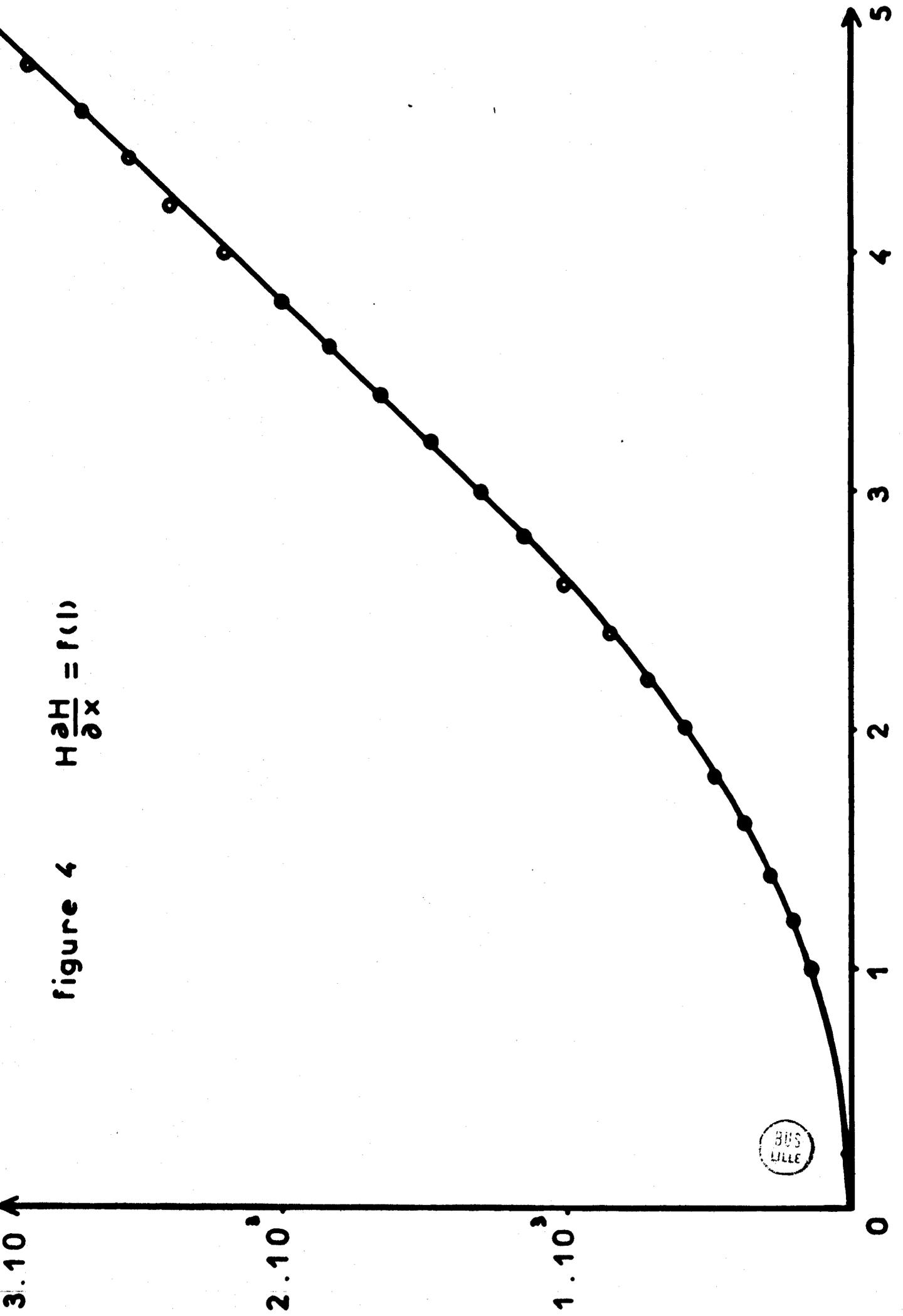
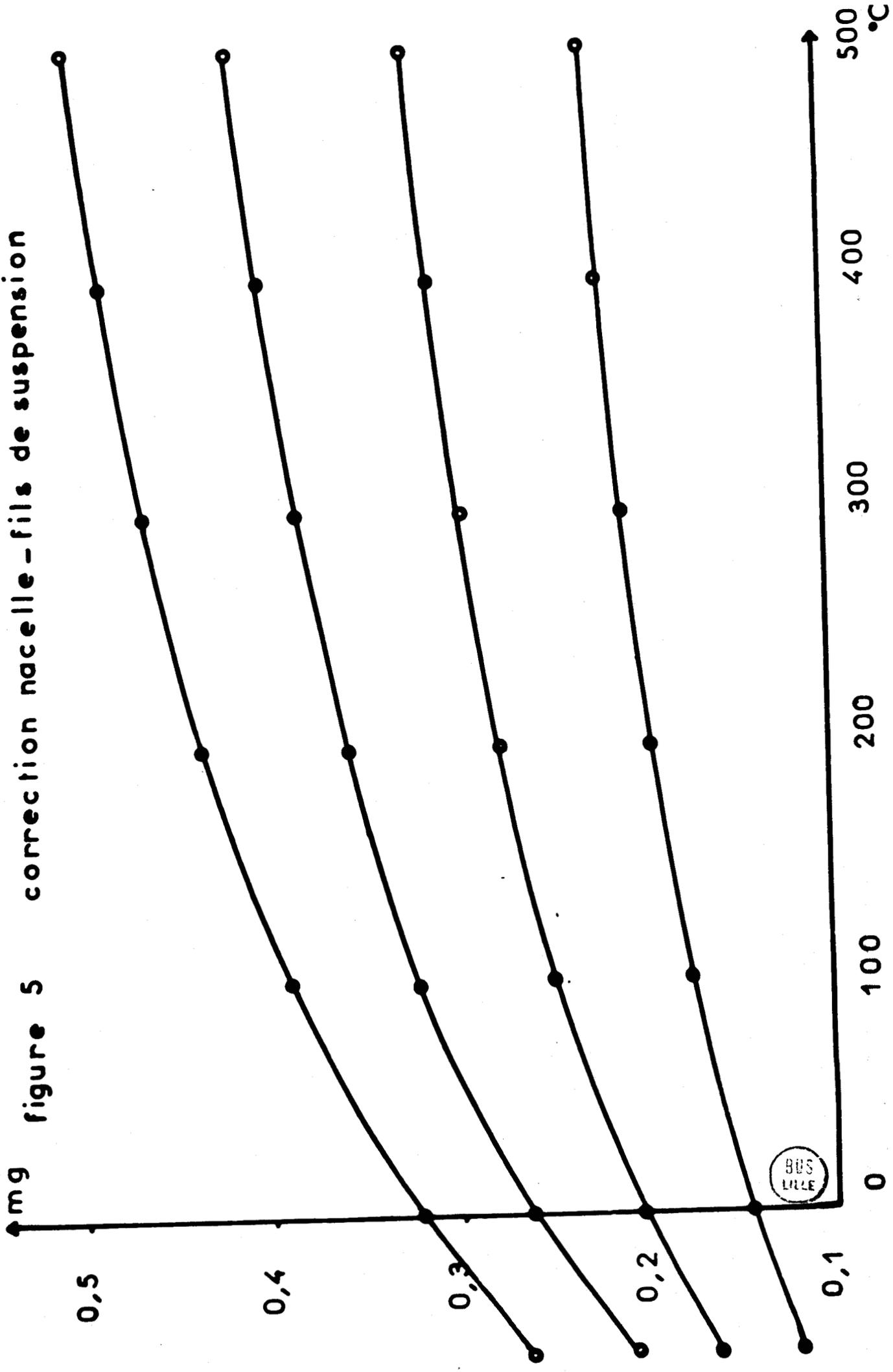


figure 5 correction nacelle - fils de suspension



Nous diminuons également la pression résiduelle de vapeur d'eau par la présence, dans la nacelle de mesure, d'une coupelle contenant de l'anhydride phosphorique.

Avant manipulation, l'échantillon est réduit dans un réacteur pendant douze heures à 600°C sous un courant d'hydrogène purifié par passage dans un "déoxo" suivi d'un piège à carboglace. Après retour à la température ambiante, toujours sous courant gazeux, une prise d'échantillon de 50 mg est placée dans la nacelle.

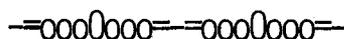
Nous dégazons l'échantillon pendant trois heures sous un vide de  $10^{-5}$  torr, puis nous introduisons à température ambiante, dans la cellule de mesure, un courant d'hydrogène purifié par diffusion dans un Engelhard.

L'échantillon est alors de nouveau réduit à 450°C pendant douze heures.

Trois cycles de mesure (de 450°C à 20°C, de 20°C à 450°C, puis de 450°C à 20°C) nous ont permis de vérifier la bonne reproductibilité de nos résultats et de minimiser l'erreur commise sur le tracé des courbes (calcul de la pente des droites par la méthode des moindres carrés).

Ensuite nous faisons une mesure à - 196°C (bain d'azote liquide), puis une seconde à - 80°C (bain de carboglace-acétone).

## IV - RESULTATS EXPERIMENTAUX



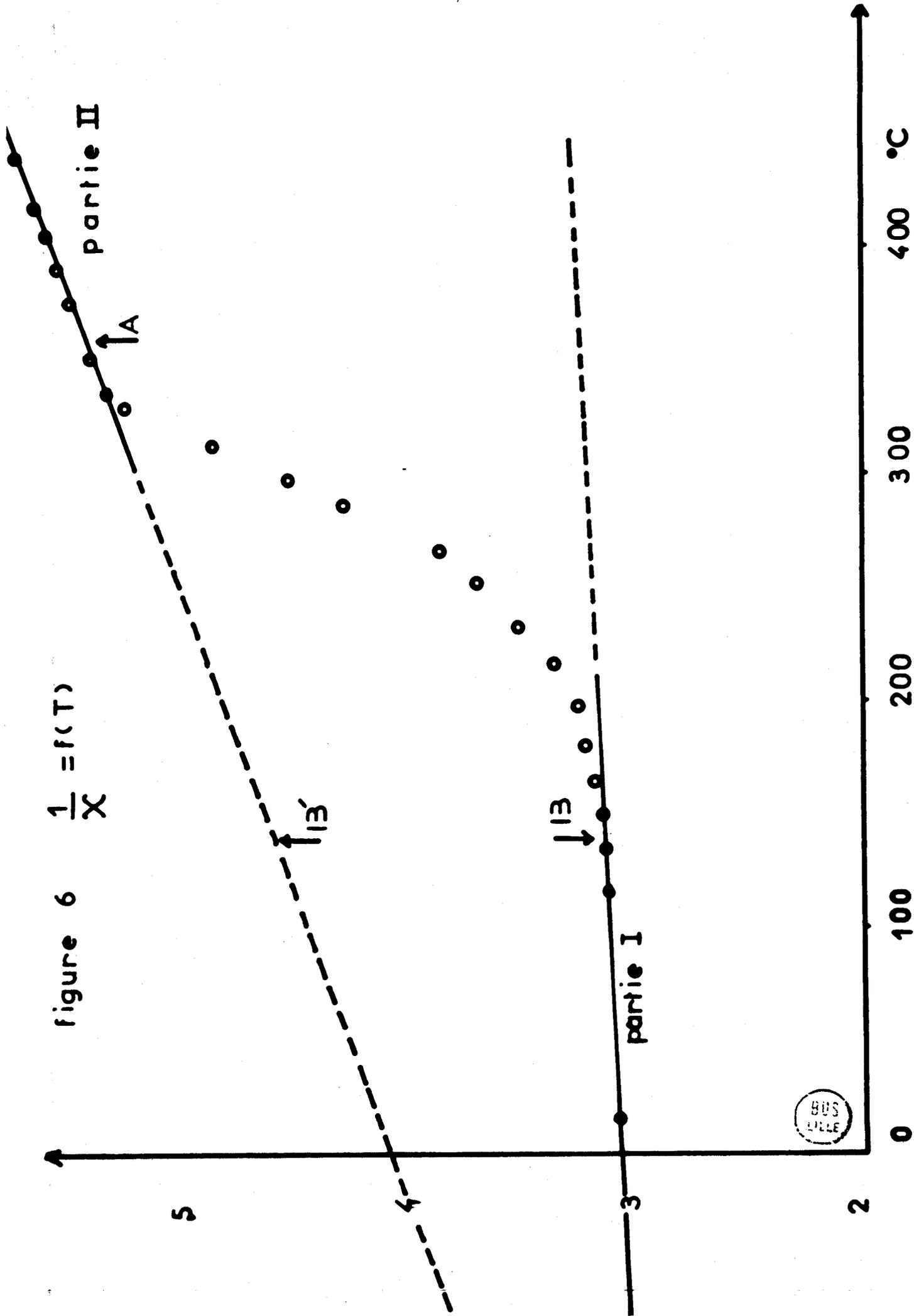
### A - COURBES EXPERIMENTALES -

L'ensemble de nos résultats peut être caractérisé par la courbe expérimentale d'un seul catalyseur. La figure 6 nous montre la variation de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température par l'échantillon 4-300. Tous les échantillons présentent une courbe de même allure, à savoir deux parties linéaires distinctes, la droite I en dessous de 150°C et la droite II au-dessus de 350°C.

Notre technique opératoire comportant des séquences montée ou descente de température nous fournit trois séries de points superposables sur cette courbe. Elle nous permet en plus d'affirmer que la transition de la droite I à la droite II (ou inversement) est entièrement réversible : il n'apparaît aucun phénomène d'hystérésis.

Pour un même échantillon, nous avons effectué plusieurs manipulations; nous avons ainsi vérifié la qualité de nos mesures par une bonne reproductibilité. Les courbes du type figure 6 sont donc des courbes de variation de la susceptibilité d'échantillons correctement réduits. Ce sont des courbes d'équilibre, en effet la

figure 6  $\frac{1}{X} = f(T)$



BUS  
LILLE

valeur de la susceptibilité à une certaine température est indépendante de la température à laquelle le solide se trouvait précédemment.

