

50376
1974
N° d'ordre : 496
168

50376
1974
168

THESE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ

MENTION : CHIMIE PHYSIQUE

par

Louis René LE COUSTOMER

LICENCIÉ ès SCIENCES

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROPRIETES
ELECTRIQUES ET CATALYTIQUES
D'OXYDES DE COBALT PUR ET SUBSTITUE



Soutenue le 12 Décembre 1974, devant la COMMISSION D'EXAMEN

Membres du Jury : MM.

J.P. BEAUFILS
J.P. BONNELLE
C. LOUCHEUX
J.M. LEROY
J.M. WACRENIER

Président
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur

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. BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER,
DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM de BALZAC, HOCQUETTE,
KAMPE de FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, LIEBART, MARTINOT-LAGARDE,
MAZET, MICHEL, NORMANT, 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. BEAUFILS 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. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie
M. CONSTANT Eugène	Physique Industrielle-Electronique
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER 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. GRUSON Laurent	Mathématiques
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

PROFESSEUR 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. GUILBAULT Pierre	Biologie
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie
M. LACOSTE Louis	Biologie
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LOUCHEUX Claude	Chimie
M. MAES Serge	Physique
Mlle MARQUET Simone	Mathématiques
M. MIGEON Michel	Chimie
M. MONTEL Marc	Physique
M. PANET Marius	I.E.E.A.
M. RACZY Ladislas	Physique
M. ROUSSEAU Jean Paul	Physiologie Animale
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. BART André	Biologie
M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M. BOSCOQ 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.
M. CROSNIER Yves	E.U.D.I.L.
M. COUTURIER Daniel	Chimie
Mlle DACCHARI Monique	Géographie et aménagement Spatial
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M. DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées
M. DHAINAUT André	Biologie
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 EVRARD 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. CAMBLIN 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. LOUCHET Pierre	I.U.T. Lille
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique (I.U.T. Lille)
Mme N'Guyen Van Chi Régine	Géographie et Aménagement Spatial
M. MAIZIERES Christian	I.E.E.A.
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economique et Sociales

M. MESSELYN Jean	Physique
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. ROGALSKI Marc	Mathématiques
M. ROY Jean-Claude	Biologie
M. SIMON Michel	Psychologie
M. SLIWA Henri	Chimie
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

*Haec est una omnis sapientia, non
arbitrari se scire quod nesciat...*

(CICERON)

A Virginie, Stéphanie et Roselyne.

A Monsieur Jean-Pierre BEAUFILS,

Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de
Lille, qui a suggéré ce travail et en a permis la maturation.

Qu'il trouve ici l'expression de ma grande reconnaissance.

A Monsieur Jean-Pierre BONNELLE,

Maître Assistant à l'Université des Sciences et Techniques
de Lille, dont la collaboration fut si fructueuse.

Qu'il reçoive également le témoignage de ma reconnaissance
en égard à la disponibilité et à l'enthousiasme dont il fit constamment
preuve.

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.

Je remercie également Messieurs J.P. BONNELLE, J.M. LEROY, C. LOUCHEUX et J.M. WACRENIER, qui ont accepté d'examiner ce travail.

Je prie Monsieur J.M. WACRENIER, Maître Assistant à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, d'accepter mes remerciements pour les conseils qu'il m'a prodigués et les renseignements fournis lors de l'étude du domaine de Moyenne Fréquence.

Je remercie également tous les camarades et le personnel du laboratoire qui ont apporté leur concours dans l'élaboration de ce travail.

TABLE DES MATIERES

--ooo0ooo--

INTRODUCTION

CHAPITRE I : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1° - PRÉPARATION DES CATALYSEURS :

- A) OXYDE DE COBALT PUR Co_3O_4
- B) OXYDE MIXTE $\text{Co}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_4$

2° - MESURES DE CONDUCTIVITÉ :

- A) GENERALITES SUR LES CONDITIONS DE MESURE DE LA CONDUCTIVITE
- B) MESURE DE LA CONDUCTIVITE EN BASSE FREQUENCE
- C) MESURE DE LA CONDUCTIVITE EN MOYENNE FREQUENCE

3° - MESURES DE L'ÉCART À LA STOECHIMÉTRIE :

- A) APPAREILLAGE
- B) MESURES

4° - ACTIVITÉ CATALYTIQUE :

- A) APPAREILLAGE
- B) MESURE D'ACTIVITE CATALYTIQUE

CHAPITRE II : PROPRIETES DU SPINELLE PUR TRAITÉ À DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES SOUS OXYGÈNE

- 1° - PRÉPARATION :
- 2° - CARACTÈRES PHYSIQUES DU SOLIDE
- 3° - ÉCARTS À LA STOECHIOMÉTRIE
- 4° - ACTIVITÉ CATALYTIQUE
- 5° - MESURES DE CONDUCTIVITÉ
- 6° - DISCUSSION DES RÉSULTATS

CHAPITRE III : CONDUCTIVITÉ DU SPINELLE PUR SOUS DIFFÉRENTES ATMOSPHÈRES

- 1° - INFLUENCE DE LA PRESSION PARTIELLE D'OXYGÈNE
- 2° - INFLUENCE D'UN MÉLANGE GAZEUX RÉDUCTEUR
- 3° - DISCUSSION DES RÉSULTATS

CHAPITRE IV : PROPRIETES DES SPINELLES MIXTES DE COBALT ET ALUMINIUM PRÉPARÉS PAR SUBSTITUTION ET IMPREGNATION

- 1° - RAPPELS
- 2° - CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE ET ACTIVITÉ CATALYTIQUE DES COMPOSÉS

$\text{Co}_{3-\gamma}\text{Al}_\gamma\text{O}_4$ OBTENUS PAR COPRÉCIPITATION :

- A) RÉSULTATS
- B) DISCUSSION

3° - CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE ET ACTIVITÉ CATALYTIQUE DES SPINELLES MIXTES
OBTENUS PAR IMPRÉGNATION

4° - LOI DE COMPENSATION :

A) ACTIVITE CATALYTIQUE

B) CONDUCTIVITE

CHAPITRE V : ETUDE EN MOYENNES FREQUENCES DE QUELQUES ECHANTILLONS DE SPINELLES

1° - INTRODUCTION

2° - MESURES

3° - RÉSULTATS :

A) TRACE $C_x = f(\text{Log } f)$

B) TRACE DE $\text{Log } \frac{G}{\omega} = f(\text{Log } f)$

4° - CONCLUSIONS

CONCLUSION GÉNÉRALE

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

--oooOooo--

Les recherches entreprises sur les oxydes des métaux de transition montrent le rôle prépondérant joué par les électrons d dans l'activité catalytique (1). De plus, l'étude des électrons externes prend une importance particulière lors de l'établissement de liens entre la structure et les propriétés physiques (2). La complémentarité des renseignements obtenus sur les solides par la connaissance de leurs propriétés catalytiques et physiques (magnétisme, propriétés électriques) nous a amené à nous intéresser à la conductivité électrique de l'oxyde de cobalt Co_3O_4 , type spinelle.

Ce solide, en effet, est étudié au laboratoire depuis une dizaine d'années. Il a fait l'objet de nombreuses mises au point (3)(4). En tant que catalyseur, il est bien connu pour son activité dans de nombreuses réactions d'oxydation et d'échange isotopique (1). La littérature, par contre, offre peu de renseignements sur ses propriétés électriques. Les premières mesures de conductivité furent effectuées par WAGNER en 1936 (5). Les conclusions apportées dans ce travail montrent l'importance de la composition chimique du solide pour la conductivité : la non-stoechiométrie, en particulier, est mise en cause mais la nature des porteurs de charge (trous ou électrons) n'est pas confirmée. D'autres travaux (6)(7) insistent sur la localisation des ions dans des sites préférentiels et les rendent responsables de la conductivité.

Notre travail a d'abord consisté à mettre au point une cellule de conductivité, puis à nous assurer de la reproductibilité des résultats. Pour établir des corrélations entre activité catalytique et conductivité, le solide doit rester dans des conditions comparables. Ceci exclut les techniques de mesure de la conductivité sur des échantillons frittés ou pastillés (8). L'exposé suivant traite d'abord, après la description des techniques expérimentales, des propriétés du spinelle pur ; elles conduisent à proposer un modèle de solide. Le bien fondé de ce modèle est en-

suite confirmé par l'influence de différentes atmosphères gazeuses et des modifications structurales du solide : substitution et imprégnation par l'aluminium dans le réseau.

--ooo0ooo--

CHAPITRE I

—ooo0ooo—

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

--ooo0ooo--

1° - PRÉPARATION DES CATALYSEURS -

A) OXYDE DE COBALT PUR Co_3O_4 :

Les catalyseurs sont préparés par décomposition thermique d'un carbonate de cobalt selon la méthode mise au point au laboratoire (9)(10). Le carbonate basique obtenu à partir des solutions mélangées de carbonate d'ammonium et de nitrate de cobalt, subit différents traitements (séchage à 80°C, broyage, tamisage...), avant d'être décomposé en deux étapes -d'abord à 250°C pendant 4 heures, puis à 400°C pendant 6 heures sous oxygène. Le frittage est effectué à des températures plus élevées, également sous oxygène, mais pendant des temps variables. L'aire spécifique dépend de la nature du sel décomposé : elle croît dans l'ordre nitrate-oxalate-carbonate (9) et est voisine de 30 m²/g pour le carbonate.

B) OXYDE MIXTE $\text{Co}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_4$:

Deux méthodes ont été utilisées pour leur obtention :

a) Coprécipitation (9) :

La solution mixte de nitrate de cobalt et d'aluminium est ajoutée à une solution de carbonate d'ammonium. Le précipité obtenu est lavé, séché, puis décomposé de la même façon que précédemment. Les clichés de R.X. effectués permettent de contrôler l'existence de la phase spinelle. L'aire spécifique croît considérablement avec la teneur en aluminium (10) passant de 30 à 180 m²/g pour les oxydes mixtes totalement substitués.

b) Imprégnation (11) :

Une solution de concentration connue de nitrate d'aluminium vient imprégner un oxyde de cobalt pur préparé selon a). Le mélange obtenu est évaporé à sec au bain de sable. Le solide est ensuite recuit sous courant d'oxygène à des températures toujours inférieures à celles d'obtention de la matrice initiale (Co_3O_4 pur). L'aire spécifique reste, dans ce cas, celle du départ.

2° - MESURES DE CONDUCTIVITÉ -

A) GENERALITES SUR LES CONDITIONS DE MESURE DE LA CONDUCTIVITE :

Les mesures sont toujours effectuées sous courant gazeux. Le montage représenté sur la figure 1 permet de travailler à pression atmosphérique. Nous avons un circuit principal d'azote dans lequel on injecte de l'oxygène ou d'autres gaz. Le débit total à la sortie de la cellule est < 10 l/h, ce qui nous permet d'assurer, au moyen des pièges à carboglace, une teneur en eau < 10 ppm compatible avec des mesures reproductibles.

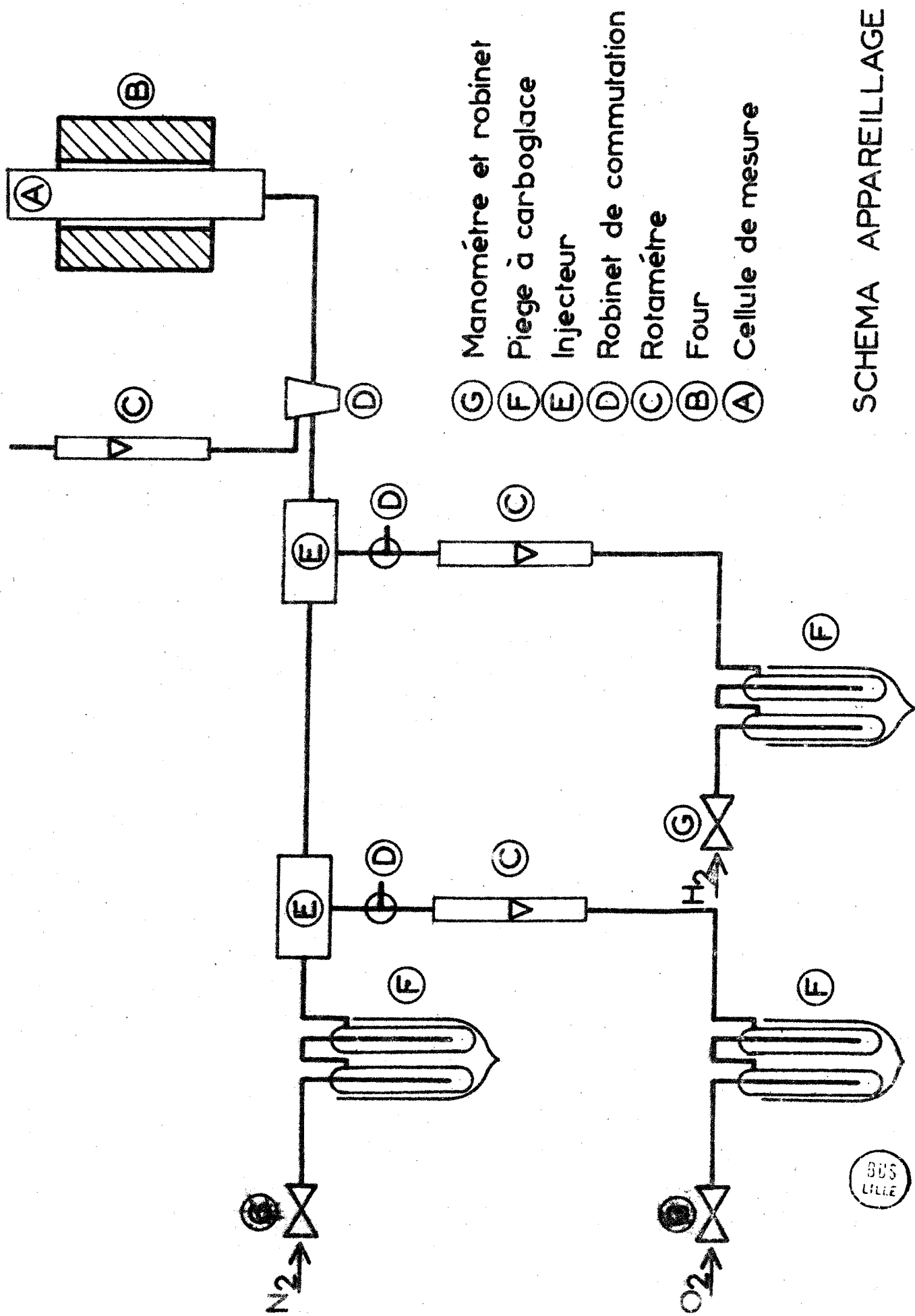
Les gaz utilisés proviennent de bouteilles fournies par la Société l'Air Liquide. L'azote est de qualité "R" (oxygène et eau < 10 VpM, hydrogène < 5 VpM), l'oxygène est de qualité N45 (99,995% de pureté) ; l'hydrogène est de qualité U (oxygène et eau < 5 VpM, azote < 40 VpM, hydrogène et deutérium $> 99,995\%$).

B) MESURE DE LA CONDUCTIVITE EN BASSE FREQUENCE :

a) Cellule de conductivité :

Les principes guidant la fabrication de la cellule devaient tenir compte de plusieurs faits :

- inhérent au solide : utilisation de solides pulvérulents
- inhérent aux conditions de travail ; les mesures doivent pouvoir être faites dans une gamme de température allant de l'ambiante à 400°C (domaine de température où les mesures d'activité catalytique furent effectuées), sous des atmosphères variables.



SCHEMA APPAREILLAGE

fig 1

Le modèle que nous avons retenu est constitué selon le principe des réacteurs repliés (9) : les gaz sortant réchauffent les gaz entrant. Cette cellule est entièrement en pyrex à l'exception de la partie "active".

La partie "active" de la cellule représentée sur la figure 2 est constituée d'un piston en acier (A), d'un poids de 250g environ, enfermé dans du verre pyrex grâce aux passages Kovar-Pyrex. A une de ses extrémités a été sertie une couronne d'or (D) reliée par brasure à un fil d'argent (I). La souplesse du raccord électrique est assurée par un bobinage du fil conducteur (I) sur lui-même. Nous préférons utiliser l'argent plutôt que l'or car, à conductibilités électriques voisines (de $3 \text{ à } 5 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \times \text{cm}^{-1}$ à 100°C), la résistance mécanique du premier est supérieure (charge de rupture $3 \cdot 10^3 \text{ kg/cm}^2$ contre $2 \cdot 10^3 \text{ kg/cm}^2$).

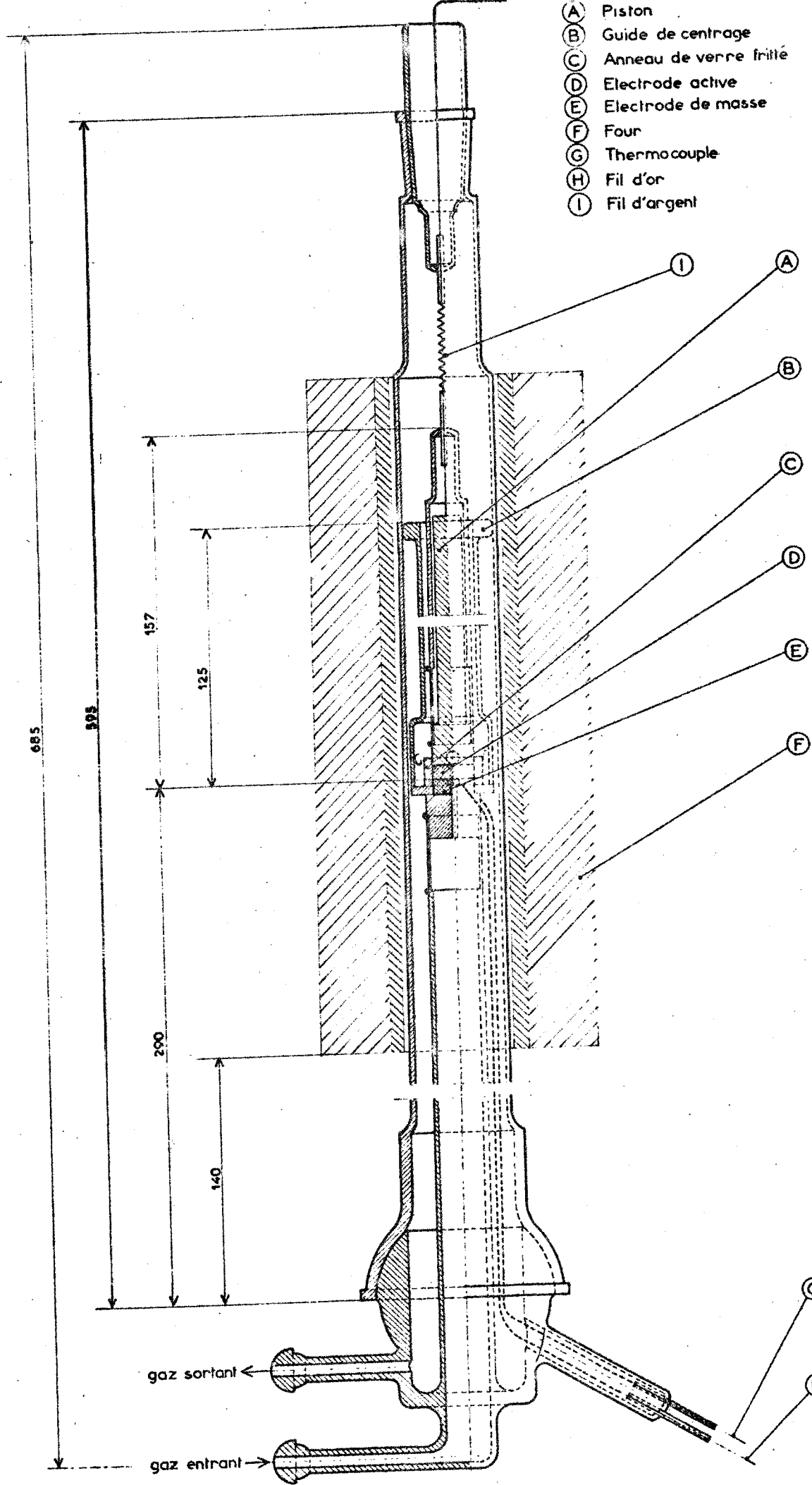
L'autre partie de la cellule (E) est constituée également d'une couronne d'or percée au centre où vient s'enchasser un petit cylindre de verre fritté de $0,5 \text{ cm} \times 0,2 \text{ cm}$. Le solide pulvérulent à étudier est disposé sur cette partie et on évite sa dispersion à l'extérieur au moyen d'une bague de verre fritté (C) qui vient exactement s'ajuster sur la couronne d'or. On dispose ainsi d'un petit creuset où se trouve la poudre. L'électrode active (D) solidaire du piston vient alors comprimer la poudre avec une pression de 250 g/cm^2 . Afin d'assurer un meilleur ajustage à l'ensemble, la face de cette électrode est percée en son milieu d'un trou coïncidant avec le cylindre de verre fritté. Des rainures ont été également tracées sur la face (D) pour assurer un meilleur écoulement des gaz et éviter ainsi les surpressions qui entraînent toujours un départ de la poudre.

Le prélèvement de la température est réalisé au moyen d'un thermocoaxe chromel-alumel (G) brasé dans la partie en acier de l'électrode (E). Le fil d'or (H) permettant la mesure électrique est également brasé dans la rondelle d'or de l'électrode de masse.

Les gaz entrant, passent dans la partie centrale et, après diffusion dans le petit cylindre de verre fritté dans (E), viennent balayer le catalyseur déposé sur l'électrode de masse.

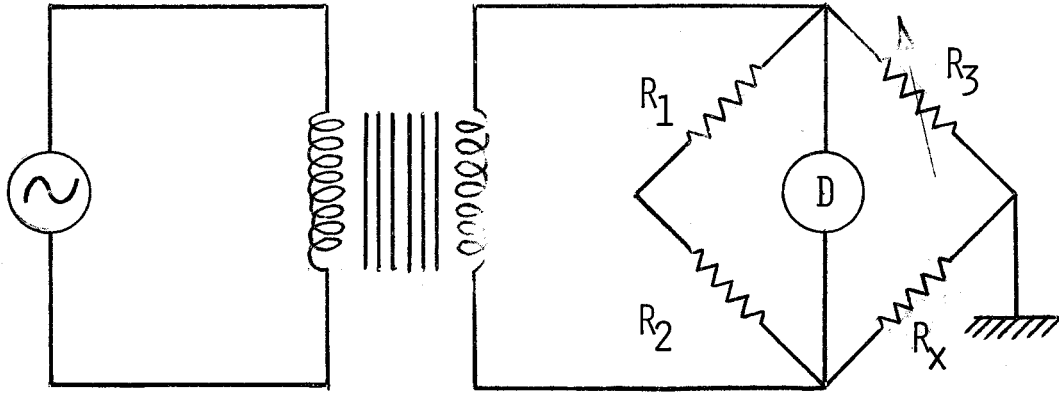
b) Mesures de conductivité :

La résistance entre les deux électrodes est mesurée en courant alternatif. Les fils (I) et (H) sont reliés aux bornes d'une boîte de résistances A.O.I.P.. Le schéma du montage est représenté à la page suivante.



- (A) Piston
- (B) Guide de centrage
- (C) Anneau de verre fritté
- (D) Electrode active
- (E) Electrode de masse
- (F) Four
- (G) Thermocouple
- (H) Fil d'or
- (I) Fil d'argent

CELLULE DE MESURE



Ce montage est celui d'un pont de WHEATSTONE : une des branches est la résistance R_x à mesurer. Un générateur (G), Basse Fréquence ($f = 500$ kHz), fournit une tension variable de 0 à 10 V, qui alimente le pont en courant alternatif. Le détecteur (D), placé à la sortie, est un amplificateur sélectif qui accroît la sensibilité d'un millivoltmètre électronique utilisé comme appareil de zéro.

Quand le pont est équilibré :

$$R_x = \frac{R_2 \times R_3}{R_1} = \rho R_3$$

ρ est le rapport de tête de pont variable fourni par le constructeur avec la boîte A.O.I.P..

Ainsi que nous l'avions précédemment dit, les mesures effectuées à vide montrent que les contacts électriques sont bons et la résistance à vide faible $\approx 0,1\Omega$. La partie de la cellule contenant le catalyseur est placée au milieu d'un four à l'endroit où le profil de température est le plus plat. L'existence d'un champ magnétique dans l'axe du four est évitée au moyen d'un double bobinage des résistances. Le régulateur de température peut également être utilisé en programmeur suivant des vitesses de chauffe et de refroidissement variables.

c) Mode opératoire :

0,15g de solide frais (c'est-à-dire n'ayant subi aucun autre traitement que celui de sa préparation) sont disposés dans la cellule et laissés 12 heures à température ambiante, sous un mélange oxygène-azote ($p_{O_2} = 0,25$ atm.). On pèse l'échantillon avant la mesure et après. La quantité de produit entraîné par le courant gazeux n'excède pas 5% de la quantité initiale.

Afin de pouvoir effectuer des comparaisons entre les différents échantillons, nous prenons toujours la même masse de solide, ce qui a pour avantage de nous fournir une épaisseur pratiquement constante de poudre ($\approx 0,1$ cm).

Des essais préalables nous ont montré que l'on pouvait ramener la mesure de la résistance à celle d'un conducteur de géométrie parfaitement définie

$$R = \frac{l}{S} \times \rho$$

S : section des électrodes, ici = $1,34 \text{ cm}^2$

l : hauteur du cylindre constitué par la poudre.

La conductivité est donc :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R_x} \times \frac{l}{S}$$

Nous avons également constaté que la loi d'OHM était vérifiée pour des tensions variant de 0 à 30 V, c'est-à-dire que : R est indépendant de V.

La d.d.p. appliquée aux bornes des électrodes pour toutes les mesures est de 5 Volts.

Le solide est, dans tous les cas, soumis au cycle suivant :

- Chauffage jusqu'à 400°C environ à raison de $40^\circ\text{C}/\text{heure}$
- L'échantillon est laissé à 400°C pendant 12 heures
- Refroidissement jusqu'à 100°C avec la même vitesse de programmation.

Nous utilisons cette vitesse de chauffage car des études préalables, effectuées en montant brutalement la température ($50^\circ\text{C}/5$ minutes) alors que les autres conditions restaient identiques (même quantité de solide, même débit gazeux...) nous ont montré que l'équilibre entre le solide et la phase gaz n'est pas réalisé.

Alors, la conductivité varie au cours du temps, même si le système se trouve à l'équilibre thermique (température constante).

En traçant le logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température absolue, nous obtenons des droites correctes lors du refroidissement de l'échantillon

Ces droites peuvent être représentées par l'équation :

$$\text{Log } \sigma = \text{Log } \sigma_0 - E_A/RT$$

E_A : énergie d'activation apparente de la conductivité

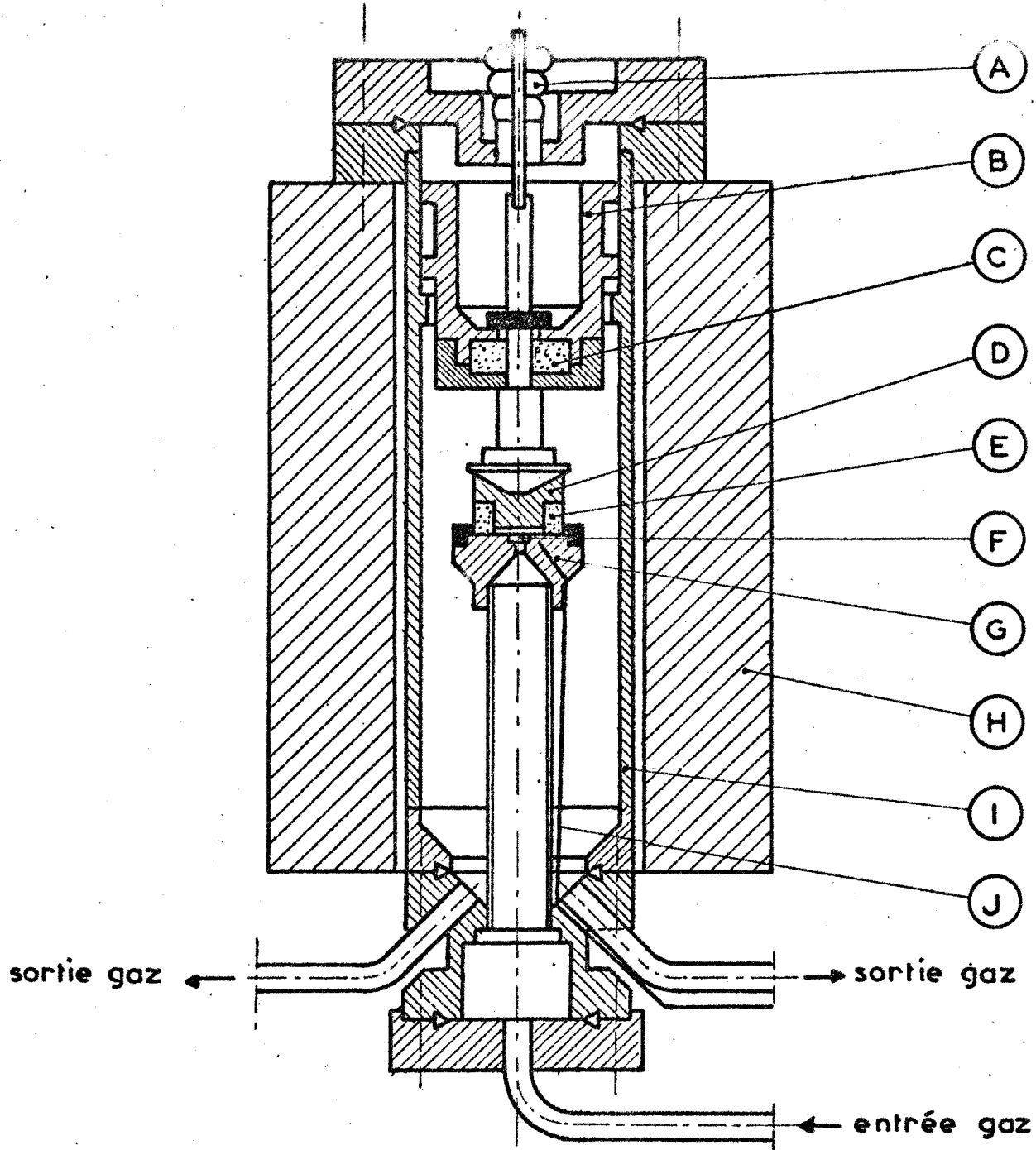
σ_0 : correspond à la conductivité pour $1/T = 0$.

C) MESURES DE LA CONDUCTIVITE EN MOYENNE FREQUENCE :

Lorsque la conductivité est très faible, ce qui est le cas des spinelles mixtes $\text{Co}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_4$, les mesures de conductivité se ramènent à celles des conductivités équivalentes des diélectriques.

a) Cellule de conductivité (fig. 3) :

La cellule de mesure a été construite par DEPOORTER ET CLEMENT. Elle fut d'abord utilisée pour des travaux de recherche sur l'oxyde de zinc (SANCHEZ, puis BONNELLE (12)). Elle est réalisée en acier inoxydable 18/8. Le solide étudié s'y trouve sous la forme d'une pastille cylindrique de 0,28 cm de diamètre et de 2.10^{-2} cm de hauteur pour une prise d'essai de 0,2g. Il est maintenu en place par une bague de verre fritté. Les gaz de traitement parviennent à l'échantillon par l'intermédiaire d'une pastille de verre fritté (F), située au centre de l'électrode (G). Une pression d'environ 120 g/cm^2 est obtenue par une masse en acier de 725g qui sert d'électrode active (B) et (D). L'isolement électrique est assuré par un passage Kovar-Pyrex (A) et une bague de céramique (C). La température est prélevée au niveau du solide par un thermocouple chromel-alumel (J) brasé dans l'électrode de masse (G).