Les valeurs des inverses des pentes des droites I et II, appelés respectivement  $C_1$  et  $C_2$ , relatives aux échantillons étudiés sont portés dans le tableau II (colonnes 3 et 4).

### B - CHIMISORPTION D'HYDROGÈNE -

Afin de rendre compte de l'allure de ces courbes, nous avons envisagé l'hypothèse d'un phénomène de chimisorption d'hydrogène. La transition entre les droites I et II pouvait aussi être imputable à une migration d'atomes de fer de certains domaines vers des domaines voisins, cependant la parfaite réversibilité de cette transition rend cette hypothèse peu plausible.

Nous considérons donc que, pour des températures inférieures à 150°C, le fer superficiel est totalement recouvert d'hydrogène chimisorbé, par contre au-dessous de 350°C la surface ne retient aucun hydrogène chimisorbé.

Pour confirmer cette hypothèse, nous avons fait une série de séquences hydrogène-vide. Pour tous les échantillons, le passage hydrogène-vide effectué à 360°C (point A de la figure 6) n'amène aucune variation de susceptibilité ; par contre la même séquence à 140°C entraîné une diminution de la susceptibilité, le point représentatif B passe en B' sur le prolongement de la partie linéaire II (fig.6).

Les équilibres sont atteints en moins d'une heure et nous avons vérifié que la perturbation possible due à la présence de vapeur d'eau sous vide était négligeable.

### C - CONCLUSION -

Il apparaît donc que nos échantillons chimisorbent l'hydrogène. Signalée par Grimblot dans son étude, cette chimisorption est difficilement mesurable par gravimétrie ; en effet dans le meilleur des cas offerts par nos catalyseurs (l'échantillon 2.300 présente 0,81% de fer en poids sur la surface), elle serait de 30  $\mu\text{g}$  si deux atomes d'hydrogène sont fixés par un atome de fer superficiel.

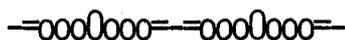
Cette chimisorption n'apparaît qu'à des températures inférieures à 350°C ; le taux de recouvrement de la surface métallique par l'hydrogène atteint son maximum vers 150°C.

TAB LEAU II

| 1           | 2                            | 3                         | 4                         | 5   | 6                     | 7    | 8     |
|-------------|------------------------------|---------------------------|---------------------------|-----|-----------------------|------|-------|
| CATALYSEURS | FER MÉTALLIQUE<br>% EN POIDS | $C_1$<br>$\times 10^{-3}$ | $C_2$<br>$\times 10^{-3}$ | P   | $\frac{\mu_1}{\mu_2}$ | P    | $D_0$ |
| 1.300       | 0,725                        | 2734                      | 336                       | 420 | 2,83                  | 3400 | 1     |
| 1.500       | 0,702                        | 463,5                     | 63,5                      | 82  | 2,7                   | 600  | 0,920 |
| 1.600       | 0,663                        | 190                       | 34,4                      | 47  | 2,35                  | 260  | 0,720 |
| 1.800       | 0,425                        | 51                        | 18,75                     | 43  | 1,70                  | 110  | 0,440 |
| 2.300       | 1,315                        | 2380                      | 526                       | 368 | 2,12                  | 1640 | 0,610 |
| 2.500       | 1,272                        | 1900                      | 450                       | -   | 2,02                  | -    | 0,580 |
| 3.300       | 0,915                        | 1430                      | 415                       | 410 | 1,87                  | 1420 | 0,480 |
| 4.300       | 0,590                        | 1750                      | 236                       | 390 | 2,72                  | 2700 | -     |
| 4.500       | 0,570                        | -                         | -                         | -   | -                     | -    | -     |
| 5.300       | 1,245                        | -                         | -                         | -   | -                     | -    | -     |



## V - DISCUSSION



### A - SUPERPARAMAGNÉTISME DE NOS ÉCHANTILLONS - CONDITIONS D'APPLICATION DE LA LOI DE LANGEVIN -

Afin de pouvoir chiffrer le phénomène d'adsorption d'hydrogène, il est nécessaire de rendre compte de la nature magnétique de nos échantillons et de juger de la validité d'application de la loi de Langevin selon les critères exposés précédemment.

Si nous considérons les parties linéaires I et II de la figure 6, nous avons une bonne vérification de la loi de Curie-Weiss  $\chi = \frac{C}{T - \theta}$ , cependant les valeurs de C sont beaucoup trop fortes pour être interprétées comme provenant d'un comportement paramagnétique normal. Sachant qu'aucun des échantillons étudiés ne présentent de phénomènes d'hystérésis, nous pouvons formuler l'hypothèse du superparamagnétisme.

Nous avons que l'application de la loi de Langevin est liée à la vérification de trois conditions énoncées précédemment. Nous pouvons montrer à posteriori que les grains sont des monodomains, c'est-à-dire que le nombre d'atomes consti-

tutifs de chaque grain est inférieur au nombre  $a$  fixé par Kittel (8). Nous savons que si les grains ne sont pas magnétiquement isotropes, il est nécessaire de se trouver à l'équilibre thermodynamique, ce qui est le cas en champ magnétique externe continu.

Les interactions entre grains doivent être faibles. Un calcul grossier nous permet de donner l'ordre de grandeur de la distance minimale entre monodomains.

Un gramme de catalyseur d'aire spécifique  $104 \text{ m}^2/\text{g}$  possède, dans le meilleur des cas de dispersion et d'étendue des monodomains, des monodomains de surface correspondant à  $8 \cdot 10^{-3} \text{ g}$  de fer. Il y a donc, dans un gramme de catalyseur,  $10^{14}$  domaines si nous considérons des domaines de 1000 atomes (nous verrons que le nombre réel est supérieur à 1000). La distance moyenne minimale entre monodomaine est donc de  $10^4 \text{ \AA}$  (de l'ordre de  $10^3$  à  $10^4$  fois la distance d'interaction). Il faudrait donc, pour que les interactions ne soient négligeables, diviser l'aire spécifique par  $10^6$ , c'est-à-dire que le support ne soit quasiment formé que de "fjords".

Nous avons vérifié que nos échantillons présentaient le caractère de superparamagnétique. Les conditions d'application de la loi de Langevin étant satisfaite, il nous est alors possible, de l'ensemble des courbes du type figure 6, de déduire la répartition des atomes de fer sur le support et de faire une étude qualitative de la chimisorption d'hydrogène.

## B - HYPOTHÈSE CLASSIQUE : LE MOMENT DU FER EST $\mu_F = 2,22 \mu_B$ -

### 1° - CALCUL DU NOMBRE MOYEN D'ATOMES PAR MONODOMAINE -

Nous avons vu précédemment que l'application de la loi de Langevin nous permet de calculer le nombre  $P$  d'atomes par monodomains ; pour cela nous considérons que chaque atome de fer, en l'absence de chimisorption d'hydrogène, apporte la même contribution  $\mu_F$  au moment global du monodomaine  $\mu_2 = P\mu_F$ .

En prenant la valeur donnée par la littérature  $\mu_F = 2,22 \mu_B$ , nous obtenons les résultats posés dans la colonne 5 du tableau II. Ces valeurs, nettement inférieures à la valeur limite  $a$ , montrent que la première condition à l'application de la loi de Langevin est bien remplie. Nous formulons cependant des réserves quant à la vérification de cette condition, car l'étude de la variation de moment au cours de la chimisorption d'hydrogène va soulever le problème de la valeur réelle de  $\mu_F$ .

2° - ETUDE QUANTITATIVE DE LA CHIMISORPTION D'HYDROGENE -

L'hydrogène s'adsorbe sur nos échantillons à des températures inférieures à 350°C. Ce phénomène est parfaitement réversible, par conséquent il n'y a pas de raison de penser que la chimisorption d'hydrogène modifie la répartition des atomes sur le support. Par suite, nous pouvons admettre que le nombre moyen de domaines reste inchangé ; le rapport des moments moyens par monodomaines après et avant chimisorption est donc :

$$\frac{\mu_1}{\mu_2} = \sqrt{\frac{C_1}{C_2}} \quad (\text{valeurs portées colonne 6, tableau II})$$

où  $C_1$  et  $C_2$  sont les valeurs de la pente  $C$  dans l'équation  $\chi = \frac{C}{T - \theta}$  relatives aux droites I et II.

Pour chaque atome de fer superficiel en interaction avec l'hydrogène, la contribution au moment magnétique du monodomaine passe de  $\mu_F$  à  $\mu'_F$ , la contribution des atomes inaccessibles à l'hydrogène restant inchangée.

Si  $p_S$  désigne le nombre d'atomes de fer superficiel, nous avons les relations suivantes :

$$\mu_2 = p\mu_F$$

$$\mu_1 = p\mu_F + p_S(\mu'_F - \mu_F)$$

et finalement

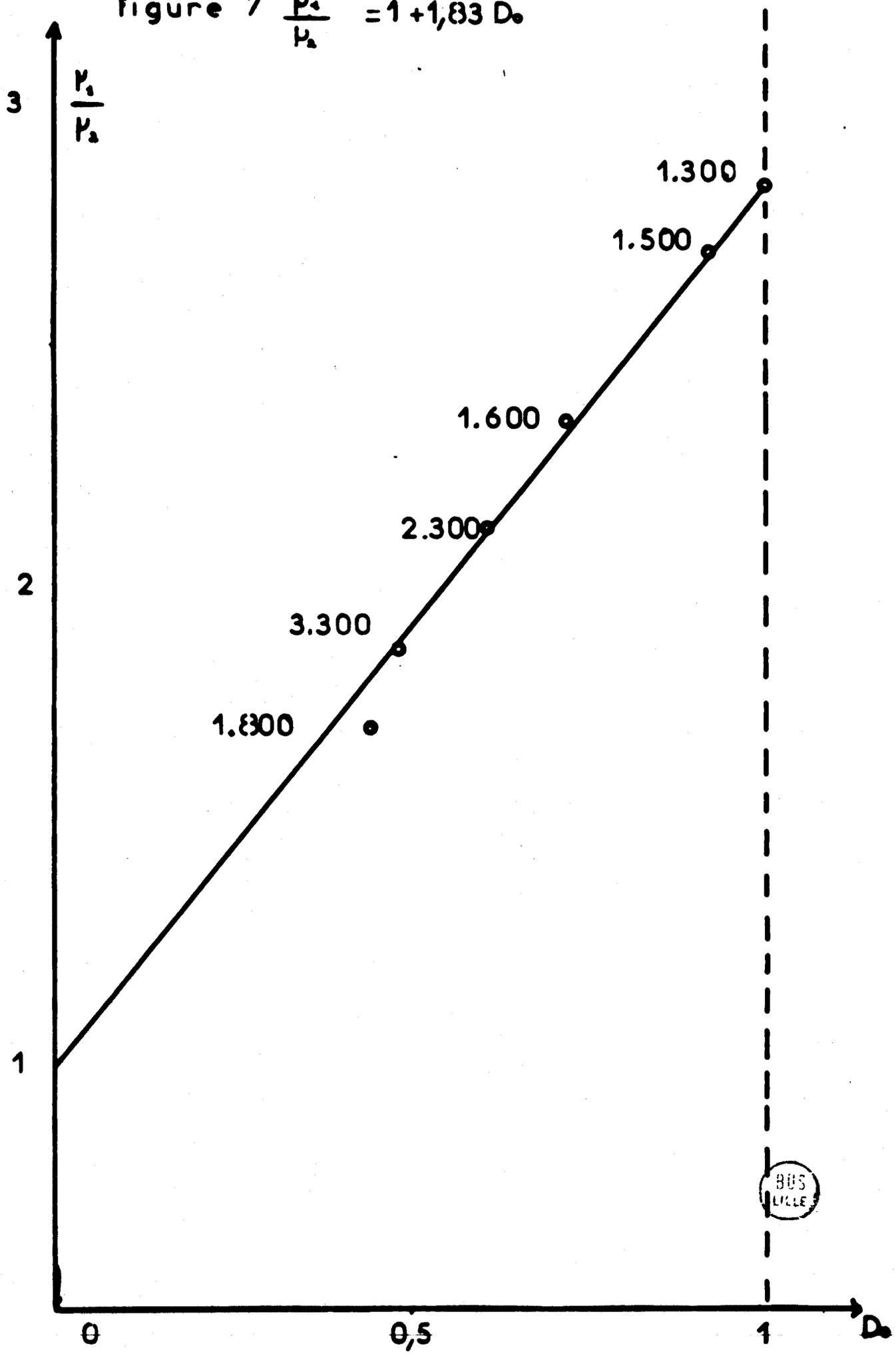
$$\frac{\mu_1}{\mu_2} = 1 + \frac{p_S}{p} \frac{\mu'_F - \mu_F}{\mu_F}$$

Appelons dispersion  $D$ , la fraction d'atomes de fer superficiels de l'échantillon  $D = \frac{p_S}{p}$ .

Dans un précédent travail (16), Grimblot a déterminé gravimétriquement par chimisorption d'oxygène à 20°C la dispersion  $D_0$ . La figure 7 montre la bonne vérification de la relation

$$\frac{\mu_1}{\mu_2} = 1 + \alpha D_0$$

figure 7  $\frac{P_1}{P_2} = 1 + 1,83 D_0$



De cette courbe, nous pouvons conclure qu'il y a proportionnalité entre le nombre d'atomes de fer chimisorbant l'oxygène et le nombre d'atomes influencés par la chimisorption d'hydrogène.

Dans une étude récente, Imelik et Coll (21) ont montré l'influence d'un facteur de taille pour ces deux chimisorptions sur des catalyseurs supportés  $Ni/SiO_2$ . Pour de tels échantillons, l'hydrogène se répartit d'une manière homogène sur tous les grains, par contre il y a fixation préférentielle de l'oxygène sur les petits grains.

L'absence d'effet de taille pour nos catalyseurs peut être expliquée par une des trois hypothèses suivantes :

- Tous les grains ont la même taille. Cette hypothèse n'est pas valable dans notre cas car les tailles moyennes des grains peuvent se trouver dans un rapport 10.