CELLULE DE MESURE DE CONDUCTIVITE

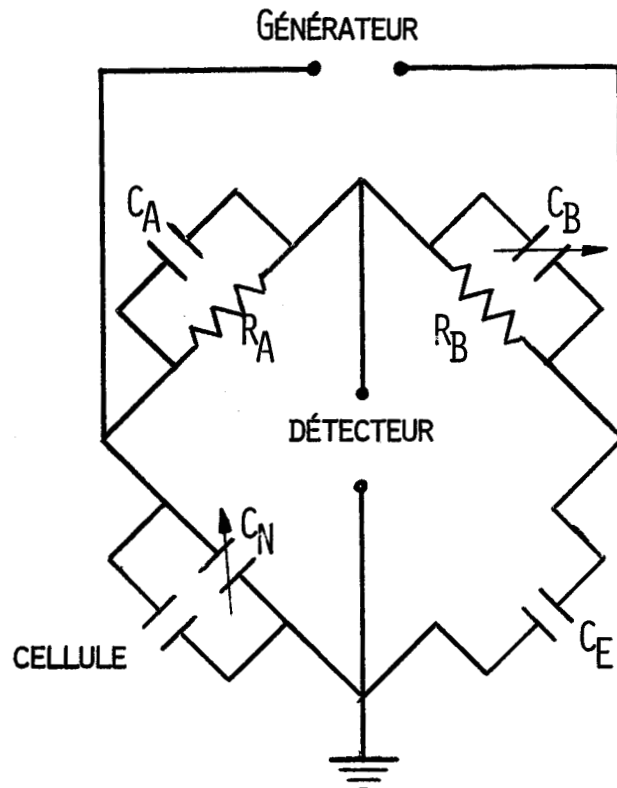
- (A) Passage verre kovar
- (B) Piston de tassement
- (C) Bague de céramique
- (D) Electrode active
- (E) Bague de verre fritté
- (F) Pastille de verre fritté
- (G) Electrode de masse
- (H) Four
- (I) Corps de cellule
- (J) Thermo couple



Fig 3

b) Mesures de conductivité :

La résistance équivalente du circuit est déduite de la mesure de la capacité du condensateur constitué par les électrodes entre lesquelles se trouve le catalyseur. Il est l'un des bras d'un pont de SCHERING alimenté par un générateur RIBET-DESJARDINS (20 à 10^5 Hz). Le détecteur est l'amplificateur GENERAL RADIO, utilisé précédemment.



On emploie la méthode de substitution (13) : une première fois, l'équilibre du pont est réalisé de la façon suivante : on retire du circuit la cellule de mesure, on ajuste les condensateurs variables C_B et C_N après avoir introduit un condensateur extérieur C_E fixe. Par construction C_B donne directement l'angle de perte D_1 . La seconde fois, l'équilibre est réalisé de la même façon mais, après avoir remis la cellule en circuit. On note alors les nouvelles valeurs : C_{N2} et D_2 .

Le condensateur avec le diélectrique est équivalent à un circuit RC classique. La capacité d'un tel circuit est :

$$C_X = \frac{C_{xs}}{1 + D_x^2}$$

et la résistance parallèle équivalente :

$$R_X = \frac{1 + D_x^2}{2\pi f C_{XS} D'_x}$$

f : fréquence de travail

$C_{XS} = C_{N1} - C_{N2} = \Delta C$ valeurs des deux équilibres successifs

$D_x = C_{N2} / \Delta C \times \Delta D$ avec $\Delta D = C_{B2} - C_{B1} \equiv D_2 - D_1$

c) Mode opératoire :

Les surfaces des électrodes étant plus importantes, nous prenons 0,2g de solide que nous traitons comme précédemment à température ambiante pendant 12 heures. La montée et la descente en température sont effectuées avec les ^{mêmes} vitesses (40°C/heure). Mais, nous restons au moins une heure à chaque nouvelle température de mesure. Ainsi, nous minimisons les effets de dérive dus à l'inertie thermique de l'ensemble four-cellule en acier.

3° - MESURES DE L'ÉCART À LA STOECHIMÉTRIE -

A) APPAREILLAGE :

Nous disposons d'une microbalance enregistreuse symétrique SARTORIUS type 4102 (portée maximale 1g - sensibilité $0,5 \cdot 10^{-6}$ g). Le solide étudié est disposé dans une des nacelles d'aluminium, la seconde contient des billes de verre. Le chauffage ou le refroidissement est réalisé simultanément dans les deux tubes laboratoire.

B) MESURES :

a) Introduction :

Nous avons choisi la réduction totale du solide par l'hydrogène comme méthode de mesure de l'écart à la stoechiométrie. En effet, en utilisant cette technique, le solide se trouve dans un état bien défini et dans des conditions proches de celles des mesures d'activité catalytique.

Les mesures de densité au pycnomètre à phtalate de diéthyle montrent une dispersion des résultats trop importante pour tirer des conclusions valables. La pulvérulence des catalyseurs et leur aire spécifique élevée rend, en effet, leur dégazage difficile à la température de 20°C.

b) Conditions opératoires :

Le solide est d'abord maintenu sous vide (10^{-4} torr) à la température de 100°C pendant 5 heures. Durant cette période, l'oxyde perd essentiellement de l'eau. Il est ensuite laissé sous oxygène jusqu'à 350°C. Pendant cette montée en température, nous observons une prise de poids. Une fois la stabilisation obtenue, nous tirons sous vide 15 minutes environ, puis réadmettons l'oxygène. Ce traitement alterné a pour but d'éliminer les dernières traces d'eau et d'obtenir ainsi une indication constante de masse m_0 significative. Nous admettons enfin l'hydrogène et attendons la stabilisation. Là, nous procédons à une séquence alternée hydrogène vide jusqu'au poids final m_f . La différence $\Delta m = m_0 - m_f$ correspond au départ d'oxygène du solide.

c) Détermination de l'écart à la stoechiométrie :

Dans le domaine de température où nous procédons à la réduction, le mécanisme est le suivant :



L'obtention de cobalt métallique est conforme aux résultats antérieurs (14). Nous avons vérifié l'état final du solide obtenu par des clichés de R.X. : nous n'avons jamais de CoO , mais bien les raies caractéristiques du Co métallique. Dans la mesure où notre solide présente des défauts de métal, nous écrirons la formule moléculaire suivante : $\text{Co}_{3-\epsilon}\text{O}_4$, la masse molaire correspondante sera :

$$M_{\text{ex}} = 240,82 - 58,94 \epsilon$$

Cette masse est déterminée expérimentalement :

$$M_{\text{ex}} = 64 \times \frac{m_0}{\Delta m}$$

64 : correspond au poids des quatre atomes d'oxygène transformés en eau

m_0 : poids de la prise d'essai dans les conditions expérimentales déjà vues

Δm : perte de poids enregistrée

Le défaut de métal ϵ est donné par la relation :

$$\epsilon = 4,085 - 1,085 \frac{m_O}{\Delta m}$$

$$\epsilon = \alpha - \beta \frac{m_O}{\Delta m}$$

L'erreur commise est :

$$\Delta\epsilon = \Delta\left(\beta \frac{m_O}{\Delta m}\right) = \left\{ \frac{\Delta m_O}{m_O} + \frac{\Delta(\Delta m)}{\Delta m} \right\} \times \beta \times \frac{m_O}{\Delta m}$$

avec $\Delta\beta = 0, \Delta m_O \approx \Delta(\Delta m) \approx 10^{-5} \text{ g}$

on trouve $\Delta\epsilon < 10^{-2}$

La limite inférieure du défaut de métal dosable avec cette méthode est $\epsilon \approx 10^{-2}$. Cette technique de dosage par réduction est inapplicable au spinelle mixte $\text{Co}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_4$, car nous ne sommes pas sûrs du résultat final qui peut être Co et Al, Co et Al_2O_3 ou même Co et CoAl_2O_4 (15). De plus, la présence éventuelle d'alumine risque de perturber les mesures car elle retient énormément d'eau.

4° - ACTIVITÉ CATALYTIQUE -

L'activité catalytique de nos solides est vérifiée au moyen d'une réaction test (oxydation du méthane), mise au point au laboratoire par P. SPENDER (8).

A) APPAREILLAGE :

Au laboratoire nous utilisons la technique du microréacteur différentiel largement décrit dans les thèses précédentes (9, 16, 17).

B) MESURE D'ACTIVITE CATALYTIQUE :

L'obtention d'une mesure d'activité significative nécessite de nombreuses conditions : purification soignée des réactifs, atteinte du régime de "bon fonctionnement" du réacteur (régime correspondant à l'absence de gradients de chaleur et de matière).

Le solide, déposé en quantité très faible (2 à 5 10^{-3} g) dans le réacteur, est soumis au mélange réactionnel pendant un minimum de 14 heures (mise en route automatique de l'appareillage). Après une désactivation de l'ordre de 10% toujours observée, qui dure une dizaine d'heures, on peut procéder aux mesures proprement dites. L'enregistrement alterné de la température et du taux de réaction τ (la vitesse de réaction est $v = F \times \tau$ avec F le débit total) permet le tracé d'un graphe d'ARRHENIUS et l'extrapolation à la température de référence $T = 441,5^{\circ}\text{C}$ (9), conséquence de la loi de compensation (18). La comparaison des activités de différents catalyseurs se fait au moyen de l'activité intrinsèque ramenée à la température citée :

$$a_i = \frac{v}{m.A}$$

la vitesse est rapportée à l'unité de masse m et d'aire spécifique A du solide.

A est obtenu par la méthode B.E.T. gravimétrique par absorption d'argon. m est déterminé par une méthode colorimétrique basée sur la formation de complexes colorés des sels de Co^{2+} : $\{(\text{CNS})_4\text{Co}\}^{2-}$.

--ooo0ooo--

CHAPITRE II

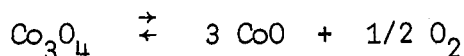


PROPRIETES DU SPINELLE PUR TRAITÉ A DIFFERENTES TEMPERATURES SOUS OXYGENE

--ooo0ooo--

1° - PRÉPARATION -

Le prétraitement du solide est réalisé sous oxygène à des températures croissantes. Le domaine de stabilité thermodynamique de l'oxyde, type spinelle, se situe entre la température ambiante et 900°C sous $p_{O_2} = 1 \text{ atm.}$ (19, 20). Au-delà, on observe la transformation en monoxyde selon la réaction :



Le contrôle de l'état solide peut se faire par dosage de l'oxygène ($O/Co = 1,33$ pour Co_3O_4 et 1,0 pour CoO (21)), par dosage des proportions relatives des cations de différent degré d'oxydation $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ (22) et également de manière plus physique par analyse aux rayons X (Co_3O_4 a = 8,08 Å cubique de structure spinelle alors que pour CoO a = 4,26 Å c.f.c. structure NaCl (23)). L'utilisation de ces différentes techniques dépend beaucoup des proportions relatives des ions en présence et de la coexistence ou non des phases cristallines différentes. Nous sommes partis d'une même préparation de Co_3O_4 obtenue par décomposition thermique de carbonate de cobalt comme indiqué précédemment. Les divers échantillons sont portés à des températures comprises entre 450 et 700°C pendant 17 heures sous oxygène, puis trempés à la température de 20°C. En laissant le solide pendant un temps suffisamment long à haute température, nous atteignons un équilibre correspondant à une certaine distribution des ions et des défauts s'il en existe. Cet état se trouve "gelé" lors de la trempe.

2° - CARACTÈRES PHYSIQUES DU SOLIDE -

Le catalyseur se présente sous l'aspect d'une poudre noire de fine granulométrie dont la coloration s'atténue avec la température de traitement. Corrélativement, son dépôt sur la sonde du microréacteur devient de plus en plus difficile. Les mesures d'aires spécifiques montrent une décroissance continue en fonction de la température de recuit (24, 25). Les résultats sont consignés dans le tableau suivant et reportés sur le graphe (fig.4).

T°C	Aire spécifique (m ² /g)
450	28
500	24,5
570	7
620	9
700	2,7
800	1,8

L'explication de cette diminution de l'aire spécifique est simple dans la mesure où le solide ne présente pas de micropores (26), l'aire spécifique mesurée est fonction de la surface externe d'un grain assimilé à une sphère de diamètre apparent D et rapportée à son unité de masse :

$$A = \frac{\pi D^2}{\frac{1}{6} \pi D^3 \rho} = \frac{6}{D \cdot \rho}$$

avec ρ la masse spécifique du solide en g/cm³.

Si la masse spécifique du solide varie très peu (ce que nous avons vérifié par calcul à partir de l'écart à la stoechiométrie et mesures pycnométriques), l'aire spécifique doit croître comme l'inverse du diamètre apparent du grain. Nous avons pris des clichés au microscope électronique et les deux exemples cités sont particulièrement significatifs.

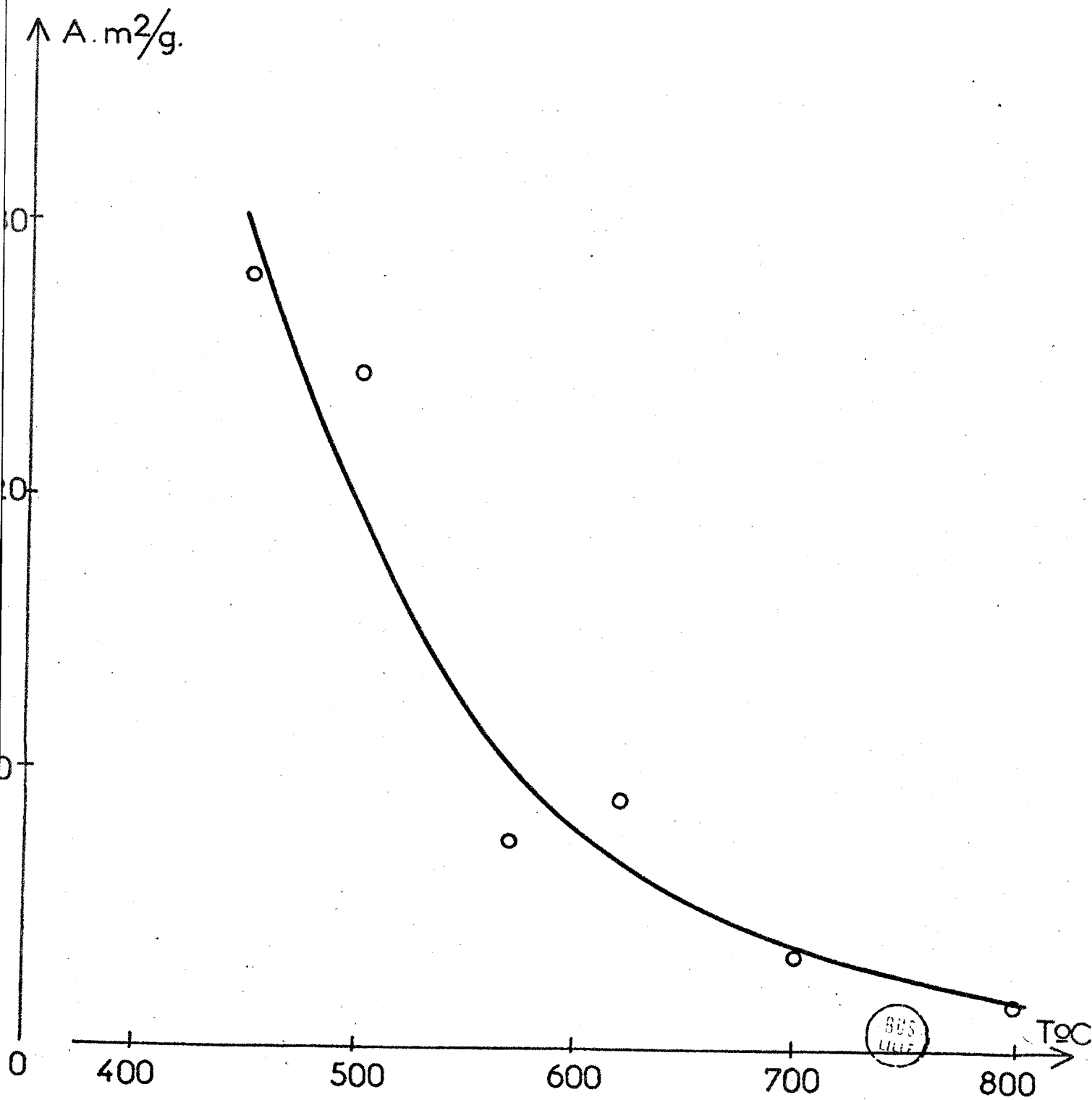
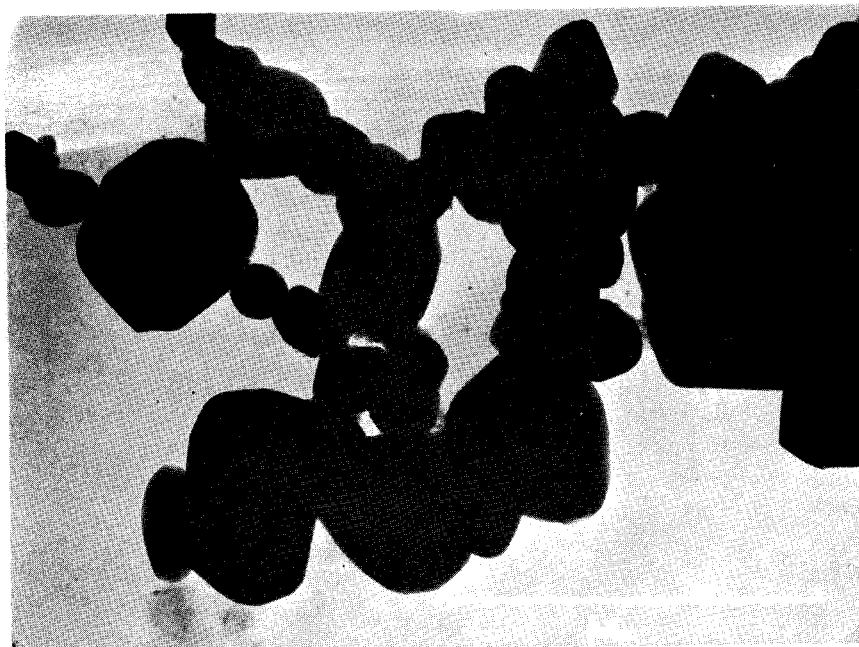
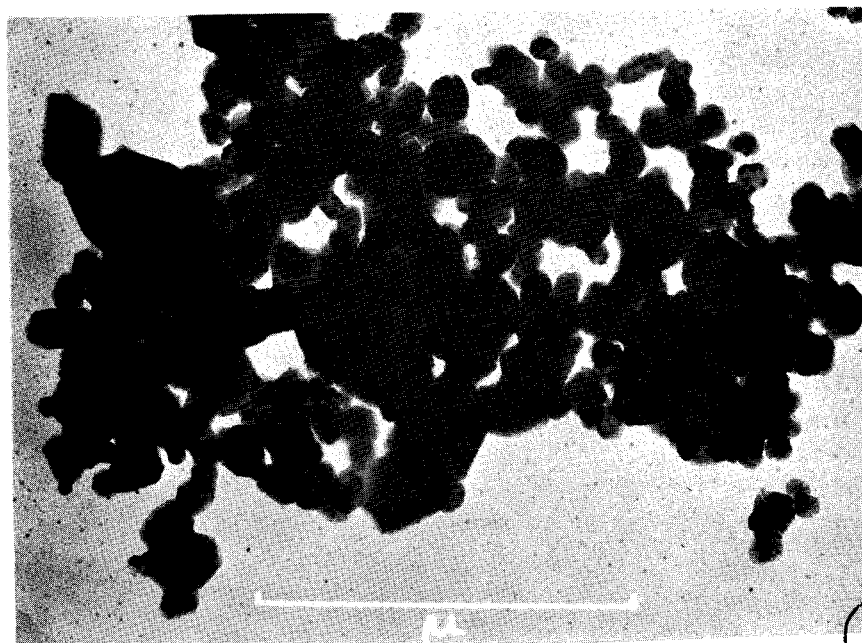


fig 4



CLICHE I : $D_{\text{moy.}} = 0,31 \mu$
A.S. = $2,7 \text{ m}^2/\text{g}$
T = 700°C



CLICHE II : $D_{\text{moy.}} = 0,15 \mu$
A.S. = $7 \text{ m}^2/\text{g}$
T = 570°C



Compte tenu des incertitudes sur la mesure du diamètre apparent et des aires spécifiques, nous pouvons considérer la relation précédente comme vérifiée. Les clichés de rayons X (diagrammes de DEBYE et SCHERRER), effectués pour chaque échantillon, ne montrent aucune évolution du paramètre cristallin a .

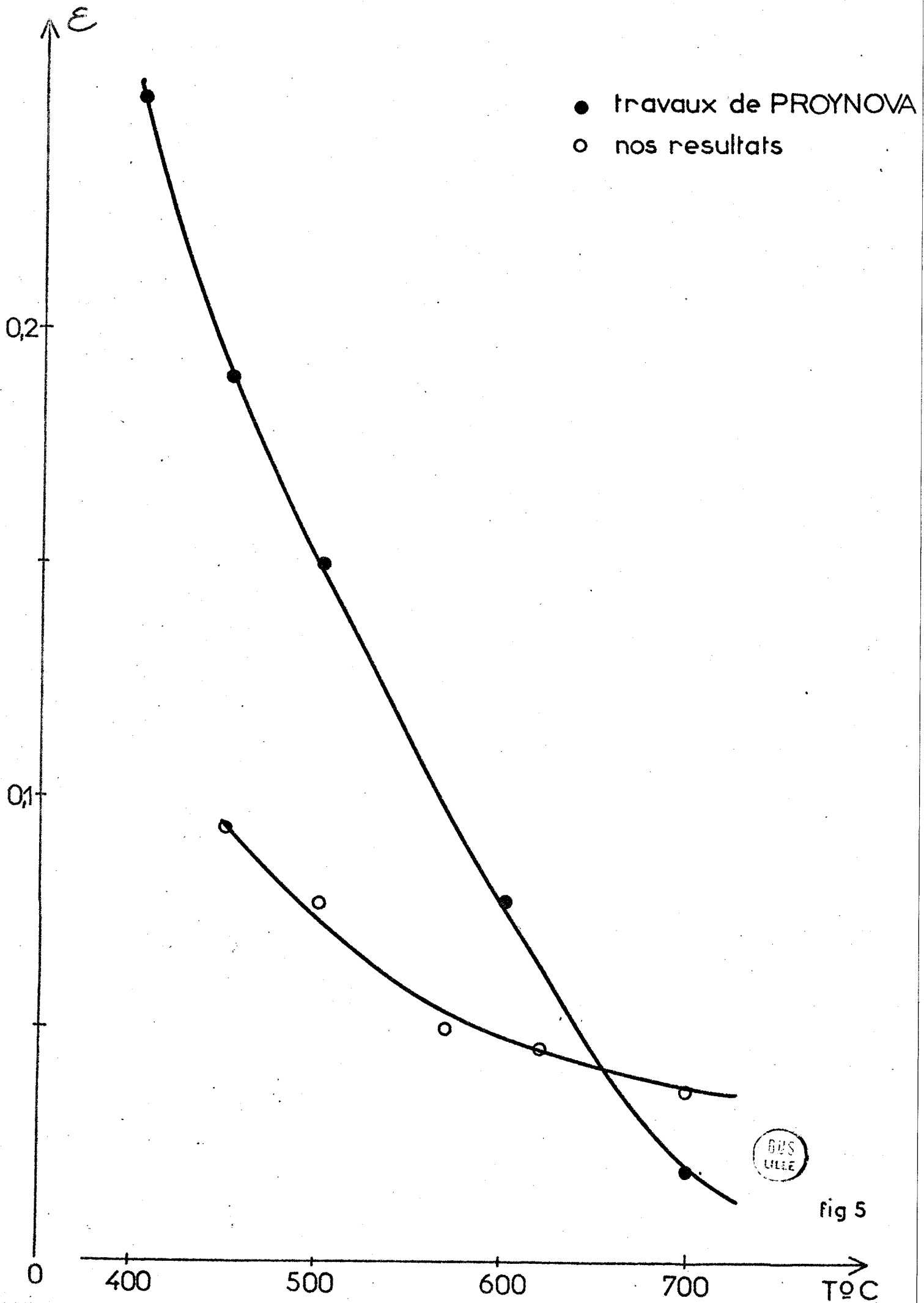
3° - ÉCARTS À LA STOECHEIOMÉTRIE -

Les écarts à la stoechiométrie sont d'autant plus faibles que la température de traitement du solide est élevée, ainsi que le montre le tableau suivant :

T°C	$m_o \times 10^3$ g	$\Delta m \times 10^3$ g	$M_{exp.}$	ϵ
450	10,60	2,88	235,34	0,09 (3)
500	19,09	5,18	236,31	0,07 (8)
570	10,61	2,85	237,81	0,05 (1)
620	17,21	4,62	238,05	0,04 (7)
700	12,20	3,27	238,58	0,03 (8)

Dans ce tableau sont successivement présentés : la température de traitement du solide, le poids de référence m_o , la perte de poids correspondant à la réduction Δm et l'écart à la stoechiométrie ϵ . Le graphe (fig. 5) montre bien l'évolution de cet écart avec la température.

Pour expliquer un écart à la stoechiométrie tel que le rapport O/Co soit supérieur à 1,33, PROYNova et MEHANDJEVA (25) supposent une décomposition du solide qui ne serait pas totale. Les études préliminaires (10), avec analyse thermogravimétrique, ont montré la totale décomposition vers 300°C du carbonate de cobalt. La convergence de nos résultats avec ceux de PROYNova, portés sur la figure 5, est manifeste. La différence entre les valeurs numériques des deux courbes peut s'expliquer par l'origine des produits minéraux qui ont servi à la préparation. De plus, la manière d'obtenir l'oxyde est différente : PROYNova utilise différents précipités de carbonate et prolonge plus ou moins sa décomposition ; nous, nous utilisons divers échantillons d'un même oxyde.



4° - ACTIVITÉ CATALYTIQUE -

Les activités catalytiques sont mesurées à la température de référence de 441,5°C, avec les pressions partielles suivantes : $p_{O_2} = 0,96$ atm. et $p_{CH_4} = 4 \cdot 10^{-2}$ atm..

Les résultats sont les suivants :

T°C	A_1 (moles $CO_2 \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$) $\times 10^2$	E (Kcal.mole ⁻¹)
450	1,40	20,7
500	1,03	21,2
570	0,46	22,3
700	0,40	23,4

On remarque que l'activité intrinsèque diminue considérablement, ce qui s'accompagne d'une légère augmentation de l'énergie d'activation de la réaction E.

5° - MESURES DE CONDUCTIVITÉ -

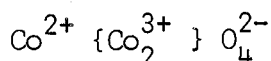
La conductivité des échantillons traités à ces mêmes températures montre une évolution comparable. Les valeurs sont ramenées à la température de référence précédemment citée. L'énergie d'activation de conduction reste pratiquement inchangée (voisine de 2 Kcal.mole⁻¹) quand on passe d'un échantillon à l'autre.

T°C	σ ($\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$) $\times 10^2$
450	4,45
500	3,30
570	2,76
620	3,30
700	2,34

6° - DISCUSSION DES RÉSULTATS -

L'explication de l'ensemble des faits expérimentaux nécessite la formulation d'un modèle de solide.

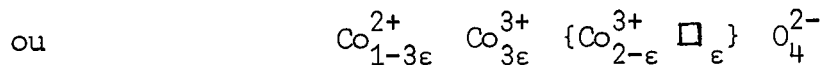
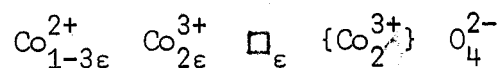
L'oxyde de cobalt possède une structure spinelle : les oxygènes sont disposés selon un assemblage cubique faces centrées et délimitent deux types de sites cristallographiques - 64 sites tétraédriques A et 32 sites octaédriques B par maille qui contient 8 groupements Co_3O_4 . Toutes les mesures cristallographiques (6) (27) et magnétiques (28)(29)(30)(31) effectuées sur le spinelle Co_3O_4 pur tendent à montrer qu'il est un "spinelle normal", c'est-à-dire que les cations Co^{2+} occupent les sites A et les cations Co^{3+} les sites B. Avec la formulation de BARTH et POSNJAK (32), les cations dans les sites octaédriques sont entre crochets, ce qui s'écrit :



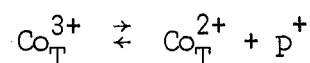
La conductivité des solides de type spinelle est souvent attribuée à l'échange d'un électron entre deux ions dans des sites cristallographiques équivalents. C'est par exemple le cas des ferrites de type spinelle (6) (33) : Fe_3O_4 correspond à la formule $\text{Fe}^{3+} \{ \text{Fe}^{3+} \text{Fe}^{2+} \} \text{O}_4^{2-}$ et l'échange d'électron se fait entre les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} dans les sites B. La forte conductivité de Fe_3O_4 est donc facilement explicable grâce à sa structure "spinelle inverse", mais dans le cas de Co_3O_4 cette conductivité de type intrinsèque ne peut exister et il est probable qu'elle est due à la présence d'une surstoéchiométrie en oxygène comme l'indiquent les dosages.

La présence de l'oxygène excédentaire en position interstitielle dans le réseau est structuralement impossible. Un tel modèle impliquerait une distorsion créée par l'introduction de l'ion volumineux O^{2-} (1,40 Å) dans un système cristallin très compact ($\text{Co}^{3+} \text{---} \text{O}^{2-} = 1,89 \text{ \AA}$ et $\text{Co}^{2+} \text{---} \text{O}^{2-} = 1,99 \text{ \AA}$) (27). Notre solide présente donc des défauts de type SCHOTTKY dont la formation est favorisée par son état de division (34). Ces défauts sont des vacances cationiques dont la vitesse de diffusion est appréciable : la température de TAMMANN du Co_3O_4 peut être estimée voisine de 350°C (T_0^f théorique = 1240°K (35)) ; ils se trouvent donc distribués dans l'ensemble du solide. L'existence de ces vacances cationiques entraîne un déséquilibre électrique, car il y a un excès de charges négatives dû aux ions O^{2-} (espèce la plus probable aux températures où nous travaillons). Comme le spinelle est normal, la charge des cations doit augmenter. Ce sont les ions Co^{2+} , présents dans les sites tétraédriques, qui peuvent seuls le faire : ils passent à l'état Co^{3+} . La com-

pensation du déficit en charges positives est ainsi réalisée. L'électroneutralité du cristal étant rétablie, deux formulations sont possibles :



suivant la localisation du défaut dans un site tétraédrique ou octaédrique. Le nombre d'ions Co_T^{3+} est faible devant celui des ions Co_T^{2+} , la conductivité électrique a lieu par saut de trous d'un ion Co_T^{3+} à un ion Co_T^{2+} soit :



p^+ symbolise un trou.

La loi d'action de masse peut être appliquée à cet équilibre :

$$K = \frac{\{p^+\}}{\{\text{Co}_T^{3+}\}}$$

la concentration en Co_T^{2+} reste pratiquement constante.

La conductivité d'un semiconducteur de type p se ramène à :

$$\sigma = k \{p^+\} = k' \{\text{Co}_T^{3+}\}$$

La stoechiométrie fournit les deux relations suivantes :

- dans le cas d'un défaut en site tétraédrique : $\frac{1}{2} \{\text{Co}_T^{3+}\} = \{\varepsilon\}$
- lorsque le défaut est en site octaédrique : $\frac{1}{3} \{\text{Co}_T^{3+}\} = \{\varepsilon\}$

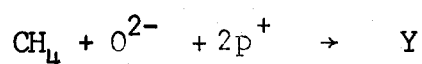
Dans les deux cas :

$$\sigma = k'' \{\varepsilon\}$$

k'' diffère suivant la localisation du défaut.

En passant aux logarithmes soit en traçant $\text{Log.}\sigma = f(\text{Log.}\epsilon)$, nous obtenons une pente voisine de 1 (Cf. fig. 6), ce qui confirme la contribution des défauts au mécanisme de semiconduction, mais n'en permet pas la localisation.

Le mécanisme de la réaction d'oxydation du méthane peut s'envisager comme une attaque des anions O^{2-} par l'action conjuguée du méthane et des trous avec réduction de 2 ions Co_T^{3+} à l'état de Co^{2+} .



Y est une espèce susceptible de réagir rapidement avec la phase gazeuse.