- La distribution de taille des grains est la même pour tous les échantillons (ce qui ferait apparaître le même facteur de proportionnalité entre les chimisorptions d'oxygène et d'hydrogène pour tous les catalyseurs). Vu la complexité des paramètres intervenant dans la préparation des échantillons ce fait est peu probable.

- L'hydrogène et l'oxygène s'adsorbent d'une façon homogène sur tous les grains quelles que soient leurs tailles.

Nous admettons donc que  $D = D_0$  ce qui implique :

$$\alpha = \frac{\mu'_F - \mu_F}{\mu_F} = 1,83$$

Cette étude nous permet donc de confirmer l'interprétation des mesures gravimétriques de la chimisorption d'oxygène proposée par Grimblot lors de son étude sur la préparation de ces échantillons (16). Elle nous permet en outre de dire que l'influence de la taille des grains d'échantillons superparamagnétiques de fer sur alumine est nulle pour les chimisorptions d'oxygène et d'hydrogène.

Cependant il faut noter que nous ne sommes en droit de conclure à une correspondance linéaire entre  $\frac{\mu_1}{\mu_2}$  et  $D_0$ .

3° - VARIATION DU MOMENT MAGNETIQUE DE L'ATOME DE FER CHIMISORBANT DE  
L'HYDROGENE -

Le paragraphe précédent nous a conduit à la relation

$$\alpha = \frac{\mu'_F - \mu_F}{\mu_F} = 1,83$$

La littérature nous donne, pour l'atome de fer, un moment magnétique  $\mu_F$  égal à  $2,22 \mu_B$ . Il nous est donc possible de calculer la variation de moment magnétique pour un atome de fer perturbé par l'hydrogène chimisorbé.

$$\mu'_F - \mu_F = 4,06 \mu_B$$

Dans un récent travail (22), Martin et Coll montrent que la chimisorption d'une molécule d'hydrogène sur un échantillon de fer divisé provoque une augmentation de moment magnétique de  $3,7 \pm 0,4 \mu_B$ . Bien que la structure des solides soit très différente (il s'agit, pour Martin, de fer divisé tandis que notre étude concerne du fer supporté), si nous considérons que le comportement du fer est le même dans les deux cas, il faut une molécule d'hydrogène pour produire sur un atome de fer la variation de moment  $\mu'_F - \mu_F$ .

La chimisorption de l'hydrogène sur du fer étant dissociative selon Chornet et Caughlin (23), il y aurait donc chimisorption de deux atomes d'hydrogène par atome de fer.

Cette hypothèse est plausible, en effet sur les faces 011 et 111 du fer il existe deux sites par atomes de fer pour lesquels l'adsorbat est au contact de trois atomes de fer.

Cependant l'adsorption d'hydrogène sur du fer, avec transfert d'électrons de la bande d vers l'adsorbat (ou inversement), conduit à une variation de moment comprise entre  $-2 \mu_B$  (formation de  $H^-$ ) et  $+2 \mu_B$  (formation de  $H^+$ ). Cette variation possible ne rend évidemment pas compte des résultats expérimentaux de Martin et des nôtres.

En réalité la valeur déduite de nos résultats expérimentaux est la variation relative de moment magnétique lors de la chimisorption d'hydrogène, c'est-à-dire le coefficient  $\alpha = 1,83$ . La valeur  $4,06 \mu_B$  de l'augmentation de moment n'est calculée à partir de  $\alpha$ , qu'en postulant l'égalité  $\mu_F = 2,22 \mu_B$  ; cette donnée de la littérature, déduite d'études concernant le fer à l'état massif, peut ne pas être valable dans le cas d'échantillons de fer très fortement divisé.

Pour rendre compte de la variation ( $\mu'_F = \mu_F = 1,83 \mu_F$ ) de moment magnétique de l'atome de fer lors de la chimisorption d'hydrogène, il nous faut donc :

- soit expliquer comment une perturbation apportée par les deux électrons d'un atome d'hydrogène peut augmenter le moment magnétique de l'atome de fer de la valeur  $2,22 \mu_B$  à la valeur  $6,28 \mu_B$ .

- soit faire l'hypothèse que le moment de l'atome de fer soit suffisamment inférieur à  $2,22 \mu_B$  pour que l'augmentation de moment reste dans des normes facilement explicables.

Martin et Coll (22) envisagent, en l'absence d'hydrogène, l'existence d'atomes non couplés magnétiquement; ceux-ci se recouplent par chimisorption d'hydrogène. Cependant, dans notre cas, le ferromagnétisme bidimensionnel est possible, en effet nous avons des domaines ferromagnétiques pour une monocouche de fer en l'absence d'hydrogène et la démagnétisation superficielle est à exclure.

### C - VALEUR DU MOMENT MAGNÉTIQUE DE L'ATOME DE FER -

L'étude des propriétés magnétiques des couches minces ferromagnétiques nous fournit quelques données relatives à la valeur du moment magnétiques à associer à un atome métallique.

L'intérêt de cette étude est double :

- d'un point de vue fondamental sur la possibilité du ferromagnétisme bidimensionnel (24)

- d'un point de vue technologique pour l'utilisation de films minces comme "mémoires" d'ordinateur (25).

Si toutes les publications relatives aux propriétés des films minces ferromagnétiques ne permettent pas encore la formulation d'une théorie complète et unique, elles montrent toutes cependant une variation de l'aimantation à l'intérieur des films en fonction de l'épaisseur de ces films.

Mayer et Stunckel (26,27) ont montré une diminution de l'aimantation des films de fer pour des épaisseurs inférieures à 50 Å. Selon la théorie de Valenta (28), l'aimantation spontanée des films de fer est constante et égale à celle du métal massif tant que l'épaisseur est supérieure à une dizaine de couches atomiques (soit environ 20 Å), pour des épaisseurs inférieures elle décroît. Cette théorie fut corroborée qualitativement par Neugebauer (29).

Dans un modèle simple, Wigen et Coll (30) supposent que l'aimantation n'est pas uniforme dans le volume du film, mais diminue lorsque l'on s'éloigne du centre vers la surface ; une fixation des spins de surface résultant de l'existence d'une zone de faible aimantation au voisinage de la surface.

Avec une loi de décroissance parabolique, Portis (31) a pu obtenir un bon accord avec l'expérience. Cette même loi permit à Wigen et Coll (32) d'interpréter de façon satisfaisante les résultats expérimentaux de Phillips et Risenberg (33).

Avec une loi différente, chute brusque de l'aimantation au voisinage de la surface, Scarle et Morrish (34) rendent compte de leurs résultats expérimentaux.

Qualitativement, les spins de surface ne sont pas soumis aux mêmes forces d'échanges que les spins de l'intérieur du film, ce qui implique que ces spins de surface ne soient pas complètement alignés avec le moment magnétique global du film. Par le jeu des interactions cet effet de surface se propage avec amortissement vers l'intérieur du film.

Quantitativement, aucune théorie ne peut rendre compte de cette variation d'aimantation pour tous les résultats expérimentaux. Les essais de résolution théorique du problème laissent aux différents auteurs un libre choix de la loi de variation de l'aimantation pour rendre compte des résultats expérimentaux.

En ce qui concerne nos échantillons, nous pouvons conclure que la variation relative des moments magnétiques du fer rend compte de deux phénomènes :

- il s'agit tout d'abord d'une variation de moment magnétique par atome de fer superficiel due à l'adsorption de l'hydrogène

- et également d'une variation du moment global du monodomaine due au "recouplement des spins de surface".

Pour obtenir cette formulation, nous avons transposé les résultats obtenus sur des films minces ferromagnétiques au cas de métaux supportés. Les travaux de Martin, qui ont fait l'objet de sa thèse (13), nous permettent d'accréditer cette façon d'opérer. La figure 8 représente l'aimantation à saturation de catalyseurs Ni/SiO<sub>2</sub> en fonction de la "surface de nickel" (quantité proportionnelle à la dispersion). Cette courbe nous montre que l'aimantation à saturation est une fonction décroissante de la dispersion.

#### D - LE MOMENT MAGNÉTIQUE DE L'ATOME DE FER EST FONCTION DE LA GÉOMÉTRIE DU MONODOMAINE -

##### 1° - VARIATION DE L'AIMANTATION -

Si, dans une première approximation, nous faisons l'hypothèse que la chimisorption d'hydrogène sur nos catalyseurs fait passer le moment de l'atome de fer superficiel de

$$\mu_2 \text{ à } \mu_1 = 2,22 \mu_B + \Delta\mu$$

(c'est-à-dire, si nous admettons que, outre la contribution  $\Delta\mu$  à l'aimantation, cette chimisorption intervient en recouplant totalement les spins du monodomaine), nous obtenons l'égalité suivante :

$$\frac{2,22 \mu_B + D_0 \Delta\mu}{\mu_2} = 1 + 1,83 D_0$$

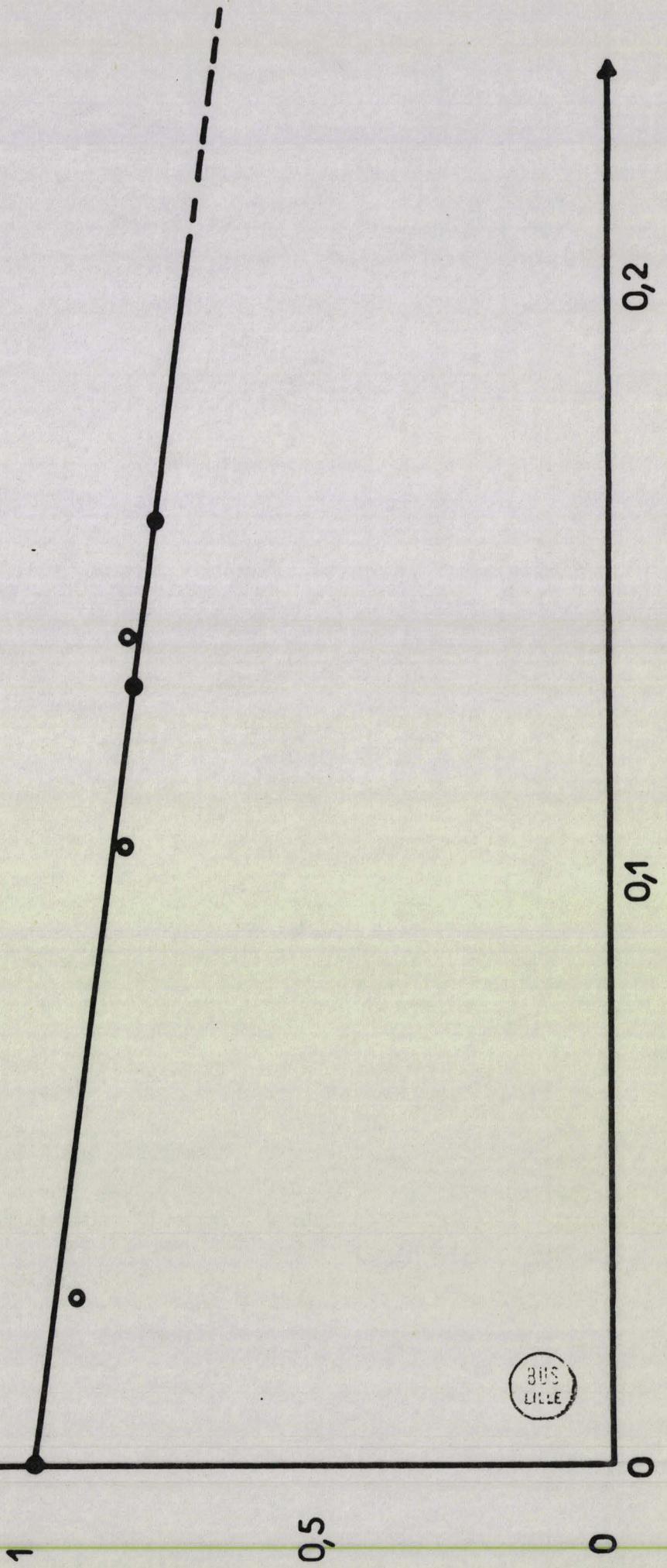
Afin de donner une forme quantitative à nos résultats, nous allons poursuivre cette étude en postulant que  $\Delta\mu = 0$ . Les courbes que nous serons amenés à tracer comprendront le cas  $\Delta\mu = 0$  et les deux cas limites  $\Delta\mu = + 2 \mu_B$  et  $\Delta\mu = - 2 \mu_B$ .

Avec le choix  $\Delta\mu = 0$  l'équation précédente se simplifie et nous obtenons l'équation :

$$\mu_2 = \frac{2,22 \mu_B}{1 + 1,83 D_0}$$

figure 83

$\frac{\sigma'_s}{\sigma_s}$  à 298°K = f(dispersion)  
pour système Ni/SiO<sub>2</sub>  
d'après MARTIN



Cette équation, avec les conditions choisies, est une approximation de la relation :

$$f(D) = \frac{g(D) + D_0 \Delta\mu}{1 + 1,83 D_0}$$

Les courbes de la figure 9 représentent donc la variation de  $\mu_2$ , moment magnétique réel moyen à associer à tous les atomes du domaine, en fonction de la dispersion de ce domaine.

Nous pouvons, à partir de ces courbes, calculer le moment magnétique moyen à associer à chaque atome en fonction du nombre de couches atomiques du domaine. En effet considérons un domaine constitué de  $m$  couches atomiques, la dispersion de ce domaine sera :

$$D_0 = \frac{1}{m}$$

donc

$$\mu'_2 = \frac{2,22 m}{m + 1,83} \mu_B \quad (\text{fig.10})$$

Par une méthode itérative nous en déduisons le moment moyen réel à associer à l'atome de fer en fonction du numéro de la couche atomique dans laquelle se trouve cet atome (la numérotation des couches va de la surface vers l'intérieur du domaine)

$$\mu_2(m') = m' \left[ \frac{m'}{m' + 1,83} - (m' - 1) \frac{(m' - 1)}{(m' - 1) + 1,83} \right] 2,22 \mu_B$$

Ces courbes représentées sur la figure 11, nous montrent une bonne corrélation avec les lois testées pour rendre compte de la variation de l'aimantation en fonction de l'épaisseur des films minces ferromagnétiques.