La vitesse de la réaction peut être exprimée par :

$$v = K \cdot \{\text{CH}_4\} \cdot \{\text{O}^{2-}\} \cdot \{\text{p}^+\}^2$$

$\{\text{O}^{2-}\}$ peut être considéré comme constant, indifférenciable de l'oxygène du réseau.

$\{\text{CH}_4\} = \text{Cste}$: fixée par les conditions expérimentales.

D'où :

$$v = K' \{\text{p}^+\}^2 = K'' \{\epsilon\}^2$$

On obtient donc une activité intrinsèque proportionnelle à ϵ^2 . L'expression est bien vérifiée en passant aux logarithmes ; la droite a une pente sensiblement égale à 2 (fig. 7).

--oooo0oooo--

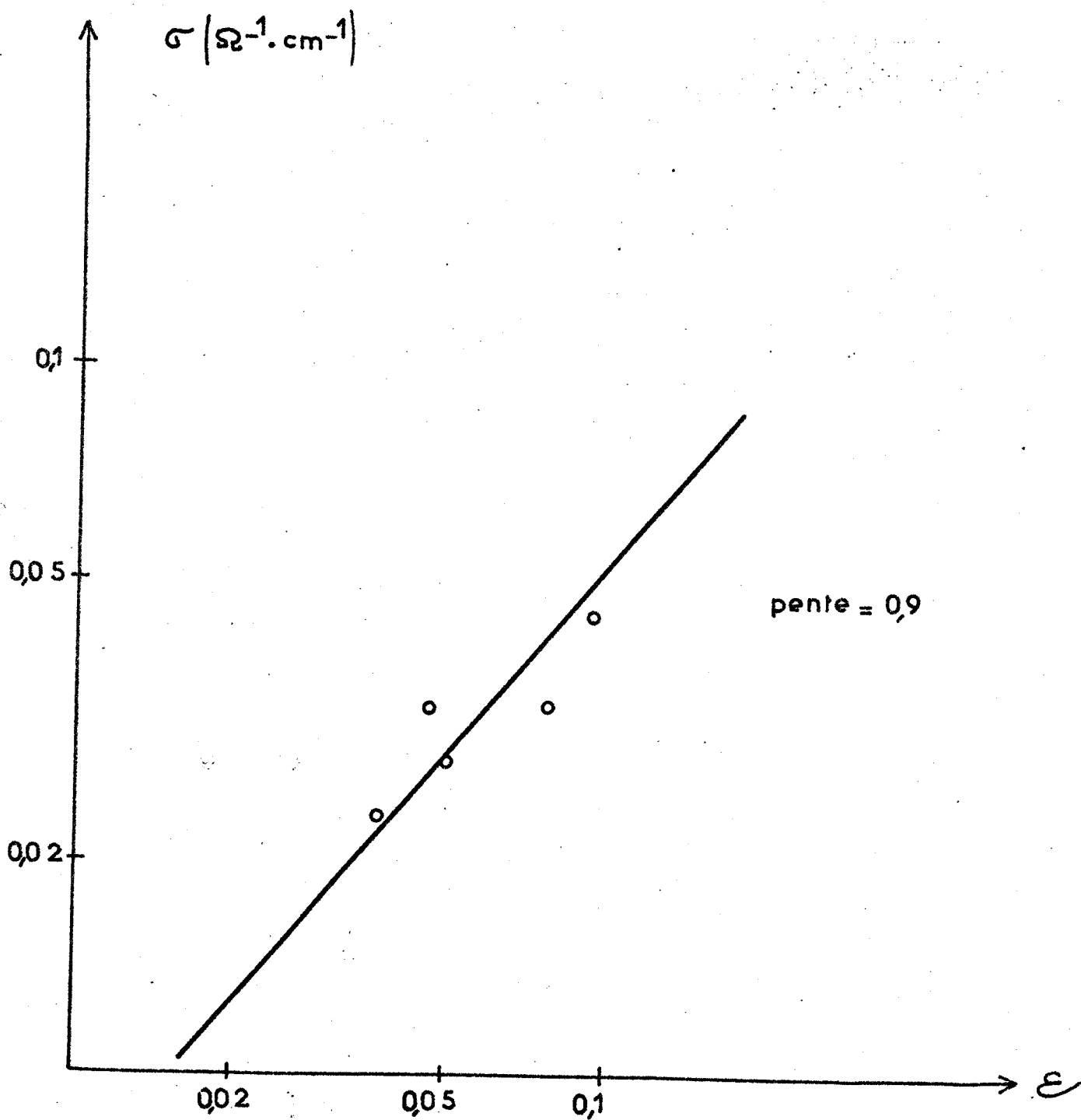


Fig 6

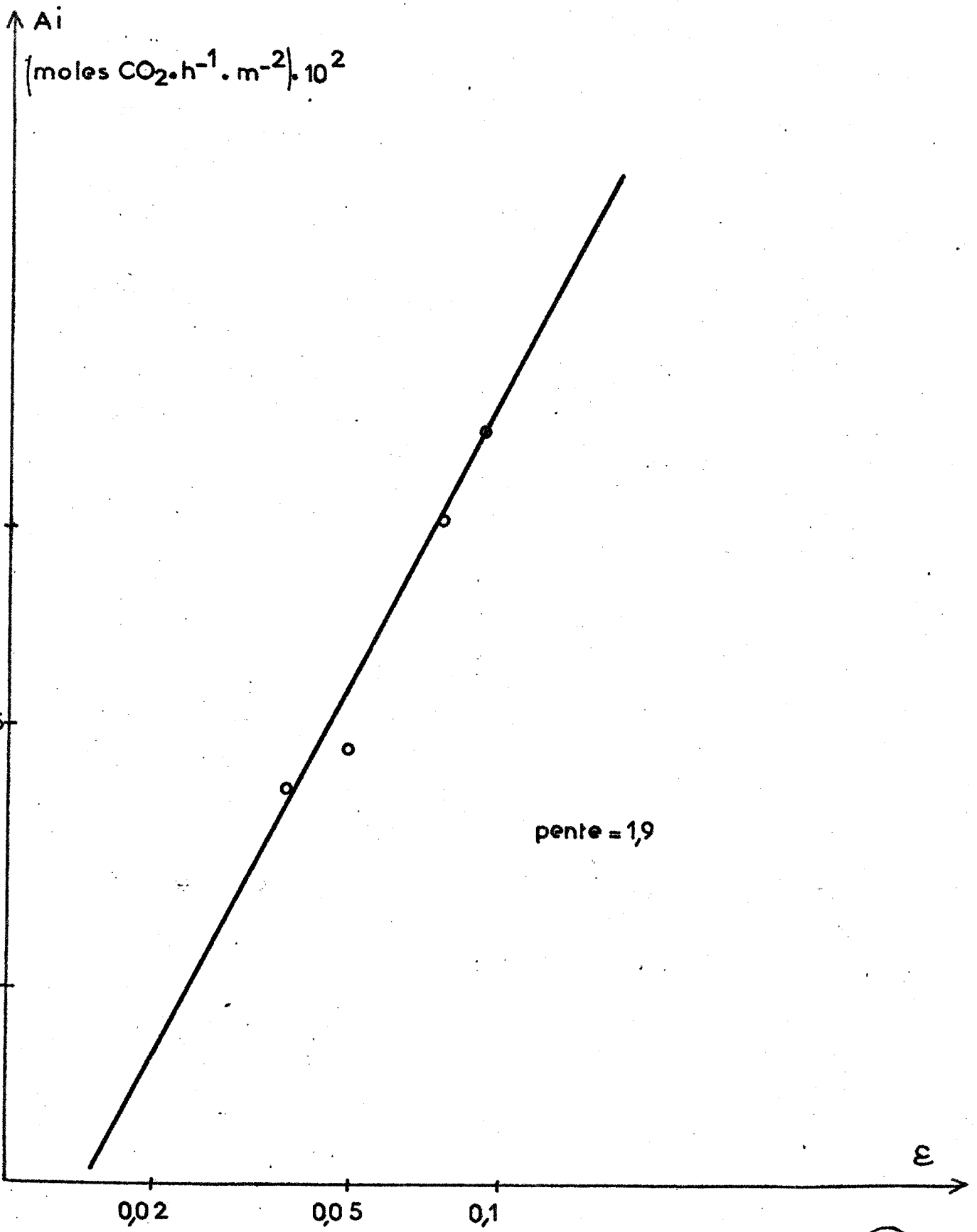


fig 7

CHAPITRE III

—ooo0ooo—

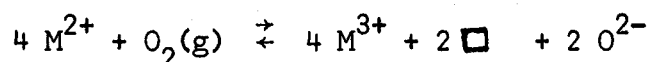
CONDUCTIVITE DU SPINELLE PUR SOUS DIFFERENTES ATMOSPHERES

--=00000000=--

1° - INFLUENCE DE LA PRESSION PARTIELLE D'OXYGÈNE -

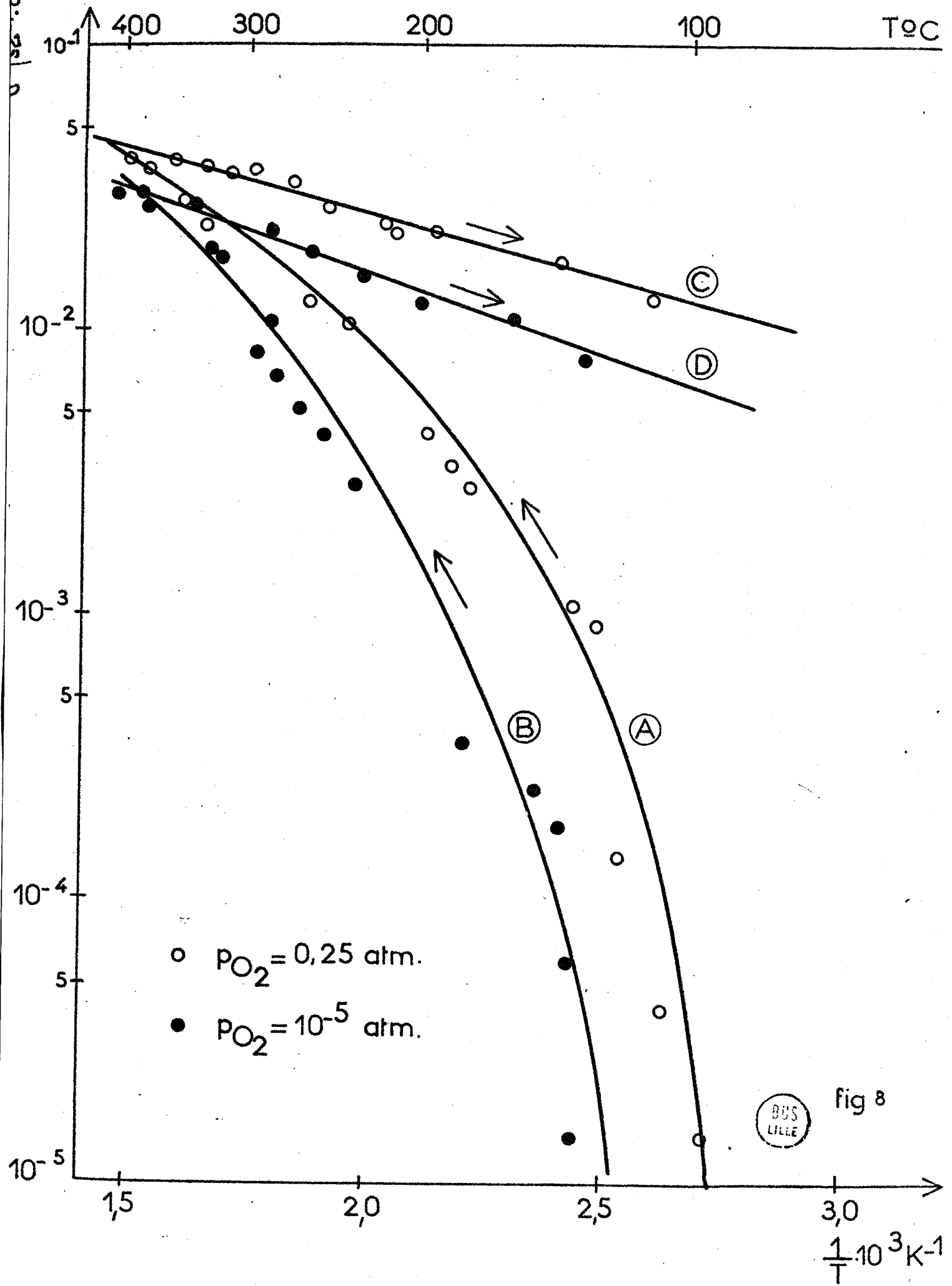
Lorsque le cycle précédemment décrit (cf. chap. I) est effectué, on observe d'abord (fig. 8) une augmentation rapide (courbe A) de la conductivité vers 200-300°C. A partir de ce domaine de température, la croissance de la conductivité devient plus faible, mais régulière. Quand la température décroît (courbe C), les variations de la conductivité sont plus faibles. En remplaçant, dans notre cycle thermique, l'oxygène par de l'azote R ($p_{O_2} = 10^{-5}$ atm.), les courbes (B) et (D) sont décalées des précédentes.

La diminution de la conductivité avec l'abaissement de la pression partielle d'oxygène va dans le sens d'une conductivité de type P. Ce qui a d'ailleurs été confirmé par les travaux de BAUSSART sur ce même solide (26) dans une cellule de type ARGHIROPOULOS (36) : il obtient un ordre positif par rapport à l'oxygène, de 1/6 environ, correspondant bien au mécanisme d'oxydation classique (37) :



M : symbolise un atome de métal.

Notre cellule ne permet pas d'effectuer des mesures d'ordre par rapport à l'oxygène, car le dégazage du solide sous vide est impossible. Cette dernière condition est nécessaire, comme l'indique HERMANN (38), pour avoir un ordre significatif.



Les énergies d'activation sont calculées à partir des pentes de (C) ou de (D) : elles sont voisines et comprises entre 2 et 3 Kcal.mole⁻¹. L'équilibre du solide avec la phase gaz est à ce moment réalisé : tous les points expérimentaux sont sur la droite (C) ou (D) ; par contre, au départ (courbes A et B), l'état du solide est mal défini (en particulier, on remarque la présence d'eau détectée par l'humidimètre, lors de la première montée en température).