La bonne cohérence entre la loi de variation de l'aimantation que nous déduisons de nos résultats et les mêmes courbes relatives aux études menées sur les films minces ferromagnétiques, nous permet de conclure à une très forte probabilité du phénomène exposé. Nous pouvons être assurés que la rupture de l'hamiltonien au niveau de la surface implique une variation de l'aimantation et que cette aimantation est fonction de l'épaisseur des domaines.

$$N_2 = \frac{z, z z p_0 + z \Delta p_0}{1 + 1,83 D_0}$$

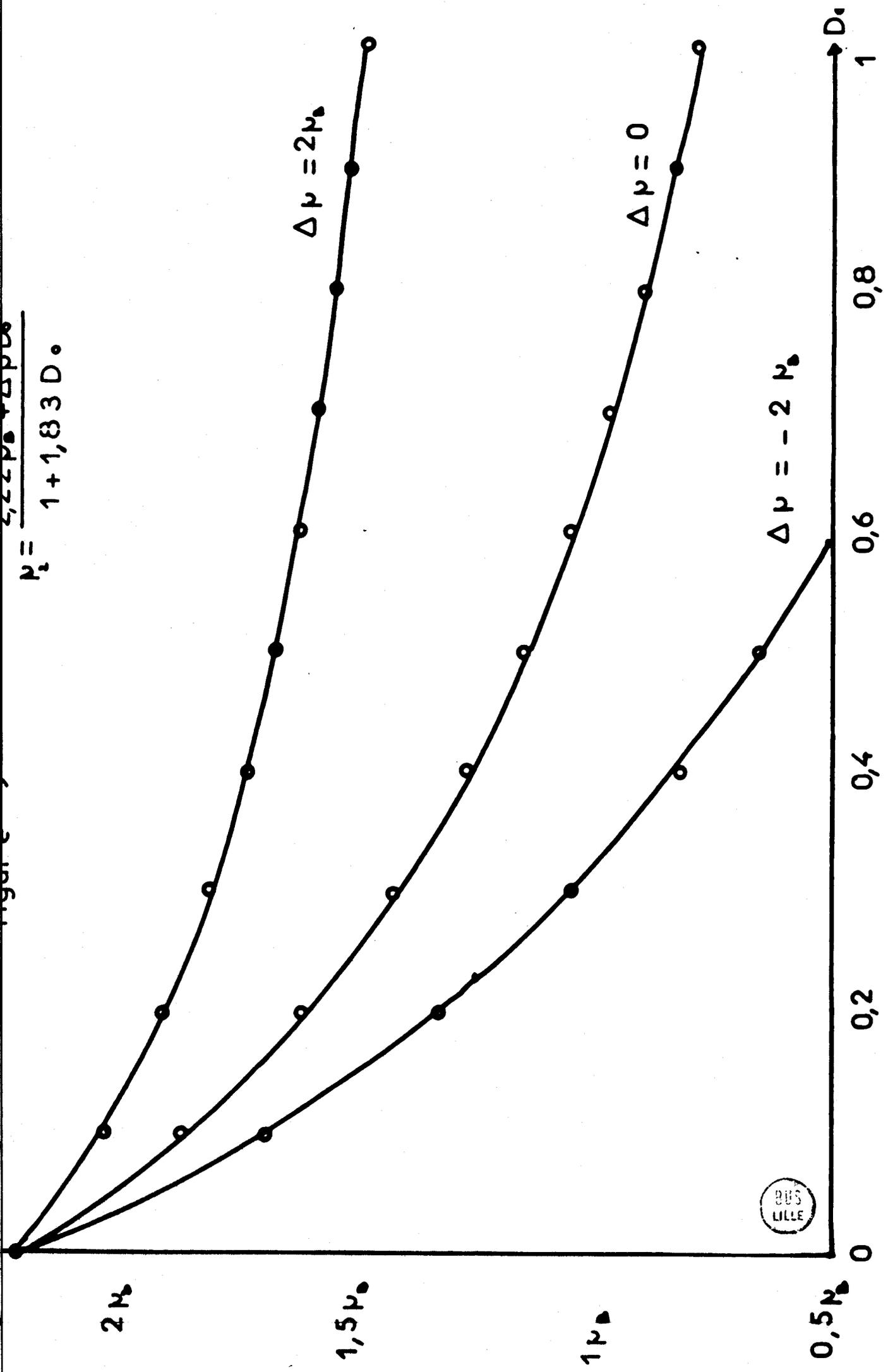


Figure 10  $\nu' = f(m)$

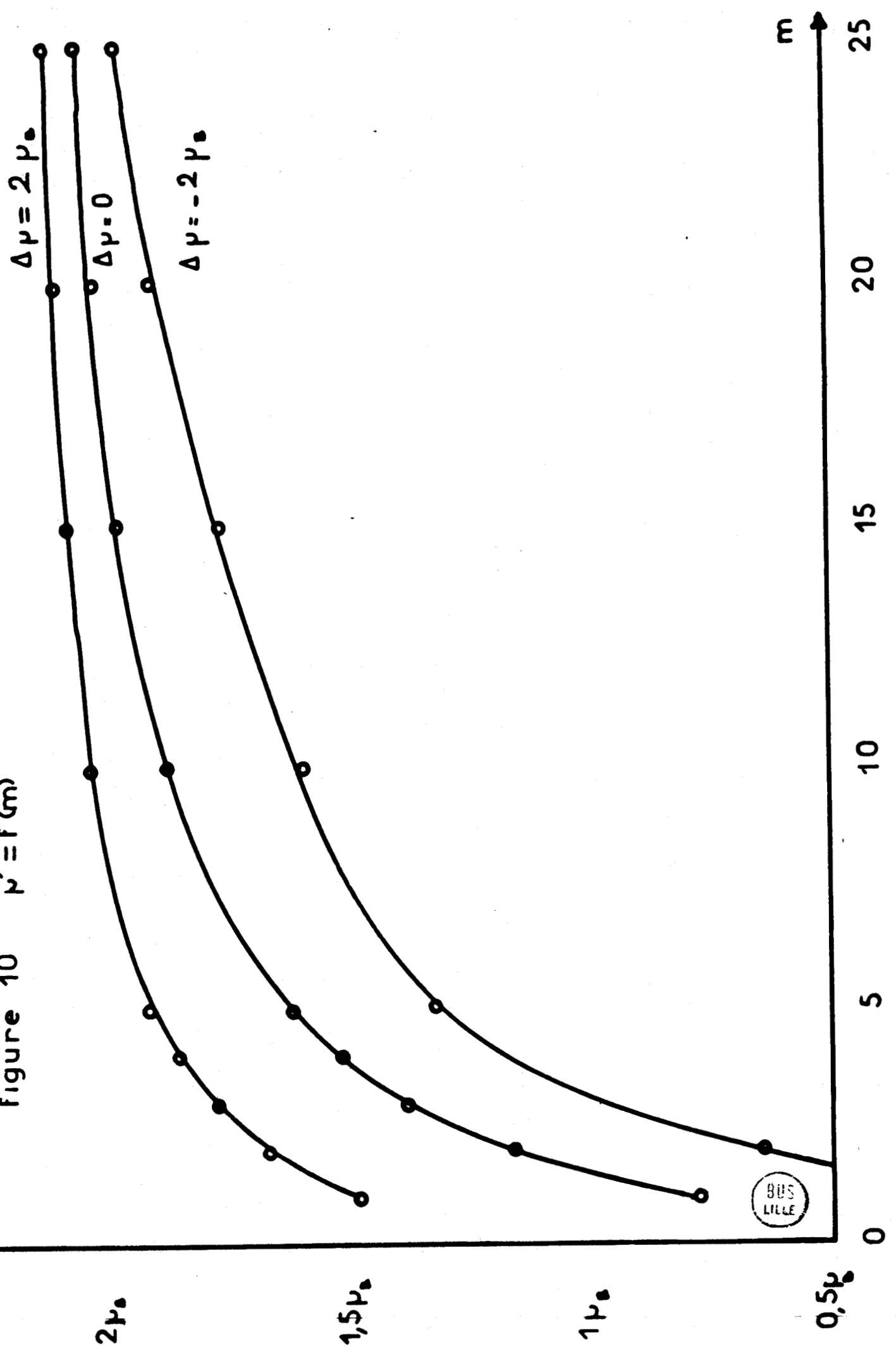
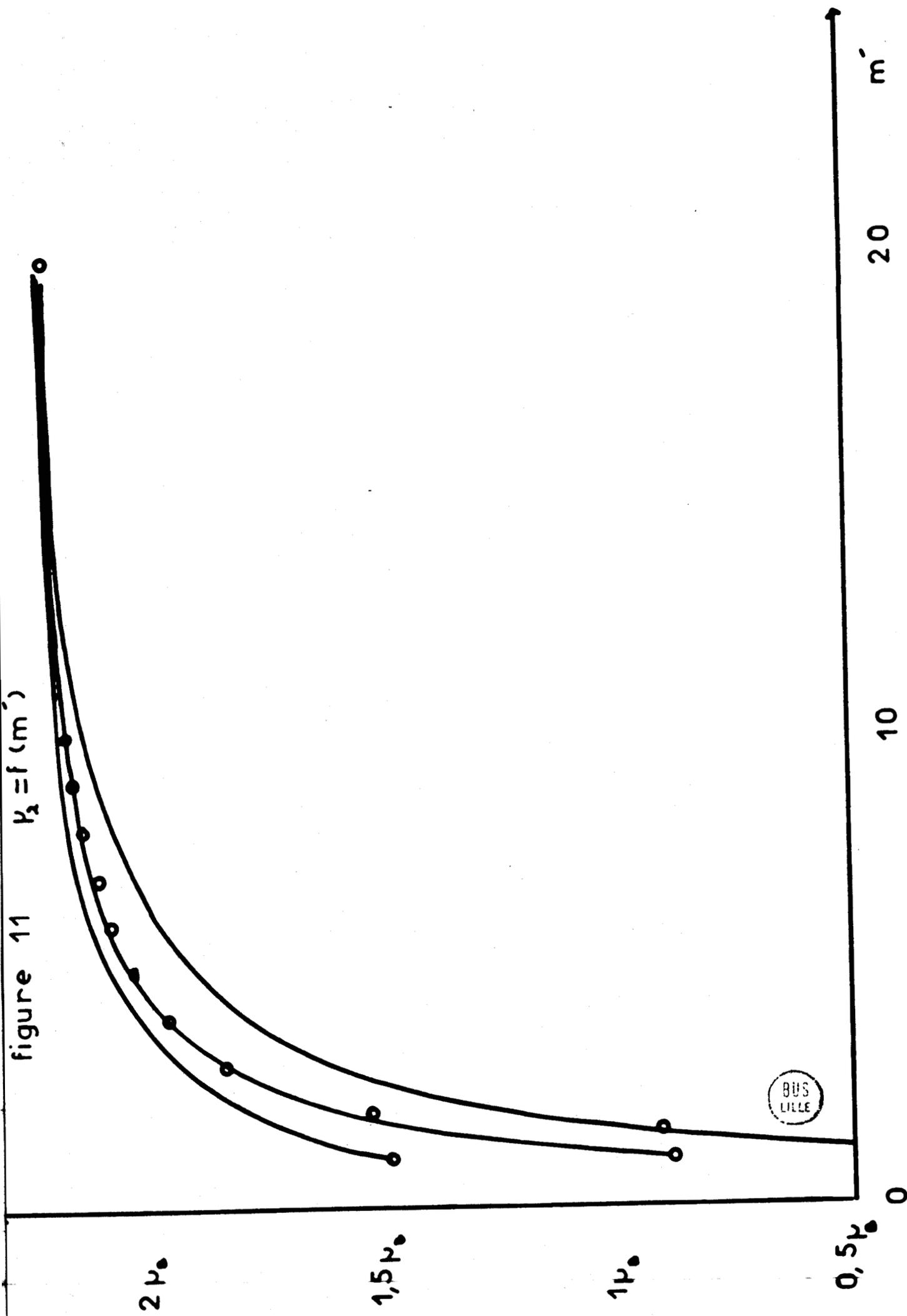


figure 11  $k_2 = f(m')$



Il est nécessaire, pour conclure au sujet de la loi de variation de l'aimantation, de repenser le problème. En effet, il nous faut accéder à la connaissance de  $\Delta\mu$  au moyen d'une autre technique. En outre, il faut également statuer sur la validité de l'hypothèse du recouplement à  $2,22 \mu_B$  des atomes de fer du monodomaine.

## 2° - NOMBRE REEL D'ATOMES PAR MONODOMAINE -

Compte tenu des hypothèses nouvelles sur le moment magnétique de l'atome de fer, nous devons revoir le calcul du nombre moyen d'atomes par monodomaine. En appliquant le calcul précédent (§II, D 3°) non plus à la partie II de la figure 6 mais à la partie I, et dans l'hypothèse considérée précédemment, à savoir  $\Delta\mu = 0$  et un moment de  $2,22 \mu_B$  par atome de fer, nous obtenons les résultats groupés dans le tableau II (colonne 7).

La valeur maximale de  $p$  étant de 3300 atomes, les conclusions restent les mêmes ;  $p \ll a$  implique que les grains soient des monodomains, d'où une justification a posteriori de la première condition d'application de la loi de Langevin.

## 3° - INFLUENCE DES PARAMETRES DE PREPARATION -

Sur la figure 12 nous avons porté les variations du nombre d'atomes par monodomaine en fonction de la dispersion (dans une échelle logarithmique). Cette courbe se divise en deux parties qui nous permettent de juger de l'influence de deux facteurs de préparation, à savoir le pH d'imprégnation et la température de calcination.

### a) Influence du pH d'imprégnation :

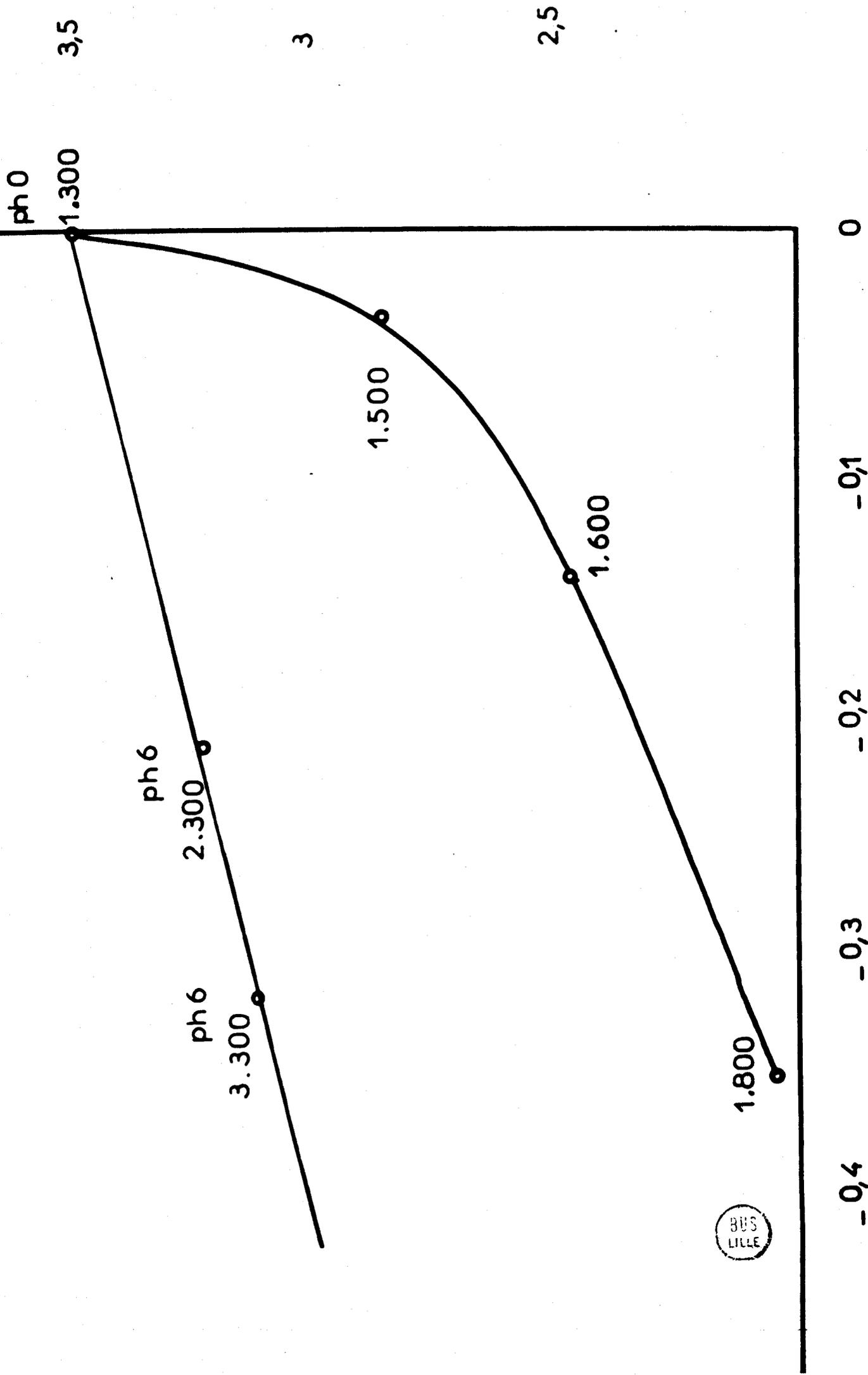
La meilleure dispersion est obtenue pour une imprégnation à pH 0 suivie d'une calcination à température modérée ( $300^\circ\text{C}$ ). Nous avons alors une monocouche d'atomes de fer divisé en fragment de 3300 atomes (ou de 420 atomes dans l'hypothèse classique de  $\mu_F = 2,22 \mu_B$ ).

A pH plus élevé nous obtenons une dispersion beaucoup moins bonne ; ceci est dû au fait que la solution d'imprégnation contient des agrégats d'atomes de fer précurseurs de la précipitation d'hydroxyde.

### b) Influence de la température de calcination :

Sur la seconde courbe de la figure 12, nous voyons que l'action de la température de calcination est double. Lorsque la température de calcination s'élève, nous notons une fragmentation de la monocouche et un épaissement de celle-ci.

figure 12  $\log(p) = f(\log D_0)$



### E - INTERACTIONS ET TEMPÉRATURE DE CURIE -

Pour chaque échantillon étudié, nous pouvons déterminer deux températures de Curie dans le cadre de nos manipulations, l'une  $\theta_1$  déterminée pour le catalyseur en l'absence de chimisorption, l'autre  $\theta_2$  relative au catalyseur ayant sa surface métallique en totalité couverte d'hydrogène chimisorbé.

Nous savons que les températures de Curie rendent compte des interactions entre les monodomains, en considérant des interactions du type dipolaire nous avons  $\theta$  proportionnel à  $\frac{(p_\mu)^2}{d^3}$ .

Le facteur  $(p_\mu)$  intervient à la puissance deux. La courbe a de la figure 13 nous permet de vérifier l'influence de ce facteur. En effet nous voyons une bonne vérification de la relation :

$$\left(\frac{\theta_2}{\theta_1}\right)^{1/2} = \frac{\mu_2}{\mu_1}$$

Nous avons porté l'écart à cette loi sur le schéma b de la figure 13 sous la forme :

$$\frac{\left(\frac{\theta_2}{\theta_1}\right)^{1/2}}{\left(\frac{\mu_2}{\mu_1}\right)} = 1 + \epsilon$$

Il ne nous est malheureusement pas possible de déterminer d'une façon stricte le coefficient  $d^{-3}$ . En effet, posons :

$\theta \approx (p_\mu)^2 d^{-m}$  et considérons une répartition géométrique des monodomains dans le plan de surface de l'alumine, nous obtenons la relation :

$$d \approx N^{-1/2}$$

dans laquelle  $d$  est la distance entre deux monodomains proches voisins et  $N$  le nombre de monodomains par unité de surface.

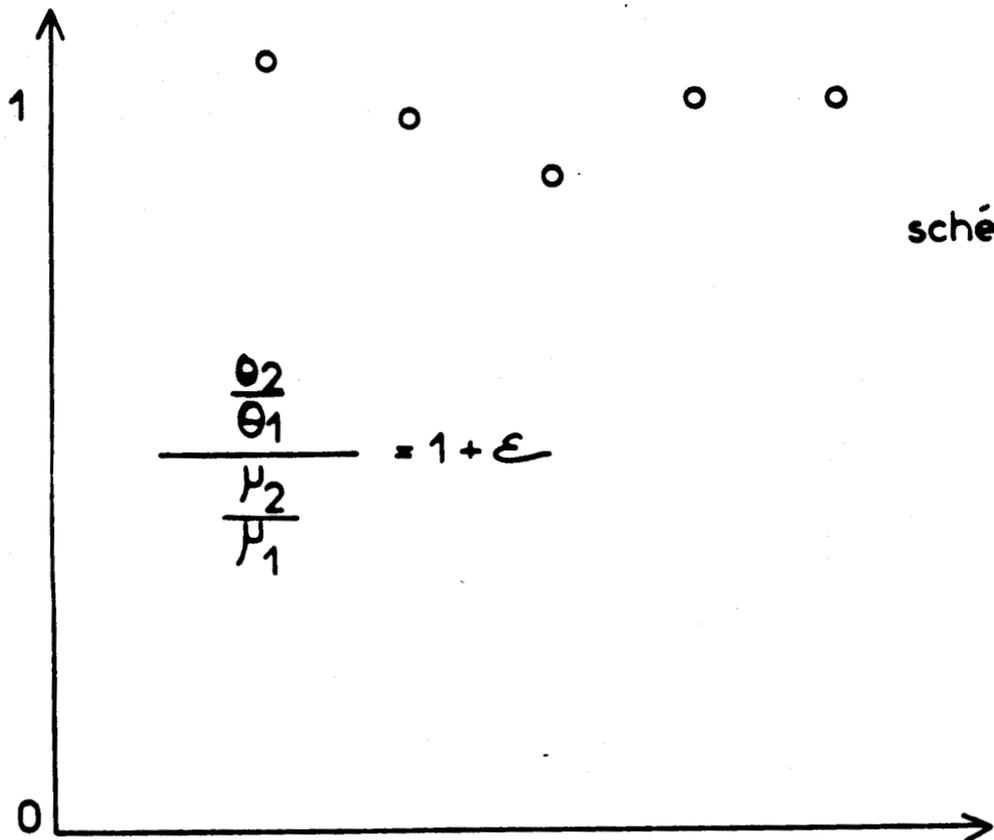
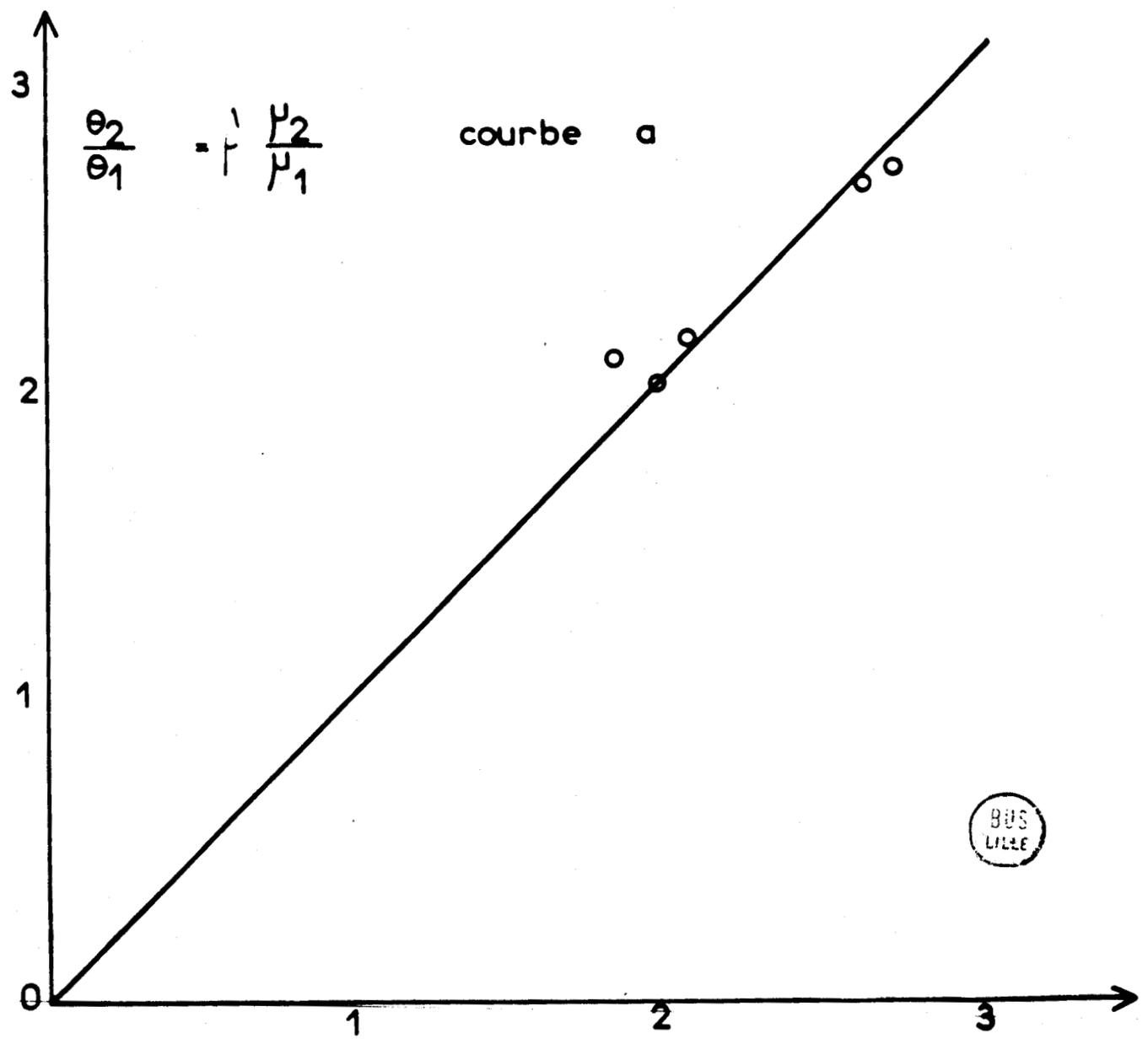


fig 13



Compte tenu des relations établies précédemment, à savoir :

$$p \approx \frac{C}{x \mu^2} \quad \text{et} \quad N \approx \frac{x^2 \mu^2}{C}$$

nous aboutissons à l'équation de proportionnalité :

$$\frac{\theta}{C} \approx \left( \frac{x^2 \mu^2}{C} \right)^{\frac{m-2}{2}}$$

La présence de deux inconnues  $\mu = f(D)$  et  $m$  dans cette équation nous empêche de conclure quant à la valeur de  $m$  ; nous choisirons donc la valeur la plus probable  $m = 3$ .

L'étude des interactions entre monodomains va nous permettre de définir, dans l'hypothèse où

$$\frac{\theta}{C} \approx \left( \frac{x^2 \mu^2}{C} \right)^{1/2}$$

l'allure de la fonction  $\mu = f(D)$  et l'ordre de grandeur de la contribution  $\Delta\mu$  de l'hydrogène à la variation de moment total.

1° - FONCTION  $\mu = f(D)$  :

Si dans la figure 6 nous considérons la partie linéaire relative au comportement de notre catalyseur en l'absence de chimisorption, nous avons :

$$\frac{\theta_1}{C_1} \approx \frac{x \mu_1}{C_1^{1/2}}$$

donc

$$\mu_1 \approx \frac{\theta_1}{x C_1^{1/2}}$$

Sur la figure 14 nous avons porté les variations de  $\frac{\theta_1}{x C_1^{1/2}}$  en fonction de  $D$  (dispersion).