2° - INFLUENCE D'UN MÉLANGE GAZEUX RÉDUCTEUR -

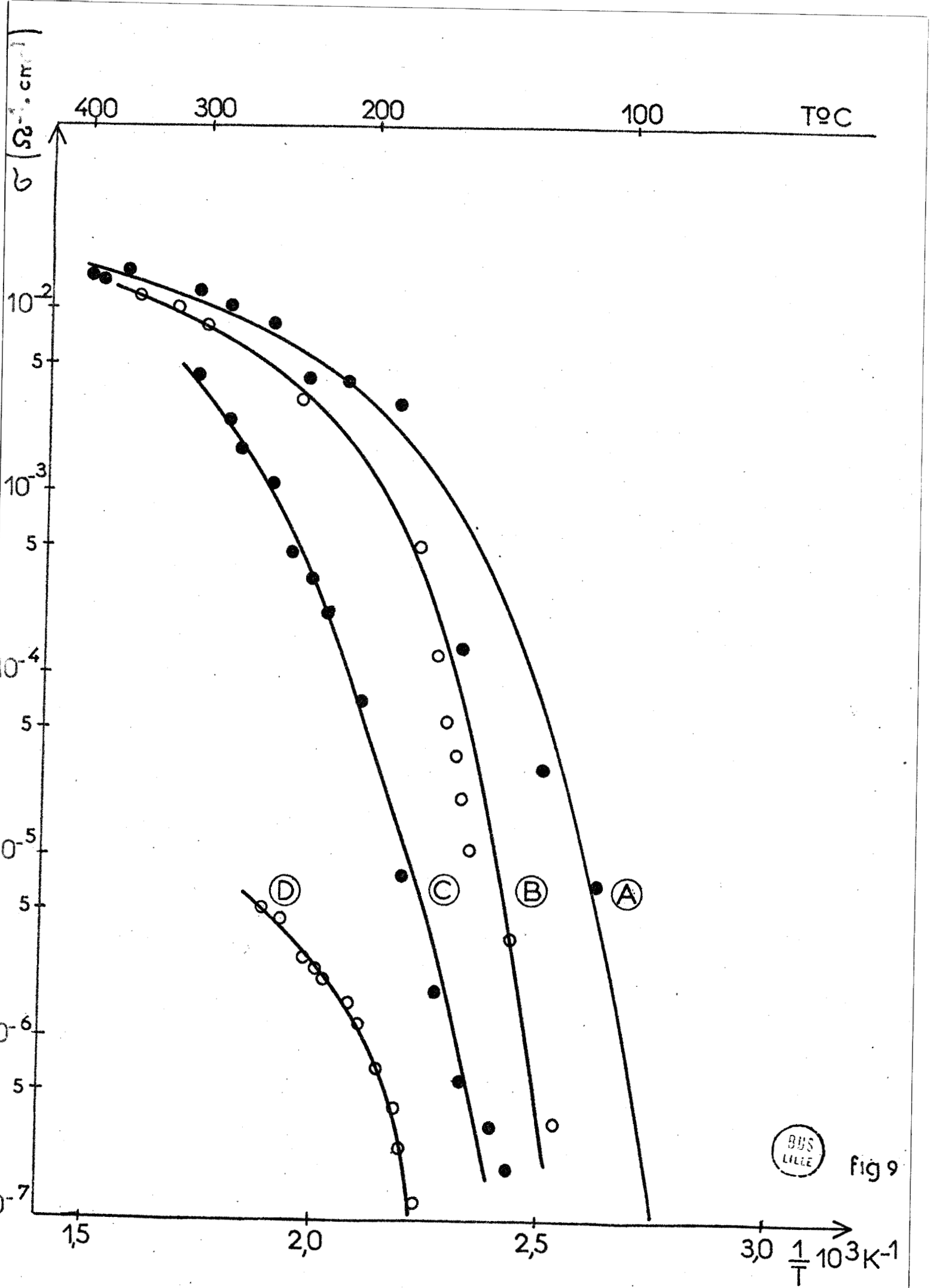
A 100°C, on introduit un gaz réducteur dans le circuit d'azote. Il est d'abord nécessaire de couper l'arrivée d'oxygène. Le catalyseur reste uniquement sous courant d'azote, un quart d'heure environ. Au bout de ce temps, les circuits sont purgés d'oxygène, l'admission du gaz réducteur (hydrogène ou oléfines) peut être réalisée. Dans tous les cas, la chute de la conductivité est brutale (2 à 3 minutes suivant les pressions partielles du réducteur) et sa valeur est proche de la limite de sensibilité des mesures ($10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Diverses séquences de montée en température ont été effectuées sur un même échantillon en présence des mélanges gazeux suivants :

Courbe	p_{O_2} atm.	p_{N_2} atm.	p_{H_2} atm.	p_{H_2}/p_{O_2}
C	0,23	0,72	$5 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-1}$
D	10^{-5}	0,95	$5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^3$

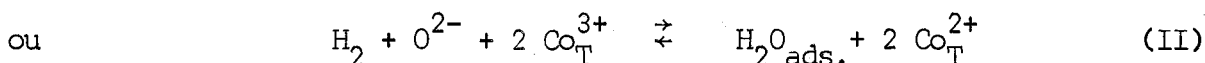
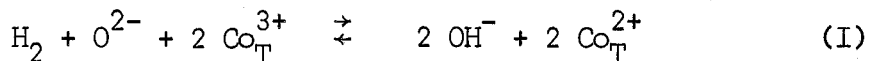
Les courbes correspondantes sont reportées sur la fig. 9, avec les précédentes (courbe (A) $p_{O_2} = 0,25$ atm. et courbe (B) $p_{O_2} = 10^{-5}$ atm.).

Dans tous les cas, l'accroissement du pouvoir réducteur du mélange entraîne la diminution de la conductivité. Une chute comparable de la conductivité peut être observée si l'on introduit de l'eau dans le circuit (gaz non desséché par les pièges à carboglace) mais, dans ce dernier cas, le retour à la conductivité de départ n'est possible que par chauffage sous oxygène sec de l'échantillon à une température supérieure à 250°C. En dessous de cette température, la valeur de la conductivité n'est plus significative.

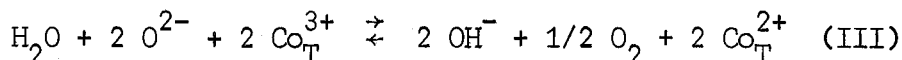


3° - DISCUSSION DES RÉSULTATS -

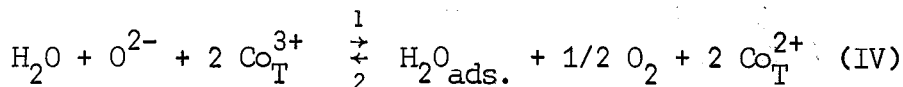
Le modèle de solide que nous postulons permet d'expliquer ces résultats. La diminution de la conductivité par admission d'un gaz réducteur est liée à la diminution du nombre de porteurs car les ions Co_T^{3+} sont réduits. Le mécanisme peut être le suivant :



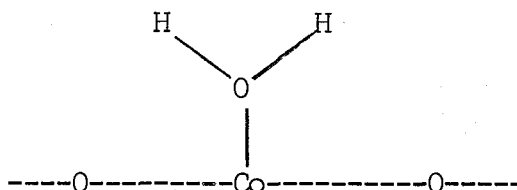
L'eau jouera un rôle comparable :



Dans le cas où il n'y a pas dissociation de l'eau :



Les études de GOODSEL (39) par absorption infra-rouge sur les espèces fixées sur l'oxyde de cobalt, pendant l'oxydation catalytique des oléfines, montrent que cette dernière hypothèse est vraisemblable. Dans tous les cas il observe la formation du complexe.



responsable des bandes à 1155 et 1112 cm^{-1} . L'adsorption de l'eau est alors non dissociative.

Les schémas réactionnels proposés rendent bien compte des phénomènes observés en gravimétrie et conductivité : départ d'eau lors de l'admission d'oxygène sec sur le solide préalablement réduit. L'augmentation de la pression partielle d'oxygène produit bien un déplacement dans le sens d'une désorption d'eau dans les réactions (III) ou (IV). La libération des trous bloqués par OH^- ou $\text{H}_2\text{O}_{\text{ads}}$ en surface, entraîn-

ne une augmentation de la conductivité observée lors du chauffage de l'oxyde en présence d'oxygène (courbe (A) ou (B)) (fig. 8).

Ainsi, nous pouvons expliquer l'influence de la nature du gaz sur la teneur en défauts dans le catalyseur.

--oooo0oooo--

CHAPITRE IV

—ooo0ooo—

PROPRIETES DES SPINELLES MIXTES DE COBALT ET ALUMINIUM

PREPARES PAR SUBSTITUTION ET IMPREGNATION

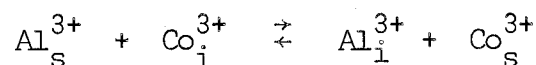
-=oooOooo=-

1° - RAPPELS -

L'activité catalytique des spinelles mixtes $\text{Co}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ et $\text{Co}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ a déjà été étudiée au laboratoire (3)(4). Les principales conclusions de ces travaux sont :

- l'introduction d'ions Zn^{2+} ne modifie par le comportement des catalyseurs $\text{Co}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$, sauf pour la teneur voisine de $x = 0,37$
- par contre, le remplacement des ions Co^{3+} par des ions Al^{3+} entraîne une diminution très nette de l'activité qui devient quasiment nulle pour $y = 0,6$.

Ces résultats semblent souligner l'importance des ions Co^{3+} dans l'activité catalytique. Si cette activité est proportionnelle aux ions Co^{3+} de surface Co_s^{3+} , la répartition de l'aluminium doit être hétérogène pour justifier la valeur très faible de l'activité pour $y = 0,6$. Un calcul théorique a permis de vérifier le bien fondé de cette hypothèse en supposant un équilibre entre les ions aluminium de surface Al_s^{3+} et ceux de l'intérieur Al_i^{3+} selon la réaction :



La valeur de la constante d'équilibre est alors de 17 à la température de prétraitement des catalyseurs, soit 500°C.

Cette théorie fait donc jouer un rôle particulier aux ions Co^{3+} de surface. Est-elle compatible avec les conclusions du chapitre précédent ?

2° - CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE ET ACTIVITÉ CATALYTIQUE DES COMPOSÉS $\text{Co}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ OBTENUS PAR COPRÉCIPITATION -

A) RESULTATS :

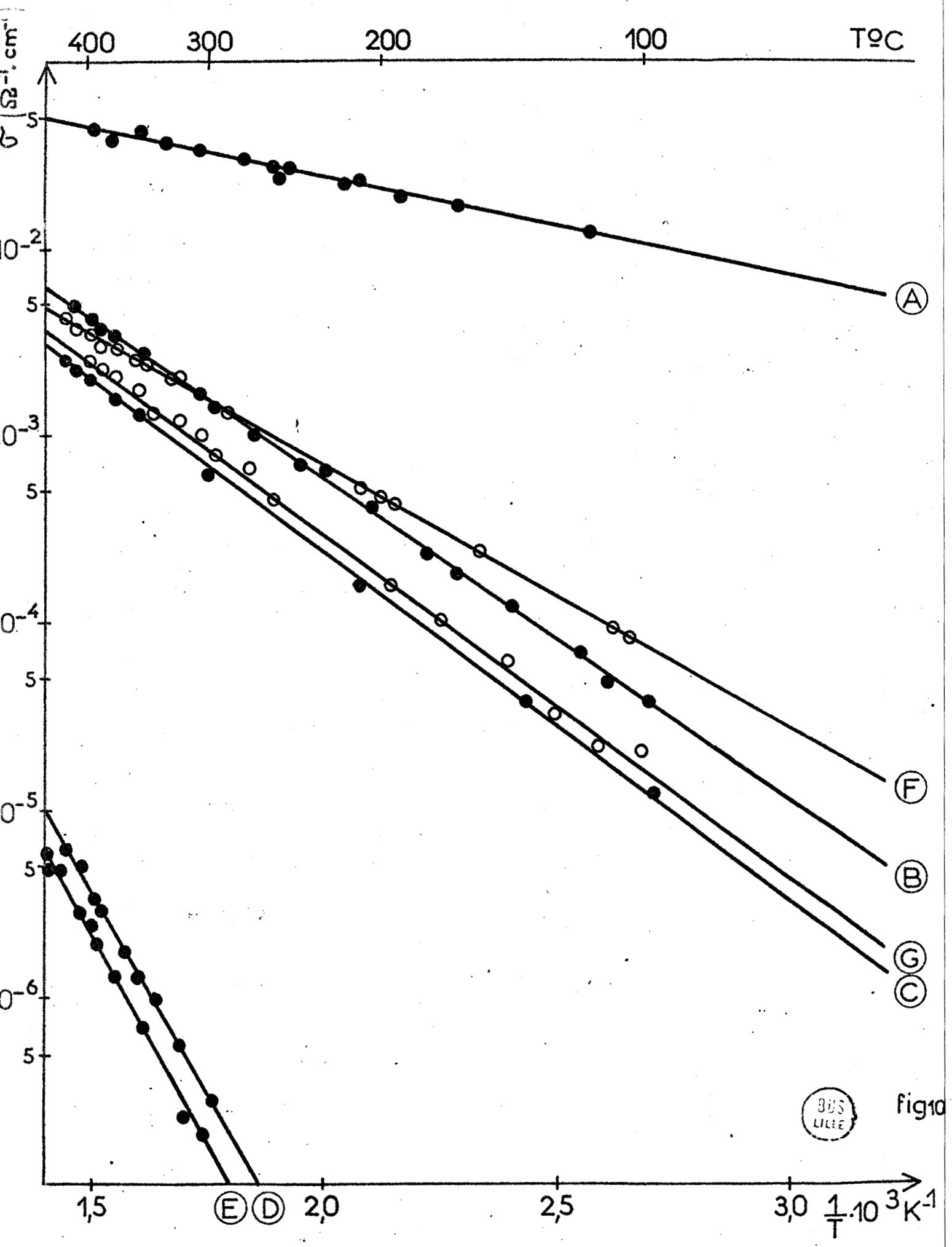
Les mêmes cycles thermiques que sur Co_3O_4 pur ont été effectués sur les cobaltites d'aluminium. Les solides étudiés montrent (fig. 10) une décroissance très nette de la conductivité s'accompagnant d'une augmentation de l'énergie d'activation de la conductivité quand la teneur en aluminium augmente. Les résultats sont consignés dans le tableau IV-1.

TABLEAU IV-1

N° Courbe	σ 440°C ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	E_A (Kcal.mole ⁻¹)	y	$A_i \times 10^2$ (moles $\text{CO}_2 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$)	A.S. ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
A	$4,0 \cdot 10^{-2}$	2,0	0	1,15	20
B	$6,2 \cdot 10^{-3}$	7,8	0,1	0,79	28
C	$3,1 \cdot 10^{-3}$	8,5	0,325	0,32	33,6
D	$1,0 \cdot 10^{-5}$	19,5	0,6	0,10	55,2
E	$6,0 \cdot 10^{-6}$	19,5	1,09	-	69,5

B) DISCUSSION :

Deux hypothèses peuvent permettre d'expliquer cette chute de la conductivité lors de l'introduction de l'aluminium : soit la diminution du nombre de défauts auxquels sont associés les porteurs de charge ou apparition d'une couche isolante à la périphérie des grains du solide, le passage des porteurs d'un grain à l'autre est alors interdit.



a) Diminution du nombre de défauts :

La détermination de l'écart à la stoechiométrie, comme on l'a vu précédemment (chap. I-3), n'est pas possible dans le cas des spinelles mixtes. On peut toutefois remarquer que la baisse très importante de la conductivité des spinelles $\text{Co}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ est incompatible avec la diminution de leur activité selon la théorie développée dans le chapitre II.

En effet, lors du traitement thermique du spinelle pur quand la conductivité passe de $4,5 \cdot 10^{-2}$ à $2,76 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, l'activité chute de $1,4 \cdot 10^{-2}$ à $0,46 \cdot 10^{-2}$ moles de $\text{CO}_2 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ et il y a diminution correspondante du nombre de défauts. Dans le cas présent, pour le solide à $y = 0,1$ (tableau IV-1), la conductivité décroît de $4,0 \cdot 10^{-2}$ à $6,2 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ tandis que l'activité catalytique passe seulement de $1,15 \cdot 10^{-2}$ à $0,79 \cdot 10^{-2}$ moles de $\text{CO}_2 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$. L'effet de l'aluminium est ici proportionnellement bien plus grand sur la conductivité que sur l'activité catalytique, ce qui ne peut s'expliquer uniquement par une réduction du nombre de défauts.

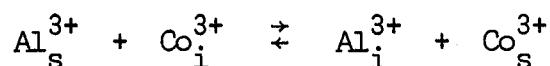
b) Couche isolante à la surface :

La présence d'alumine en surface, hypothèse suggérée également par la forte augmentation de l'aire spécifique (tableau IV-1) des échantillons, permet de résoudre ce problème. En effet, l'alumine ou le cobaltite d'aluminium sont des isolants ; leur apparition à la surface des grains de catalyseur shunte le passage des porteurs d'un grain à l'autre, d'où d'une diminution importante de la conductivité. L'activité catalytique, ainsi que nous l'avons vu (chap. II), est proportionnelle au nombre de sites $\text{O}^{\ominus\ominus}$ réductibles par l'action simultanée des charges p^+ et du méthane. Lorsque ces ions $\text{O}^{\ominus\ominus}$ sont liés à des ions Al^{+++} , il est impossible de les réduire, ce qui est compatible avec l'activité nulle vis-à-vis des réactions d'oxydation de l'alumine et du cobaltite d'aluminium (1). La stabilité croissante de la liaison métal-oxygène (40)(41), lorsqu'on passe du cobalt à l'aluminium, explique sans doute ce comportement. Dans ces conditions, l'hypothèse d'une activité proportionnelle au nombre d'ions Co^{3+} de surface reste valable. Il existe donc une répartition hétérogène de l'aluminium dans le réseau de l'oxyde lors de la préparation des spinelles mixtes par coprécipitation.

Aussi, afin de confirmer ce point de vue, une étude des catalyseurs préparés par imprégnation a été entreprise.

3° - CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE ET ACTIVITÉ CATALYTIQUE DES SPINELLES MIXTES OBTENUS PAR IMPRÉGNATION -

Connaissant la constante d'équilibre de la réaction :



il est possible de déterminer la quantité d'aluminium en surface pour diverses valeurs de y . Cette quantité Al_s^{3+} a été introduite sous forme de nitrate d'aluminium par imprégnation de différents échantillons d'oxyde pur Co_3O_4 recuits à 500°C sous oxygène. Nous avons ensuite effectué un traitement thermique relativement modéré de quelques heures à 450°C , toujours sous courant d'oxygène. Dans ces conditions, on peut supposer que l'aluminium est bien resté en surface et n'a pas diffusé dans le réseau. Ceci est confirmé par le tableau IV-2 et la fig. 11 qui montrent bien la correspondance entre l'activité des catalyseurs obtenus par coprécipitation et ceux obtenus par imprégnation lorsque la teneur en Al_s^{3+} est la même.

TABLEAU IV-2

Catalyseurs	% atome Al par rapport au Co	$\text{Al}_s^{3+} \times 10^{-18}$	$A_i \times 10^2$	$\sigma \times 10^3$ 440°C ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	E_A (Kcal.mole $^{-1}$)
Imprégnés	1,7	3,7	0,56	-	-
	2,9	5,8	0,45	5,0	6,6
	5,1	8,0	0,10	3,6	8,4
Substitués	3,3	3,2	0,79	6,2	7,8
	6,6	5,8	0,41	-	-
	10,8	5,4	0,32	3,1	8,5
	12,6	6,4	0,15	2,5	8,8

Al_s^{3+} est exprimée en atomes. m^{-2} ; A_i est donnée en moles de $\text{CO}_2 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$

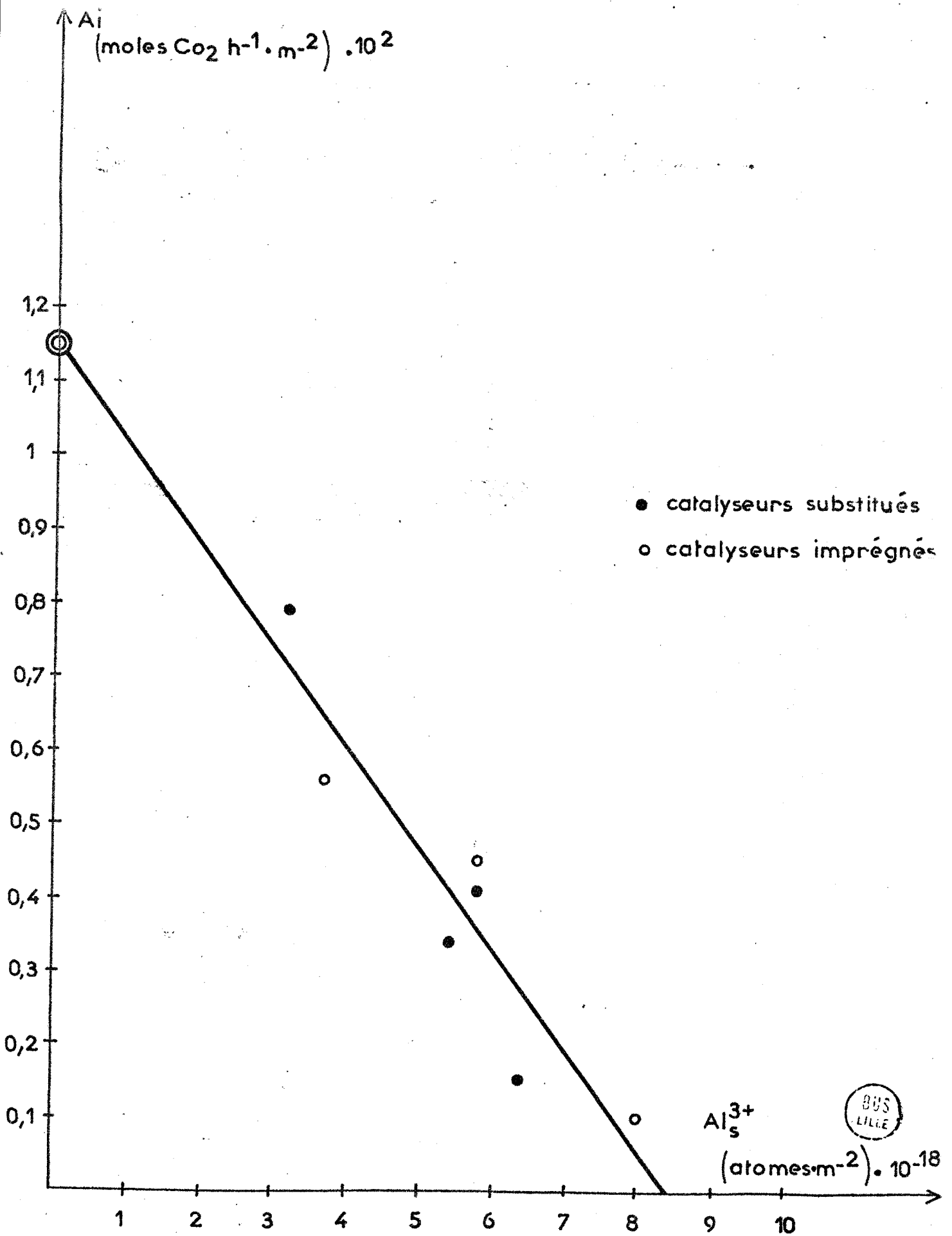


fig 11

Pour la conductivité, la similitude des résultats est un peu moins nette. Elle est tributaire des joints entre grains, donc très sensible à l'aire spécifique de même qu'au tassement de la poudre.

Lorsque les échantillons, après imprégnation, sont traités à plus haute température (500°C pendant 6 heures), l'aluminium commence à diffuser dans le réseau. Dans ces conditions, la quantité d'aluminium de surface décroît et l'activité catalytique croît ainsi que le montre le tableau IV-3 où sont données les activités de deux catalyseurs prétraités à 450°C et 500°C. La différence entre les valeurs Al_{sc}^{3+} et Al_{se}^{3+} (définies dans le tableau IV-3) montre que l'évolution du solide vers un état d'équilibre n'est pas entièrement réalisée à 500°C.

TABLEAU IV-3 (11)

Imprégnés recuits à 450°C (tout l'aluminium est à la surface)	$Al_s^{3+} = 3,7.10^{18}$ $A_i = 0,56.10^{-2}$	$Al_s^{3+} = 5,8.10^{18}$ $A_i = 0,45.10^{-2}$
Imprégnés recuits à 500°C (Al_s^{3+} est calculé soit à partir de la constante d'équilibre: Al_{sc}^{3+} soit à partir de la droite expérimentale de la figure 11 : Al_{se}^{3+})	$Al_{sc}^{3+} = 1,6.10^{18}$ $Al_{se}^{3+} = 2,6.10^{18}$ $A_i = 0,76.10^{-2}$	$Al_{sc}^{3+} = 2,5.10^{18}$ $Al_{se}^{3+} = 4,2.10^{18}$ $A_i = 0,53.10^{-2}$

Al_s^{3+} est exprimée en atomes.m⁻² ; A_i est donnée en moles de CO₂.h⁻¹.m⁻²

4° - LOI DE COMPENSATION -

A) ACTIVITE CATALYTIQUE :

L'activité catalytique des oxydes $\text{Co}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ s'interprète donc facilement grâce à la présence de deux sortes de sites à la surface:

- les ions O^{--} liés uniquement aux cations cobalt S_{Co}
- les ions O^{--} liés à un cation aluminium S_{Al} .

Les sites S_{Co} sont les seuls actifs car réductibles, les autres sont totalement inactifs pour la réaction d'oxydation considérée avec le mécanisme envisagé. Dans ce cas, la baisse d'activité liée à l'augmentation des sites S_{Al} par rapport aux sites S_{Co} ne s'accompagne pas d'une augmentation de l'énergie d'activation, ce qui est vérifié expérimentalement (4) (11).

B) CONDUCTIVITE :

Le phénomène observé est plus complexe. Expérimentalement, nous remarquons une forte augmentation de l'énergie d'activation avec la diminution de la conductivité. L'observation d'un tel phénomène est courante pour les oxydes des métaux de transition (42) (43). L'origine en est attribuée à la diminution du nombre de porteurs, ce qui n'est pas notre cas où seul l'état de surface du solide importe : le nombre de sites S_{Al} croît par rapport à celui des sites S_{Co} . Les porteurs de charge ont alors à franchir une barrière de potentiel liée à la présence des sites S_{Al} à la surface des grains. On peut, dans ce cas, envisager une distribution statistique des sites conducteurs et moins conducteurs à la surface qui conduit à une analyse semblable à celle de CREMER (18) pour l'activité catalytique. On doit observer la loi de compensation :

$$\text{Log } \sigma_0 = E/R\theta + \text{Cste}$$

cette loi est vérifiée (fig. 12).

La température d'inversion θ est de l'ordre de 2400°K.

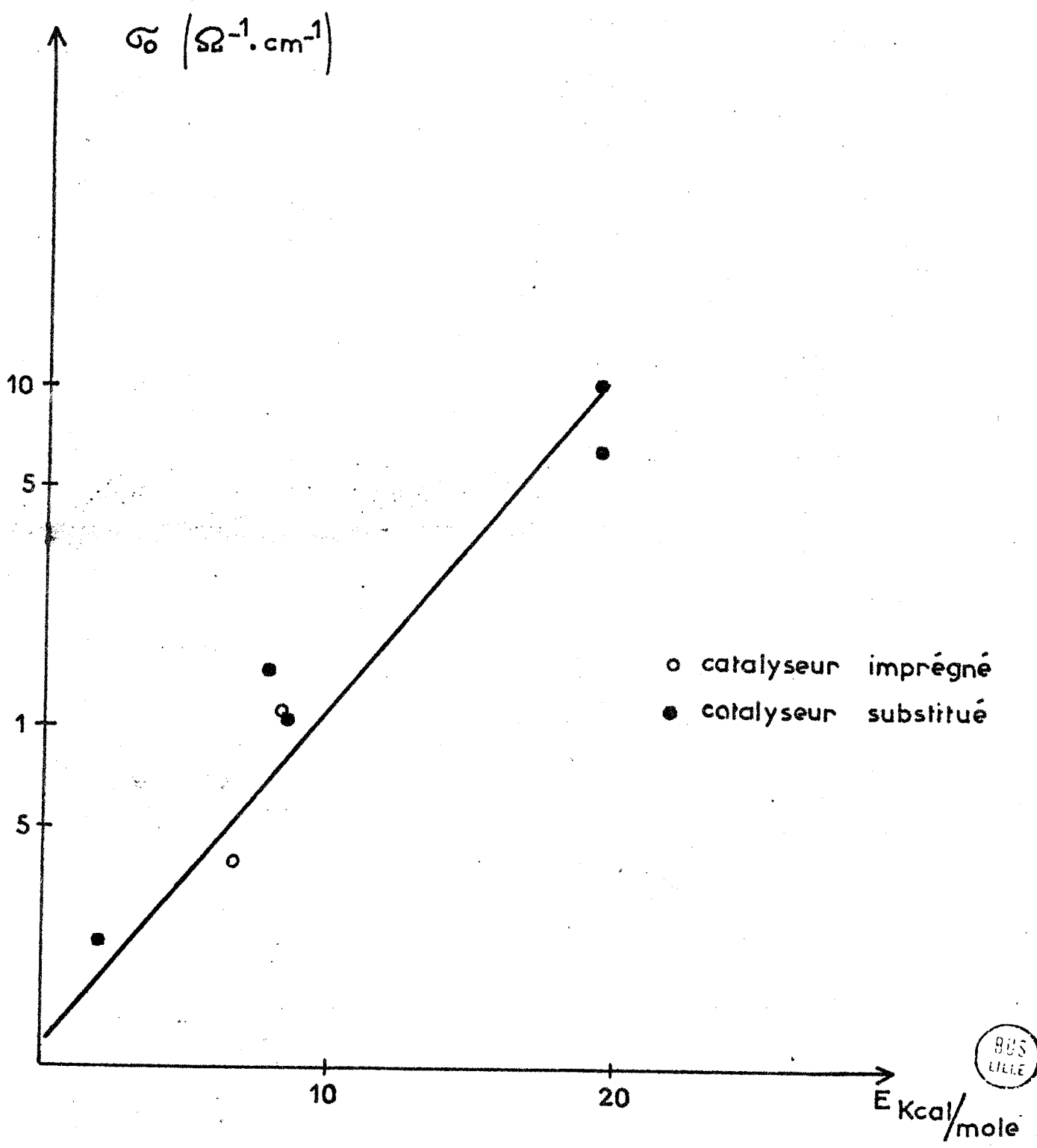


fig 12

TABLEAU IV-4

Catalyseurs	% Atome Al Atome Co	E_A (Kcal.mole ⁻¹)	A.S. (m ² .g ⁻¹)	σ_o (Ω^{-1} .cm ⁻¹)
Substitués	0	2	20	0,22
	3,3	7,8	28	1,55
	10,8	8,5	33,6	1,08
	20	19,5	55,2	6,5
	33	19,5	69,5	10,0
Imprégnés	6,6	6,6	25	0,4
	13,3	8,4	26	1,12

En conclusion nous présentons le tableau IV-5 qui souligne l'effet des défauts (comparaison dans chaque colonne) et l'effet de l'aluminium (comparaison dans chaque ligne). Les deux échantillons considérés ont des aires spécifiques différentes, donc des dimensions de grain et des concentrations de défauts différentes. La technique d'imprégnation de l'aluminium permet toutefois d'obtenir une concentration de cet ion constante en surface en jouant sur la quantité globale de nitrate d'aluminium utilisée (cf. préparation, chap. I). Il est important de remarquer que les deux effets : variation de ϵ et variation de Al_S^{3+} sont totalement indépendants l'un de l'autre. En effet, les variations relatives de σ et de A_i , lorsque Al_S^{3+} passe de 0 à $5,8.10^{18}$ atomes.m⁻², sont les mêmes pour les deux échantillons :

de 1,03 à 0,45 pour A_i et de 3,3 à 0,55 pour σ
 0,4 à 0,15 et 2,76 à 0,38

T°C	A.S.	$Al_{Tot}^{3+} = 0$			$Al_S^{3+} = 5,8.10^{18}$		
		ϵ	$A_i \times 10^2$	$\sigma \times 10^3$	ϵ	$A_i \times 10^2$	$\sigma \times 10^3$
				440°C			440°C
500	24,5	0,08	1,03	3,3	2,9	0,45	0,55
570	7	0,05	0,40	2,76	0,8	0,15	0,38

Al^{3+} est donnée en atomes.m⁻² ; A_i est exprimée en moles de CO₂.h⁻¹.m²
 σ a pour unité Ω^{-1} .cm⁻¹

TABLEAU IV-5

CHAPITRE V

—ooo0ooo—

ETUDE EN MOYENNES FREQUENCES DE QUELQUES ECHANTILLONS DE SPINELLES

--ooo0ooo--

1° - INTRODUCTION -

La présence d'aluminium en surface nous semblait pouvoir être visualisée par l'étude de la conductivité équivalente en fonction de la fréquence avec un pont de Schering. Cette technique permet en effet de séparer la contribution de la surface de celle de l'intérieur du solide. Un modèle approché du diélectrique constitué par les grains d'oxyde placés entre les plaques d'un condensateur montre que seule la résistance de la pellicule à la surface intervient à basse fréquence. Cependant, l'obtention d'une conductivité significative est rendue difficile par l'existence de phénomènes transitoires liés à la polarisation diélectrique : effet MAXWELL-WAGNER, absorption dipolaire....

2° - MESURES -

L'équivalent électrique du circuit étudié est un circuit RC ; on peut montrer que l'on a (13) :

$$C_x = C_o \epsilon' \quad (1)$$

et

$$\frac{G}{\omega} = \frac{1}{R_x \omega} = C_o \epsilon'' \quad (2)$$

C_o : caractérise la capacité active du condensateur constitué par la cellule à vide. La permittivité du diélectrique est :

$$\epsilon = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (3)$$

ϵ' : constante diélectrique ou permittivité réelle

ϵ'' : caractérise les pertes diélectriques.