De cette courbe nous pouvons conclure à la variation du moment magnétique à associer à l'atome de fer selon la géométrie du domaine.

$$\frac{\theta_1}{x C_1 \gamma^2} = f(D)$$

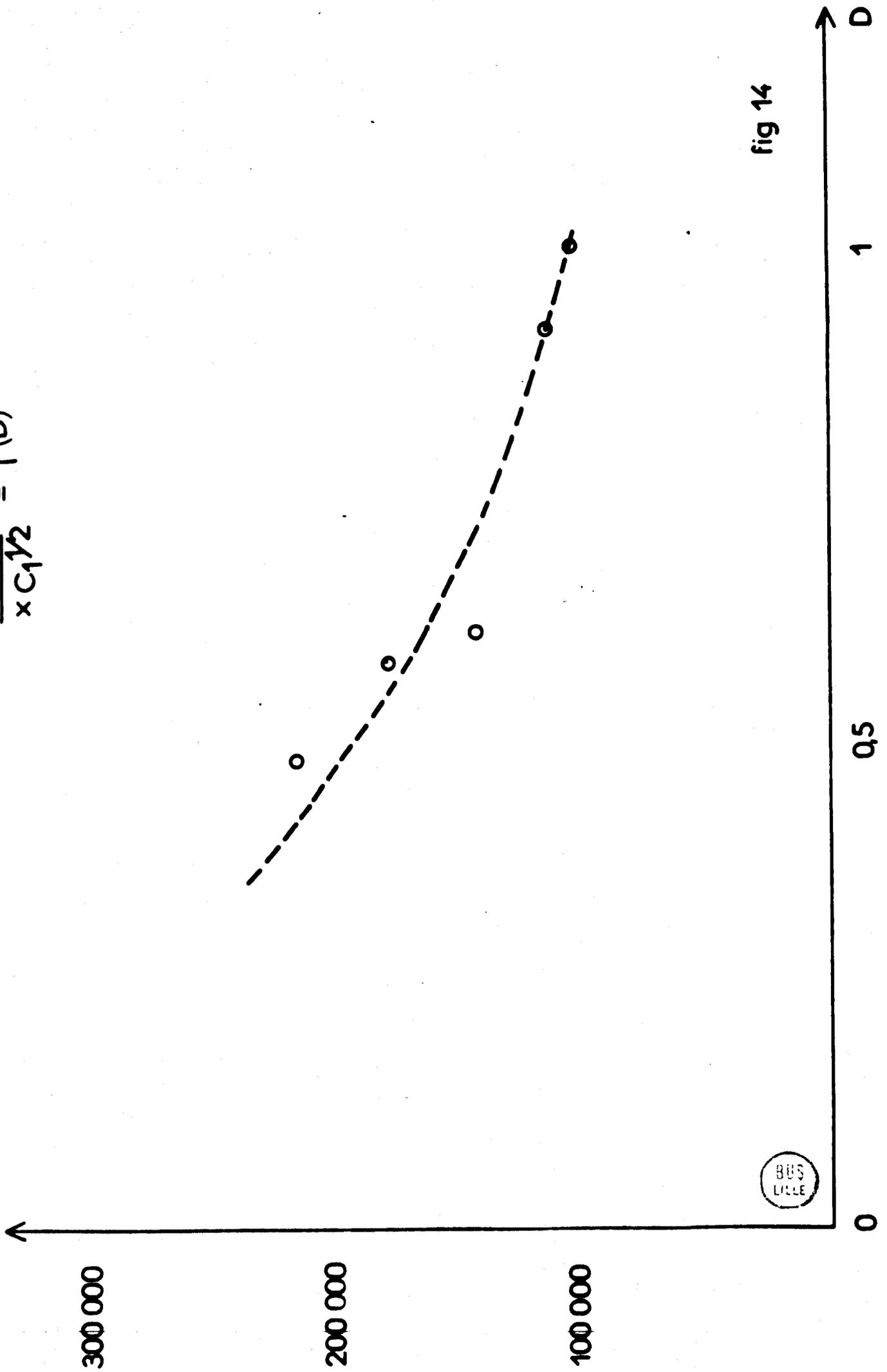


fig 14

L'allure de cette courbe confirme les hypothèses faites précédemment et qui nous avaient conduit à la figure 11.

Il est possible d'en déduire une forme générale de la loi de variation :

$$\mu = (2,22 - a D^n) \mu_B$$

La préparation de catalyseur ayant une gamme de dispersion plus étalée entre 0 et 1 et une étude précise des températures de Curie, devrait permettre de préciser cette loi d'une façon plus rigoureuse.

## 2° - $\Delta\mu$ CONTRIBUTION DE L'HYDROGENE -

Nous savons donc que :

$$\frac{\theta_1}{x C_1^{1/2}} \approx \mu_1 = f(D)$$

Lorsque la chimisorption d'hydrogène est maximale, nous avons la relation suivante :

$$\frac{\theta_2}{x C_2^{1/2}} \approx \mu_2 = g(D) + D \Delta\mu$$

dans laquelle  $g(D) \neq f(D)$ , cette différence étant due à l'action perturbatrice de la couche superficielle d'hydrogène.

Bien que notre calcul aboutit au problème de la détermination de deux paramètres liés  $f(D)$  et  $\Delta\mu$ , il est cependant possible de traiter le problème. Il est alors évident que la solution obtenue ne sera qu'une approche plus ou moins justifiée de la réalité.

Reprenons l'étude de  $f(D)$  et traçons  $\frac{1}{\left(\frac{\theta_1}{x C_1^{1/2}}\right)}$  en fonction de  $D$ . Cette

courbe portée sur la figure 14 (2) nous permet d'écrire, moyennant la condition  $D = 0$   $f(D) = 2,22 \mu_B$  :

$$35 \cdot 10^{-7} \frac{\theta_1}{x C_1^{1/2}} = \frac{2,22}{5(D + 0,2)} = f(D) \text{ en } \mu_B$$

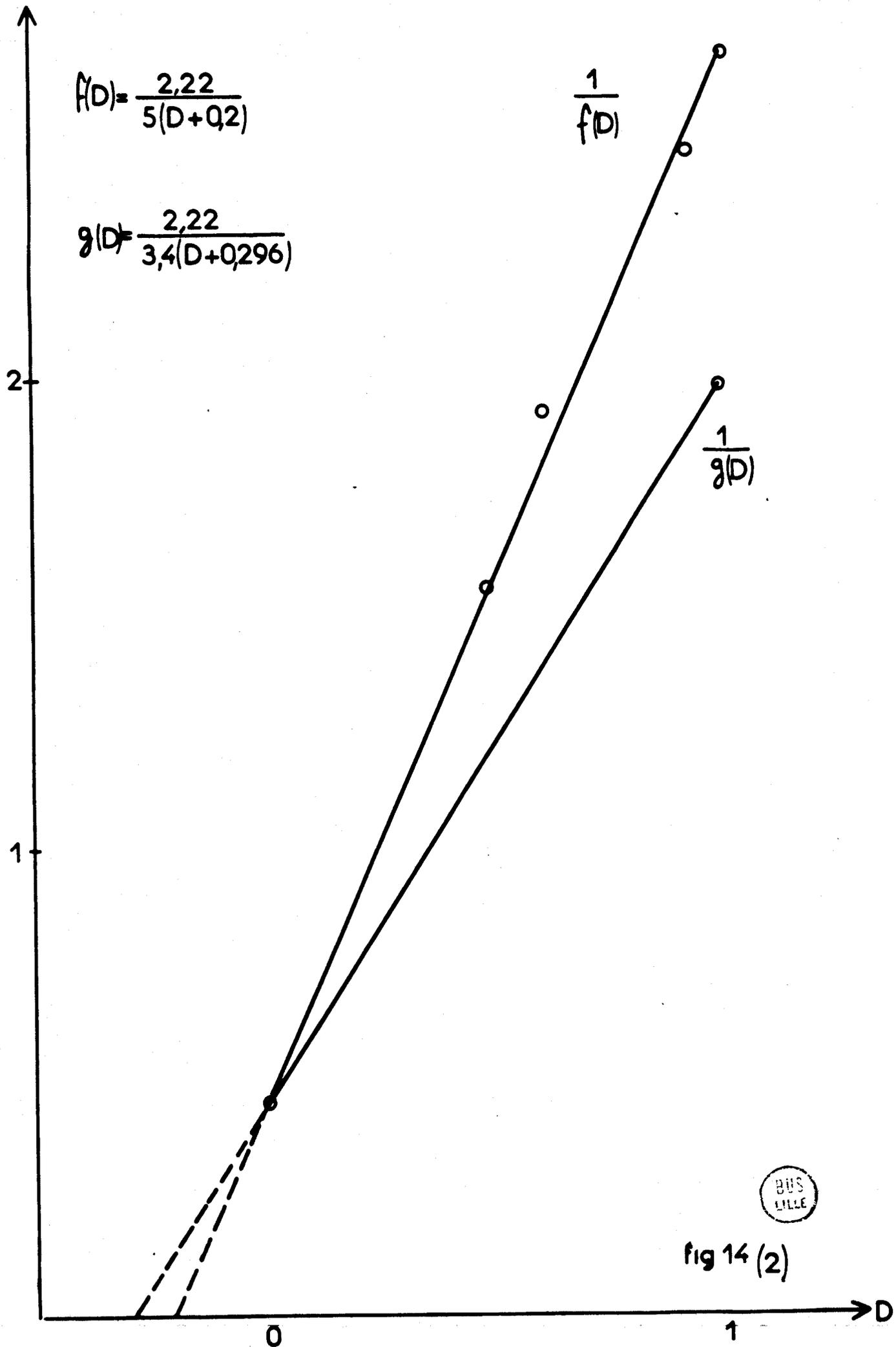


fig 14 (2)

Nous avons vu précédemment la relation :

$$g(D) + D \Delta\mu = f(D) (1 + 1,83 B)$$

Si nous choisissons pour  $g(D)$  une équation similaire à celle de  $f(D)$ , c'est-à-dire

$$g(D) = \frac{2,22}{a(D + \frac{1}{a})}$$

nous pouvons écrire la relation suivante :

$$\frac{2,22}{5} \frac{(1 + 1,83 D)}{D + 0,2} = \frac{2,22}{a(D + \frac{1}{a})} + D \Delta\mu$$

Chaque terme de cette égalité étant représentatif de la même courbe, nous pouvons en outre rendre égal les dérivées, donc :

$$\frac{2,22}{5} \frac{1,83(D + 0,2) - (1 + 1,83 D)}{(D + 0,2)^2} = - \frac{2,22}{a(D + \frac{1}{a})^2} + \Delta\mu$$

$$- \frac{2,22}{5} \times \frac{0,634}{(D + 0,2)^2} = - \frac{2,22}{a(D + \frac{1}{a})^2} + \Delta\mu$$

d'où nous pouvons en déduire  $\Delta\mu$  en se plaçant dans un cas particulier ( $D = 0$ )

$$\Delta\mu = 2,22 (a - 3,17) \text{ en } \mu_B$$

Cette valeur reportée dans l'équation générale nous permet de connaître la valeur de  $a$  par l'équation :

$$a^2 - 2,64 a - 2,64 = 0$$

$a = + 3,40$  ou  $a = - 0,76$  cette valeur est à rejeter nous donnant un  $|\Delta\mu| > 2 \mu_B$

Et nous obtenons la valeur du  $\Delta\mu$  :

$$\Delta\mu = 0,5 \mu_B \text{ environ.}$$

3° - CONCLUSION -

Cette étude nous permet de conclure sur le phénomène de variation du moment magnétique à associer à l'atome de fer selon la géométrie du domaine.

Il semble que le moment magnétique moyen soit fonction de la dispersion :

$$\mu = \frac{2,22}{5(D + 0,2)} \mu_B$$

L'adsorption d'hydrogène, outre la contribution propre de l'hydrogène ( $\Delta\mu = 0,5 \mu_B$ ) par atome de fer superficiel, modifie également le moment moyen magnétique de tous les atomes de fer :

$$\mu' = \frac{2,22}{3,4(D + 0,296)} \mu_B$$

F - CHIMISORPTION D'HYDROGÈNE ET ÉNERGIE DE DÉSORPTION -

Compte tenu de la relation que nous avons précédemment vu  $\left(\frac{\theta_2}{\theta_1}\right)^{1/2} = \frac{\mu_2}{\mu_1}$ , il est alors possible de rendre compte de la loi de variation du taux de recouvrement en fonction de la température.

En effet, pour les points expérimentaux de la période de transition comprise entre les droites I et II, nous avons :

$$X = \frac{N \mu^2 p^2}{3k(T - \theta)}$$

avec

$$\theta = \theta_2 \frac{\mu_2}{\mu_1}$$

et 
$$X_2 = \frac{N \mu_2^2 p^2}{3k(T - \theta_2)}$$

où  $X_2$  est la susceptibilité à même température en considérant une désorption totale de l'hydrogène, c'est-à-dire sur le prolongement de la partie linéaire II

le rapport 
$$\frac{X_2}{X} = \frac{\mu_2^2 (T - \theta_2 \frac{\mu_2^2}{\mu^2})}{\mu^2 (T - \theta_2)}$$

d'où 
$$\left(\frac{\mu}{\mu_2}\right)^2 = \frac{\frac{X}{X_2} \frac{T}{T - \theta_2}}{1 + \frac{X}{X_2} \frac{\theta_2}{T - \theta_2}} = (1 + \alpha\tau)^2$$

et le taux de recouvrement est :

$$\tau = \frac{\frac{1}{\alpha} \frac{\frac{X}{X_2} \frac{T}{T - \theta_2}}{1 + \frac{X}{X_2} \frac{\theta_2}{T - \theta_2}} - 1}{1}$$

La figure 15, où nous avons porté  $\log \frac{\tau}{1 - \tau}$  en fonction de  $\frac{1}{T}$ , montre que l'énergie de désorption augmente lorsque le recouvrement diminue

$E(\tau)$  passe de 7 kcal. pour  $\tau = 1$  à 65 kcal. pour  $\tau = 0$

$$\tau = \frac{e^{-\frac{E(\tau)}{RT}}}{1 + e^{-\frac{E(\tau)}{RT}}}$$

--00000000--

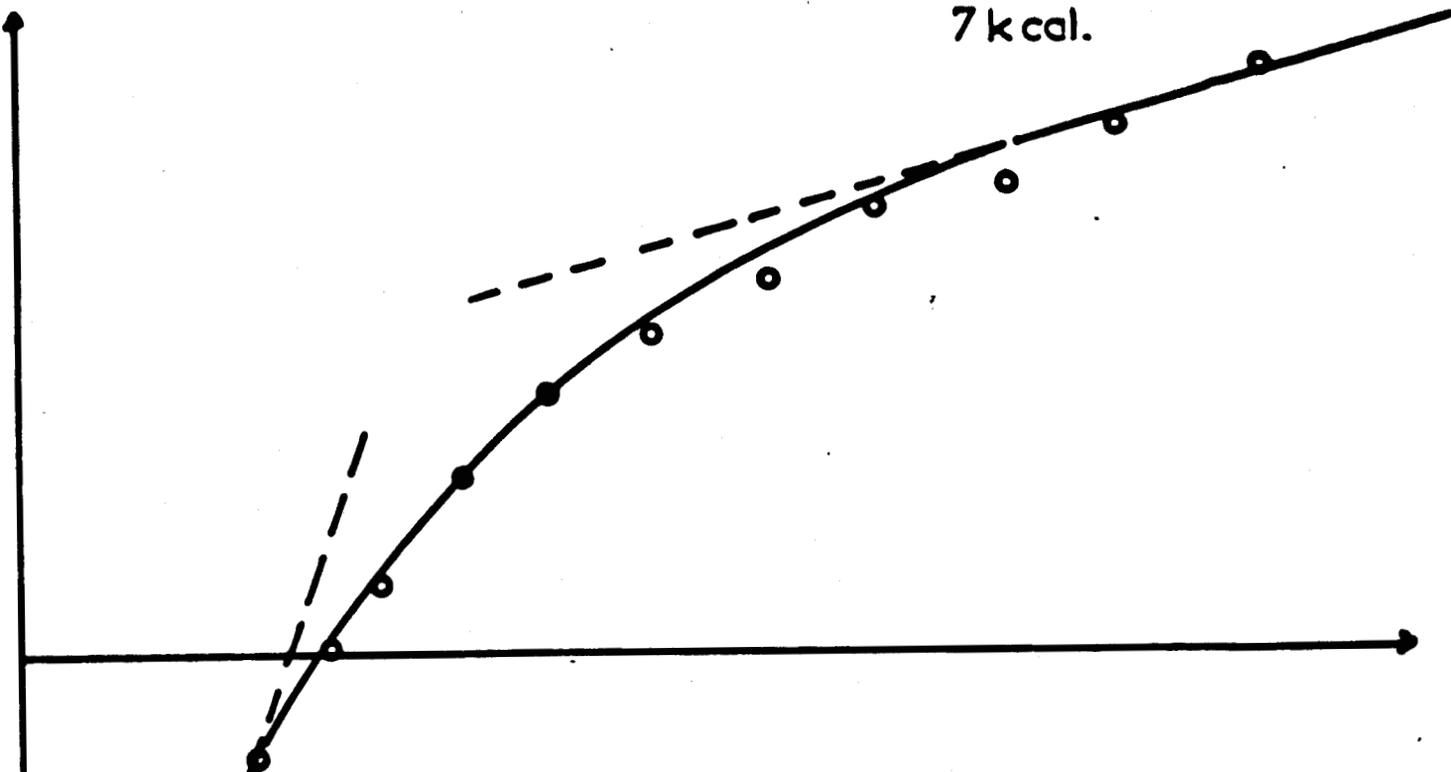


figure 15

$$\log\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

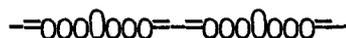
65 kcal.

7 kcal.

1,6 1,7 1,8 1,9 2 2,1 2,2 2,3 2,4  $\times 10^{-3}$



## VI - CONCLUSION



Le travail que nous venons d'exposer nous a permis de conclure sur différents points.

Nous avons, tout d'abord, pu confirmer les résultats de Grimblot relatifs à la chimisorption d'oxygène et à la dispersion des échantillons. Les courbes expérimentales de susceptibilité et le calcul du nombre d'atomes par monodomaine nous ont permis de conclure au superparamagnétisme de nos échantillons.

La méthode thermomagnétique d'étude de l'adsorption de gaz s'est révélée particulièrement efficace, en mettant en évidence une adsorption d'hydrogène sur nos échantillons, adsorption à peine perceptible par des mesures gravimétriques.

Notre étude a mis en évidence une très forte augmentation de l'aimantation de l'atome de fer par chimisorption d'hydrogène. Cette augmentation, dont il est très difficile de rendre compte théoriquement, nous a poussé à envisager une diminution du moment de l'atome de fer selon les dimensions du domaine où se trouve cet atome et sa place dans ce domaine. Compte tenu des études menées sur les propriétés des lames minces ferromagnétiques, cette hypothèse nous a semblé plus plausible qu'une éventuelle théorie expliquant une augmentation de  $4 \mu_B$  par atome de fer lors de la chimisorption d'une molécule d'hydrogène.

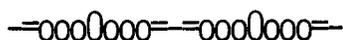
Cette hypothèse semble corroborer par l'étude des interactions entre monodomaines de laquelle, moyennant une hypothèse logique relative à la formulation de ces interactions, nous déduisons une loi de variation de l'aimantation en fonction de la dispersion similaire à celle déduite de nos hypothèses précédentes.

Un traitement cohérent des diverses données expérimentales nous a permis de séparer la contribution  $\Delta\mu$  de l'hydrogène adsorbé de son action de recouplement des spins du domaine. L'apport de l'hydrogène chimisorbé est de  $\Delta\mu = 0,5 \mu_B$  par atome de fer.

Nous avons pu également déduire de cette étude l'ordre de grandeur de l'énergie d'adsorption de l'hydrogène sur du fer, énergie qui est fonction du recouvrement.

--0000000--

## VII - ANNEXE - PUBLICATION



Dans un précédent travail (1) nous avons décrit la préparation d'échantillons de fer déposé sur alumine et nous avons, par mesure de la quantité d'oxygène adsorbé sur le solide, déterminé le nombre d'atomes de fer en surface.

Cependant l'évaluation du nombre d'atomes superficiels par une telle méthode repose sur diverses hypothèses discutées en détail dans notre précédent travail. Le but de cette étude est d'abord de confirmer la validité de ces hypothèses. Pour cela nous avons étudié les propriétés magnétiques du fer réduit et leur modification par chimisorption d'hydrogène, en tirant parti du fait que nos échantillons, formés de petits grains de fer séparés les uns des autres, étaient superparamagnétiques.

Si le nickel dispersé sur support a fait l'objet de travaux assez nombreux (2,3,4,5) qui ont parfois permis de mettre en évidence le superparamagnétisme (6), il n'en est pas de même du fer sur support. La chimisorption de l'hydrogène sur du fer supporté a été étudiée magnétiquement par Rusov et al. (7) qui ont proposé d'interpréter leurs résultats en supposant l'hydrogène adsorbé sous forme

de  $H^-$  et  $H_2^+$  à haute et basse températures respectivement et par Hobson et Gager (8) qui n'ont observé le fer à l'état d'oxydation zéro que pour des fortes teneurs en fer.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

### - Mesures magnétiques :

Pour des composés ferromagnétiques, seules des mesures de l'aimantation à saturation, obtenue par extrapolation à champ infini, ont un sens. Cependant, lorsque le composé ferromagnétique est suffisamment divisé pour répondre aux critères de superparamagnétisme, on peut définir une susceptibilité magnétique et exploiter utilement des mesures en champ magnétique faible.

Nous avons utilisé la méthode de Faraday qui mesure la force  $F$  exercée dans la direction  $x$  sur un échantillon de masse  $m$  et de susceptibilité magnétique spécifique  $\chi$  par un champ magnétique inhomogène  $H$ , suivant la relation

$$F = m\chi H \frac{dH}{dx}$$

La force est mesurée à l'aide d'une microbalance Cahn RG de sensibilité nominale  $0.1 \mu\text{g}$ . Le champ est créé par un électroaimant Beaudoin  $E_{115}$  relié à une alimentation stabilisée Sodilec. Le paramètre  $H \frac{dH}{dx}$ , considéré comme constant puisqu'on utilise des échantillons de faible volume, est calculé à partir d'un étalonnage préalable avec du sel de Mohr dont on connaît la susceptibilité magnétique spécifique (9)

$$\chi = 95.10^{-4} \frac{1}{T + 1} \text{ g}^{-1}$$

Des mesures préliminaires sur de l'alumine non imprégnée nous ont permis d'évaluer l'effet du diamagnétisme ainsi que les corrections à apporter aux mesures du fait de la dissymétrie mécanique de la balance.

La gamme de température étudiée est comprise entre  $-180^\circ\text{C}$  et  $+450^\circ\text{C}$ .

- Echantillons :

Le support est une alumine de transition calcinée à 800°C sous oxygène, d'aire spécifique mesurée par la méthode BET égale à  $104 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Quatre échantillons de ce support sont imprégnés par du ferrithiocyanate d'ammonium, les teneurs totales en fer, en g pour 100 g de solide et les pH de solution d'imprégnation sont données dans le tableau I. Après imprégnation, séchage et broyage, ces échantillons sont séparés en plusieurs fractions. Celles-ci sont calcinées sous oxygène à diverses températures  $T_c$ , comprises entre 300 et 800°C, afin de décomposer le complexe, puis réduites sous hydrogène à 600°C pendant 12 heures.

Tableau I

|                     |        |        |        |        |
|---------------------|--------|--------|--------|--------|
| : Echantillon n°    | : 1    | : 2    | : 3    | : 4    |
| : Teneur en fer     | : 0,85 | : 1,54 | : 1,07 | : 0,69 |
| : pH d'imprégnation | : 0    | : 6    | : 6    | : 0    |

- Technique opératoire :

Des expériences préalables sous vide nous ont montré que la qualité de celui-ci est un facteur déterminant de la reproductibilité des résultats. En effet une très faible tension de vapeur d'eau peut oxyder superficiellement le fer. Le séjour prolongé, sous vide de  $10^{-5}$  torr produit par une pompe à diffusion d'huile, d'un échantillon réduit sous hydrogène, se traduit par une diminution de la susceptibilité magnétique. C'est probablement la raison pour laquelle Hobson et Gager (8), étudiant des échantillons de fer sur alumine de teneurs en fer comparables aux nôtres, n'ont pu, par effet Mossbauer, détecter de fer à l'état d'oxydation zéro.

En conséquence, sauf cas contraire mentionné, les mesures sont faites sous courant d'hydrogène purifié par diffusion dans un appareil Engelhard, la balance que nous utilisons ne permettant pas d'obtenir un vide meilleur que  $10^{-5}$  torr. Dans tous les cas, le solide est prétraité à 450°C pendant 12 heures au moins dans l'enceinte de mesure afin de réduire l'oxyde superficiel formé lors de la manipulation à l'air de l'échantillon.

- Résultats :

Quel que soit l'échantillon étudié, aucun phénomène d'hystérésis n'a été observé. Les variations de  $1/\chi$  en fonction de la température (figure 5) présentent deux parties linéaires distinctes, d'une part en-dessous de  $150^{\circ}\text{C}$ , droite I, d'autre part au-dessus de  $350^{\circ}\text{C}$ , droite II. Les valeurs de  $\chi$  reportées correspondent à un état stable de l'échantillon. A condition que le solide soit correctement réduit, la valeur de la susceptibilité à une température donnée est indépendante de la température à laquelle le solide se trouvait précédemment. On a donc affaire à des équilibres.

On peut supposer que, à une température inférieure à  $150^{\circ}\text{C}$ , le fer est complètement recouvert d'hydrogène chimisorbé et qu'à température supérieure à  $350^{\circ}\text{C}$  la surface ne retient aucun hydrogène chimisorbé. Pour confirmer cette hypothèse nous avons porté sous vide un échantillon placé sous hydrogène à  $360^{\circ}\text{C}$  et vérifié que la susceptibilité ne variait pas (figure 6, point A). Au contraire la même expérience effectuée à  $140^{\circ}\text{C}$  (figure 6, point B) fait apparaître une diminution de la susceptibilité amenant le point représentatif B' sur le prolongement de la droite II. Les équilibres sont atteints en moins d'une heure et nous avons vérifié que, dans ces conditions, la perturbation due à la présence de vapeur d'eau sous vide était négligeable.

Ces conclusions sont en désaccord avec celles de Rusov et al (7) qui ont constaté, sur des solides plus riches en fer, que la chimisorption d'hydrogène produisait un effet magnétique différent à haute et basse températures. Néanmoins leurs résultats étant obtenus en introduisant de l'hydrogène en présence d'un échantillon préalablement stabilisé sous  $10^{-6}$  torr, il est probable que cet échantillon était, au moins à basse température, réoxydé superficiellement.

DISCUSSION

- Propriétés magnétiques du fer sur le support :

Les parties rectilignes des courbes  $1/\chi$ , T montrent que la loi de Curie  $\chi = \frac{C}{T - \theta}$  est vérifiée. Mais les valeurs de C sont trop fortes pour être interprétées comme provenant d'un comportement paramagnétique normal.

Il s'agit donc de superparamagnétisme, c'est-à-dire que le fer dispersé sur la surface est réparti en cristallites qui forment des monodomains séparés les uns des autres (6).

D'après l'équation de Langevin adaptée au cas du superparamagnétisme :

$$\chi = \frac{N \mu^2}{3k(T - \theta)} = \frac{C}{T - \theta} \quad (1)$$

N : Nombre moyen de monodomains par gramme d'échantillon.

$\mu$  : Moment magnétique moyen d'un monodomaine.

k : Constante de Boltzmann.

T : Température en °K.

$\theta$  : Température de Curie.

La température de Curie doit être nulle s'il n'y a aucune interaction entre monodomains. En pratique,  $\theta$  est toujours différente de zéro et négative.

#### - Adsorption de l'hydrogène :

L'hydrogène s'adsorbe sur nos échantillons à des températures inférieures à 350°C. Ce phénomène est parfaitement réversible, par conséquent il n'y a pas de raison de penser que la chimisorption d'hydrogène modifie la répartition des atomes de fer sur le support. Par suite on peut admettre que les nombres moyens de monodomains sont inchangés et le rapport des moments moyens par monodomaine après et avant chimisorption d'hydrogène est :

$$\frac{\mu_1}{\mu_2} = \sqrt{\frac{C_1}{C_2}}$$

où  $C_1$  et  $C_2$  sont les valeurs de C dans l'équation (1) pour les droites I et II de la figure 6.

Si l'on admet que chaque atome de fer, en l'absence de chimisorption d'hydrogène apporte la même contribution  $\mu_F$  au moment magnétique  $\mu_2$  :

$$\mu_2 = p \mu_F$$

où p est le nombre moyen d'atomes par monodomaine.

On peut admettre que, pour chaque atome de fer superficiel en interaction avec l'hydrogène, la contribution au moment magnétique du monodomaine passe de  $\mu_F$  à  $\mu'_F$ , alors que la contribution des atomes de fer non accessibles est inchangée. Par suite, si  $p_s$  désigne le nombre moyen d'atomes de fer superficiels,

$$\mu_1 = p \mu_F + p_s (\mu'_F - \mu_F)$$

On aura donc :

$$\frac{\mu_1}{\mu_2} = 1 + \frac{p_s}{p} \frac{\mu'_F - \mu_F}{\mu_F}$$

Nous appellerons dispersion  $D$  la fraction d'atomes superficiels de l'échantillon  $\frac{p_s}{p}$ . Dans un précédent travail (1) nous avons mesuré la dispersion en déterminant gravimétriquement la quantité d'oxygène chimisorbé à 20°C sur un échantillon réduit. Soit  $D_0$  cette valeur de  $D$ .

On voit sur la figure 2 que la relation  $\frac{\mu_1}{\mu_2} = 1 + \alpha D_0$  (2) est bien vérifiée. Nos hypothèses sont donc compatibles avec l'expérience. Plus précisément le nombre d'atomes chimisorbant l'oxygène est égal ou directement proportionnel au nombre d'atomes influencés par la chimisorption d'hydrogène et l'interprétation de nos mesures gravimétriques en termes de chimisorption, proposée dans le travail précédent, est confirmée.

Dans le cas de nickel sur silice, Imelik et al (5) ont montré que des grains de tailles différentes chimisorbaient différemment l'oxygène et l'hydrogène. Il ne semble pas que cet effet se manifeste ici soit parce que les grains de tailles différentes chimisorbent de la même façon l'oxygène et l'hydrogène, soit parce que la majorité des grains ont la même taille, soit enfin parce que la distribution de taille des grains est la même dans tous les échantillons.

Nous verrons plus loin que les différents échantillons ont des tailles moyennes de grains très différentes (dans un rapport 10) et nous savons qu'ils ont été obtenus dans des conditions chimiques très différentes. L'hypothèse la plus plausible est donc que tous les grains chimisorbent de la même façon l'hydrogène et l'oxygène et nous la retiendrons. Nous admettrons donc que  $D = D_0$ . Par suite :

$$\frac{\mu'_F - \mu_F}{\mu_F} = 1,83$$

Récemment, Martin et al (10) ont trouvé que la chimisorption d'une molécule d'hydrogène sur un échantillon de fer divisé provoque une variation de moment égale à  $3,7 \pm 0,4 \mu_B$ . En prenant pour  $\mu_F$  la valeur communément admise de  $2,22 \mu_B$  nous obtenons  $\mu'_F - \mu_F = 4,06 \mu_B$ .  $\mu_B$  : magnéton de Bohr.

Si le comportement du fer est le même pour les deux types de solides, on en déduit qu'il faut environ une molécule d'hydrogène pour produire sur un atome de fer la variation  $\mu'_F - \mu_F$ . Chornet et Coughlin (11) ont montré que l'hydrogène est chimisorbé sur le fer sous forme atomique. Il y aurait donc deux atomes d'hydrogène par atome de fer. Ceci est vraisemblable : on trouve sur les faces 011 et 111 du fer deux sites par atome de fer pour lesquels l'adsorbat est au contact de 3 atomes de fer.

- Nombre d'atomes par monodomaine :

Nous avons vu que :  $\mu = p \mu_F$  (3).

D'autre part, la masse de fer métallique par gramme d'échantillon  $x$  peut être déduite d'expériences de gravimétrie (1). Sauf dans un cas la masse de fer non réduite est faible. De toute façon, il a été montré que c'est l'interaction avec l'alumine du support qui soustrait ce fer à la réduction, il est donc probablement paramagnétique et sa contribution à la susceptibilité magnétique, évaluée dans cette hypothèse, est négligeable, même dans le cas où 50% du fer sont soustraits à la réduction.

Si  $m_F$  est la masse d'un atome de fer, on a  $Np m_F = x$  (4).

La combinaison des relations (1) (3) (4) permet de calculer  $p$  et  $N$ , en supposant  $\mu_F = 2,22 \mu_B$ .

On peut s'attendre à une certaine corrélation entre les valeurs de  $p$ , représentatif de la dimension du monodomaine et de  $D$ . La figure 12 représente  $\log P$  en fonction de  $\log D$  pour différents échantillons. Les points expérimentaux se placent sur deux branches de courbe. Sur la première (I) se placent des points représentatifs d'échantillons qui diffèrent essentiellement par le pH de la solution d'imprégnation, sur la seconde (II) des points représentatifs d'échantillons qui ne diffèrent que par la température de calcination sous oxygène.

Une imprégnation à bas pH suivie d'une calcination à température modérée conduit à une valeur de 1 pour la dispersion : on a une monocouche d'atomes de fer divisée en fragments de 420 atomes en moyenne. La dispersion est beaucoup moins bonne à pH plus élevé car la solution d'imprégnation contient des agrégats d'atomes de fer précurseurs de la précipitation d'hydroxyde. Quand la température de calcination s'élève, la monocouche se fragmente et s'épaissit légèrement.

- Valeur du moment magnétique par atome :

Dans ce qui précède, nous avons supposé que, en l'absence d'hydrogène, tous les atomes de fer apportent la même contribution  $\mu_F$  au moment du monodomaine ferromagnétique.

Certains auteurs (12) estiment que, pour des couches minces ferromagnétiques, le moment moyen par atome doit diminuer lorsque l'épaisseur de la couche diminue. D'ailleurs, pour les modèles les plus simples du ferromagnétisme, une monocouche ne peut être ferromagnétique.

Expérimentalement Stunkel et Mayer (13,14) ont montré que l'aimantation à saturation d'un film de fer diminue lorsque son épaisseur est inférieure à 50 Å. Martin (8) a observé que le moment par atome de nickel, dans des échantillons de nickel sur support, est d'autant plus faible que le nickel est plus dispersé.

Enfin Martin et al (10) ont remarqué qu'il ne suffisait pas, pour rendre compte de la variation du moment de fer due à la chimisorption, de considérer qu'il y a transfert d'un électron par atome d'hydrogène, ce qui donnerait  $\mu'_F - \mu_F = 2 \mu_B$ . Ils ont donc envisagé que, en l'absence d'hydrogène, puissent exister des atomes non couplés magnétiquement, qui seraient recouplés par chimisorption d'hydrogène. La présence d'atomes superficiels non couplés diminuerait évidemment le moment d'un monodomaine.

Cet ensemble de résultats ne permet pas néanmoins de rejeter catégoriquement notre hypothèse. En particulier, Martin explique la décroissance du moment du nickel qu'il observe par une réduction incomplète du nickel. Cet argument n'est probablement pas applicable aux expériences de Stunkel et Mayer qui opèrent en ultra-vide. Cependant les mesures de moment magnétique à saturation posent un autre problème ; la difficulté, pour les petites particules, d'atteindre la saturation ou de disposer d'une loi permettant d'extrapoler valablement les mesures à champ infini(15).

Enfin, nous avons vu que, pour une monocouche de fer en absence d'hydrogène, on a des domaines ferromagnétiques. Dans notre cas le ferromagnétisme bidimensionnel est possible et la démagnétisation superficielle envisagée par Martin est à exclure.

Pour une monocouche de fer il n'y a qu'une sorte d'atomes et la relation  $\frac{\mu_1}{\mu_2} = \frac{\mu'_F}{\mu_F}$  est obtenue sans faire aucune hypothèse supplémentaire.

En conclusion, il nous semble important de déterminer si l'hypothèse d'un moment magnétique constant par atome de fer est justifiée car cette hypothèse est à la base de nombreuses études magnétiques de chimisorption et, si elle est retenue, elle conduit à poser le problème théorique de l'interprétation des valeurs élevées de  $\mu'_F$  produites par chimisorption d'hydrogène sur le fer. Il nous semble donc très souhaitable que soient réalisées des mesures de moment magnétique à saturation.

--0000000--

## FIGURES

-:-:-:-:-

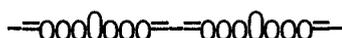
FIGURE N° 6.: Variation de  $1/X$  en fonction de la température (en °C) pour l'échantillon 4 dont la température de calcination  $T_c$  est de 300°C.

FIGURE N° 7.: Variation de  $\frac{\mu_1}{\mu_2}$  en fonction de la dispersion  $D_0$ . A chaque point expérimental correspond le numéro de la préparation ainsi que la température  $T_c$  de calcination sous oxygène.

FIGURE N° 12.: Variation de  $\log P$  en fonction de  $\log D$ .  
La partie I correspond à trois préparations différant par le pH d'imprégnation calcinées toutes trois à 300°C.  
La partie II suit l'évolution de la préparation 1 en fonction de la température de calcination sous oxygène.

--0000000--

## VIII - BIBLIOGRAPHIE GENERALE



- (1) SELWOOD P.W.  
Adsorption and Collective Paramagnetism.
- (2) MARTIN G.A., IMELIK B. et PRETTRE M.  
J. Chim. Phys. 66, 1682 (1969).
- (3) ARTYUKH Y.N., LUNEV N.K. et RUSOV M.T.  
Kin. i. Kat. 13 (3), 741 (1972).
- (4) STONER E.C.  
Phil. Trans. Roy. Soc. London A 234, 165 (1936).
- (5) GRIMBLOT J.  
Thèse n° 243, Université des Sciences et Techniques de Lille (1971).
- (6) HERPIN A.  
Théorie du Magnétisme, P.U.F. Paris (1968).
- (7) MICHEL A.  
Phénomènes Magnétiques et Structure, Masson Paris (1966).
- (8) KITTEL C.  
Phys. Rev. 70, 965 (1946).

- (9) ELMORE W.C.  
Phys. Rev. 54, 1092 (1938).
- (10) BEAN C.P.  
J. Appl. Phys. 26, 1381 (1955).
- (11) SELWOOD P.W.  
Adsorption and Collective Paramagnetism, Academic Press, N.Y. (1962).
- (12) BEAN C.P. et LIVINGSTONE J.D.  
J. Appl. Phys. 30, 1205 (1959).
- (13) MARTIN G.A.  
Thèse Université de Lyon (1966).
- (14) Ph. de MONTGOLFIER, MARTIN G.A. et DALMON J.A.  
J. Phys. Chem. of Solid State, vol. 34 (1973).
- (15) CHARLOT  
Les Méthodes de la Chimie Analytique, p. 732.
- (16) GRIMBLLOT J., POMMERY J. et BEAUFILS J.P.  
A paraître au Bull. Soc. Chim. France.
- (17) TELLIEZ J.P.  
Thèse n° 313, Université des Sciences et Techniques de Lille (1972).
- (18) SELWOOD P.W.  
Magnetochemistry, Interscience Publishers Inc. N.Y. (1956).
- (19) SELWOOD P.W.  
Magnetochemistry, Interscience Publishers Inc. N.Y. (1956).
- (20) MARTIN G.A.  
J. Chim. Phys. 66, 140 (1969).
- (21) MARTIN G.A., Ph. de MONTGOLFIER et IMELIK B.  
Surf. Sci. 36 (2), 675 (1973).
- (22) DESPORTES J., REBOUILLAT J.P., DUTARTRE R., DALMON J.A. et MARTIN G.A.  
C.R. Acad. Sci. C 276 (17), 1393 (1973).
- (23) CHORNET E., CAUGHLIN R.W.  
J. of Catal. 27, 246 (1972).
- (24) DORING W.  
Z Naturforsch Dtsch 16a, p. 1008 (1961).

- (25) BLOIS M.S.  
J. Appl. Phys. Vol. 26, p. 976 (1955).
- (26) MAYER H., STUNKEL D.  
Conf. thin Films Gleenwood Springs, p. 12 (1962).
- (27) STUNKEL D.  
Z Phys. 176, p. 207 (1963).
- (28) VALENTA L.  
Izvest. Akad. Nauk. SSSR ser fiz 21, p. 879 (1957).
- (29) NEUGEBAUER C.A.  
Structure and Properties of thin Films, Wiley N.Y. p. 398 (1959).
- (30) Wigen P.E., KOOL C.F., SHANABARGER M.R., ROSSING T.D.  
Phys. Rev. Letters 9, p. 206 (1962).
- (31) PORTIS A.M.  
Appl. Phys. Letters 2, p. 69 (1963).
- (32) WIGEN P.E., SHANABAUGER M.R., KOOL C.F.  
Phys. Letters, Netherland 7, n° 2, 109 (1963).
- (33) PHILLIPS T.G., RISENBERG H.M.  
Phys. Rev. Letters 11, 198 (1963).
- (34) SCARLE C.W., MORRISH A.H.  
Phys. Letters, Netherland 7, p. 229 (1963).

--0000000--