La valeur de la capacité mesurée C_x est indépendante de la fréquence dans la mesure où ϵ' reste constante. Elle varie dans le cas où il y a absorption DEBYE, qui doit être confirmée à haute fréquence (44). Cette absorption est liée à la présence de dipôles électriques soit propres au solide, tels les complexes dipolaires constitués par l'association d'un ion et d'une lacune ionique (45)(46), soit extérieurs comme les molécules d'eau.

La présence de défauts, "porteurs libres", dans le solide joue également un rôle limité au domaine Basse Fréquence mais accru avec l'augmentation de température. Une autre cause de variation possible de C_x est la polarisation interfaciale par formation d'une double couche ionisée au contact des électrodes, comme dans une solution (47) ou au contact des grains entre eux. Cette polarisation interfaciale au contact des électrodes se présente souvent dans le cas de solides à porteurs très mobiles ou très nombreux. Celle qui existe entre les grains reflète une hétérogénéité constitutive du solide étudié : effet MAXWELL-WAGNER (48)(49).

La conductance G varie avec la fréquence selon (48) :

$$\text{Log } \frac{G}{\omega} = \text{Log } \frac{\sigma \epsilon_0}{\epsilon_0 \omega} - \text{Log } \omega \quad (4)$$

σ : conductivité de l'échantillon.

$$\epsilon_0 = \frac{1}{36 \pi 10^9} \text{ dans le système M.K.S.A.}$$

Le tracé de $\text{Log } \frac{G}{\omega} = f(\text{Log } \omega)$ donne une pente -1, dans le domaine de Basse Fréquence (10^3 Hz), en l'absence de tout autre phénomène qui présenterait un ou plusieurs temps de relaxation (48). Dans ce dernier cas, la fonction $\frac{G}{\omega}$ passe par un maximum caractéristique pour une valeur particulière de la fréquence f ou de la pulsation ω .

3° - RÉSULTATS -

Ils ont été obtenus sur trois séries d'échantillons : Co_3O_4 pur, $\text{Co}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ (avec $y = 0,4$) et $\text{Co Al}_2\text{O}_4$. Les mesures n'ont pu être effectuées dans les mêmes conditions pour tous les échantillons. La conductance du Co_3O_4 pur est très élevée en regard de celle de $\text{Co Al}_2\text{O}_4$, aussi les conditions d'équilibre du pont de Schering ne sont réalisées pour le premier solide qu'à basse température (20°C) sous courant d'oxygène ou sous atmosphère réductrice à plus haute température.

A) TRACE $C_x = f(\text{Log } f)$ (Fig. 13A, 13B, 13C) :

L'ensemble des résultats montre la contribution des porteurs de charge et caractérise un "effet d'électrode" qui disparaît avec l'augmentation de fréquence. L'accumulation de charges à l'interface est liée à l'augmentation du nombre ou de la mobilité des porteurs : l'introduction d'un gaz réducteur permet d'étendre la mesure au domaine de Basse Fréquence ; il en est de même lorsque l'on augmente la teneur en aluminium dans le solide. La variation de C_x avec la température s'explique de la même façon, par le renforcement de cette double couche lié à l'effet de la température sur les porteurs de charge.

B) TRACE DE $\text{Log } \frac{G}{\omega} = f(\text{Log } f)$ (Fig. 14A, 14B, 14C) :

Les droites obtenues ont une pente comprise entre $-0,2$ et $-0,5$, valeurs éloignées du cas idéal (équation (4)). La contribution supplémentaire du terme ϵ'' peut en être une des causes, en plus de l'effet d'électrode déjà cité. La conductivité obtenue dans ce cas n'est donc pas significative (48) (49). Nous vérifions seulement que les conductivités croissent avec la température et de $\text{Co Al}_2\text{O}_4$ à Co_3O_4 pur.

4° - CONCLUSIONS -

Les résultats obtenus dans ce chapitre ne remettent pas en cause ceux qui furent obtenus à Basse Fréquence avec l'autre technique de mesure : ils sont difficilement comparables.

- D'abord, les résistances mesurées au pont de Wheaststone restent indépendantes de la fréquence.

CO_3O_4

$\uparrow C_x (F) \cdot 10^{12}$

- $P_{\text{H}_2} = 0,12 \text{ atm}$
- $P_{\text{O}_2} = 0,25 \text{ atm}$

150

100

50

20°C

104°C

88°C

20°C

10²

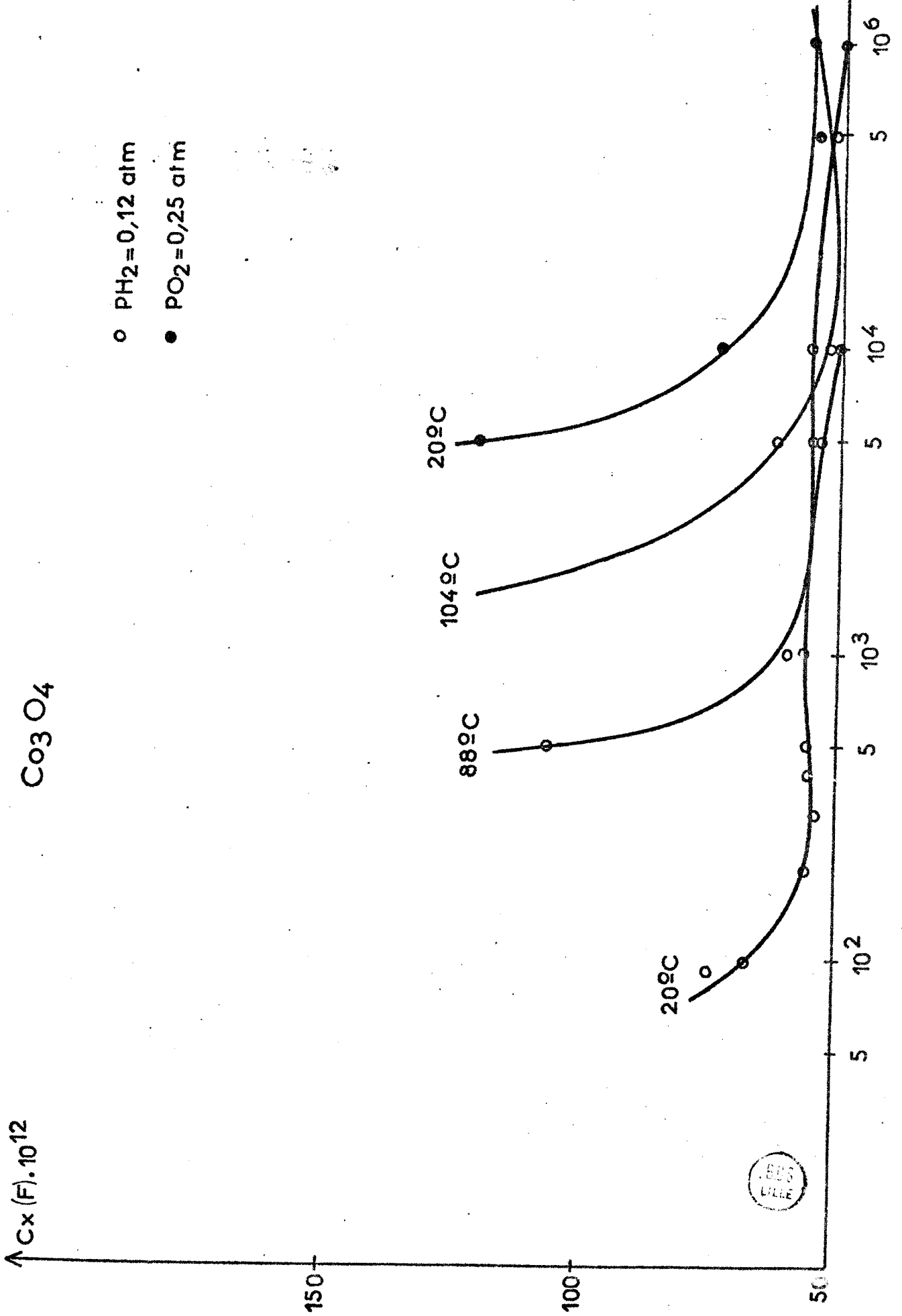
10³

10⁴

10⁶

f (Hz)

fig 13_A



$\uparrow C_x(F) \cdot 10^{12}$

$\text{CO}_3\text{-}\gamma \text{ Al}\gamma \text{O}_4$ $\gamma = 0,6$

○ $\text{PH}_2 = 0,12 \text{ atm.}$

● $\text{PO}_2 = 0,25 \text{ atm.}$

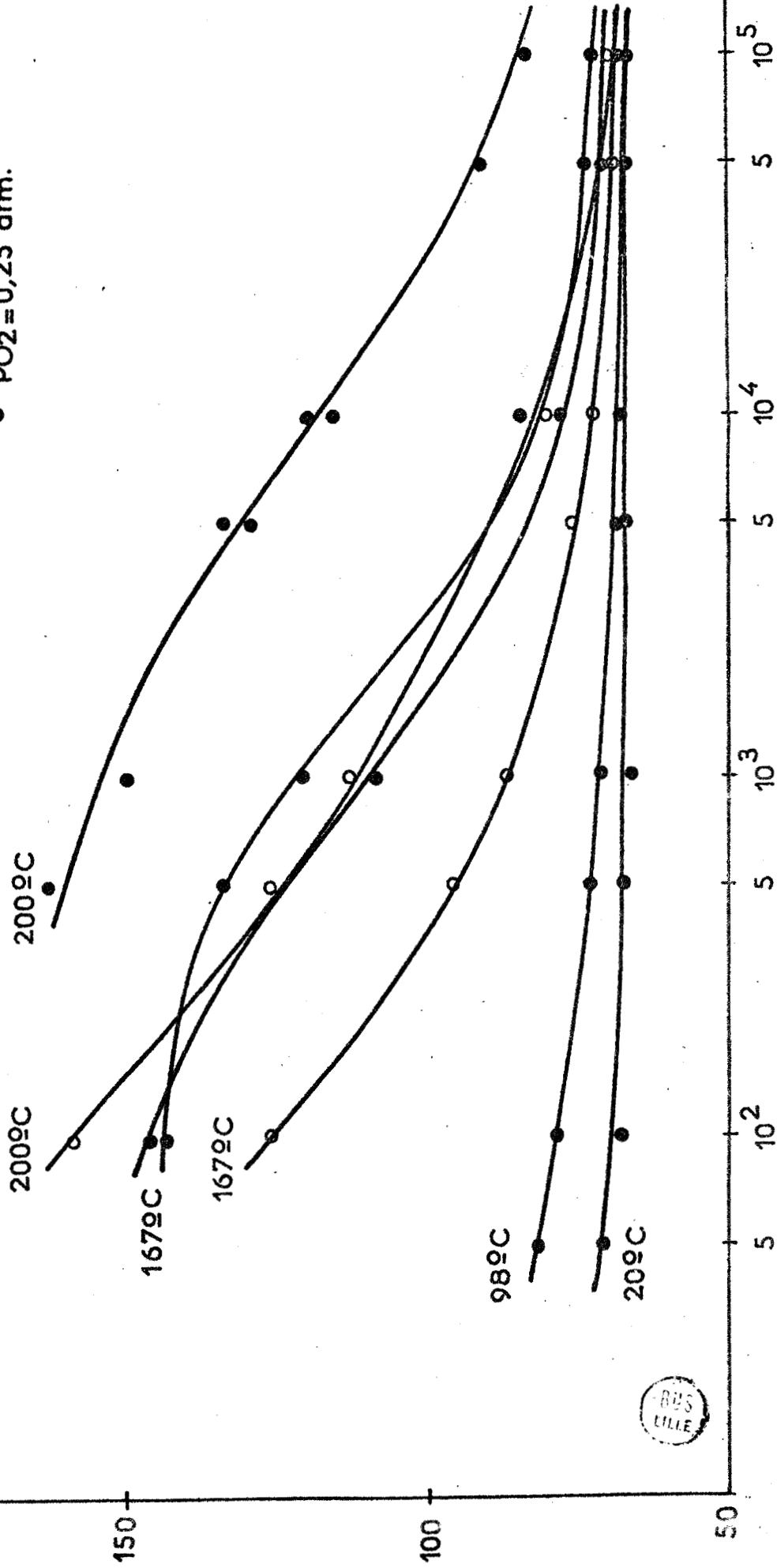


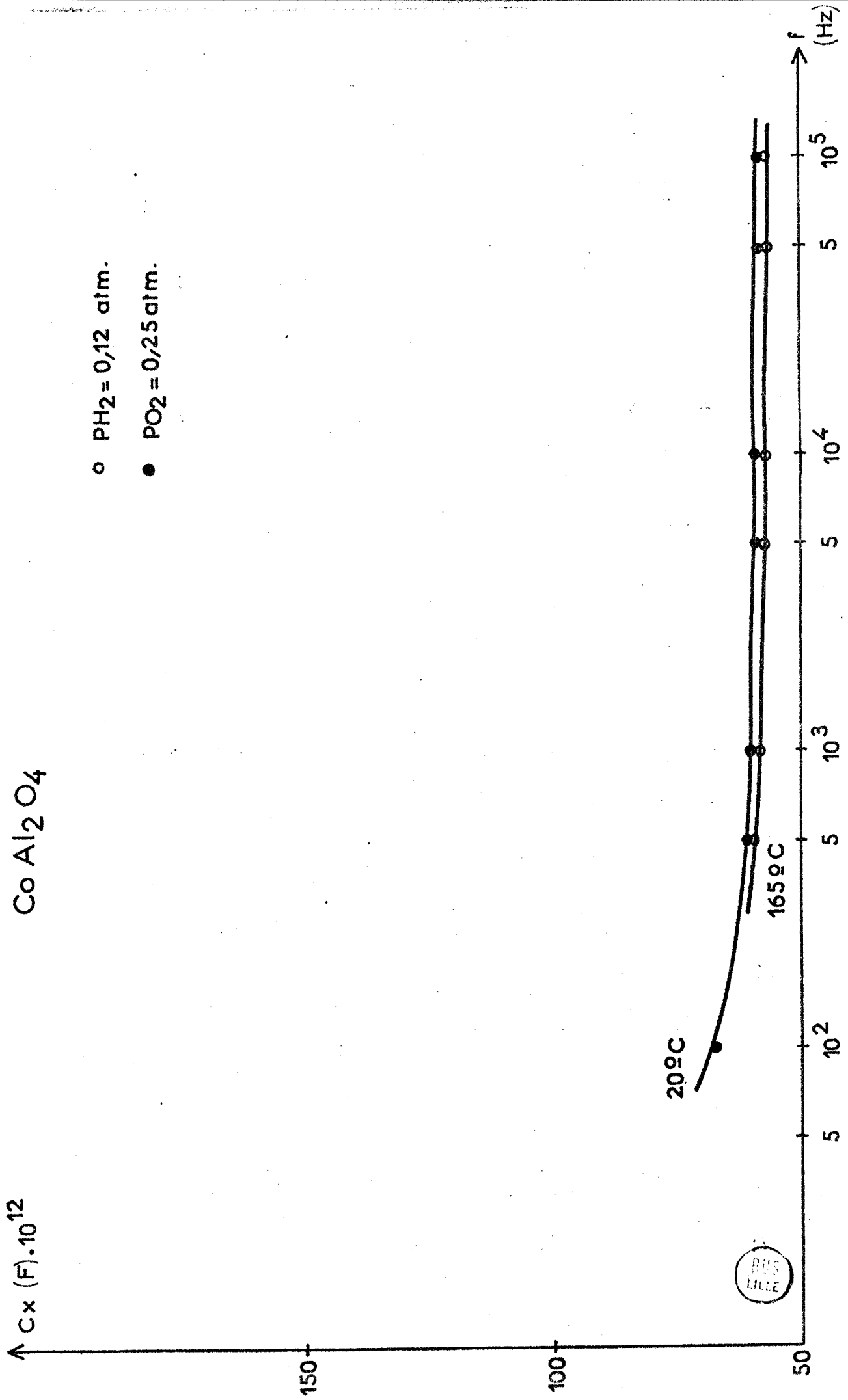
fig 13B

$C_x (F) \cdot 10^{12}$

Co Al₂O₄

○ PH₂ = 0,12 atm.

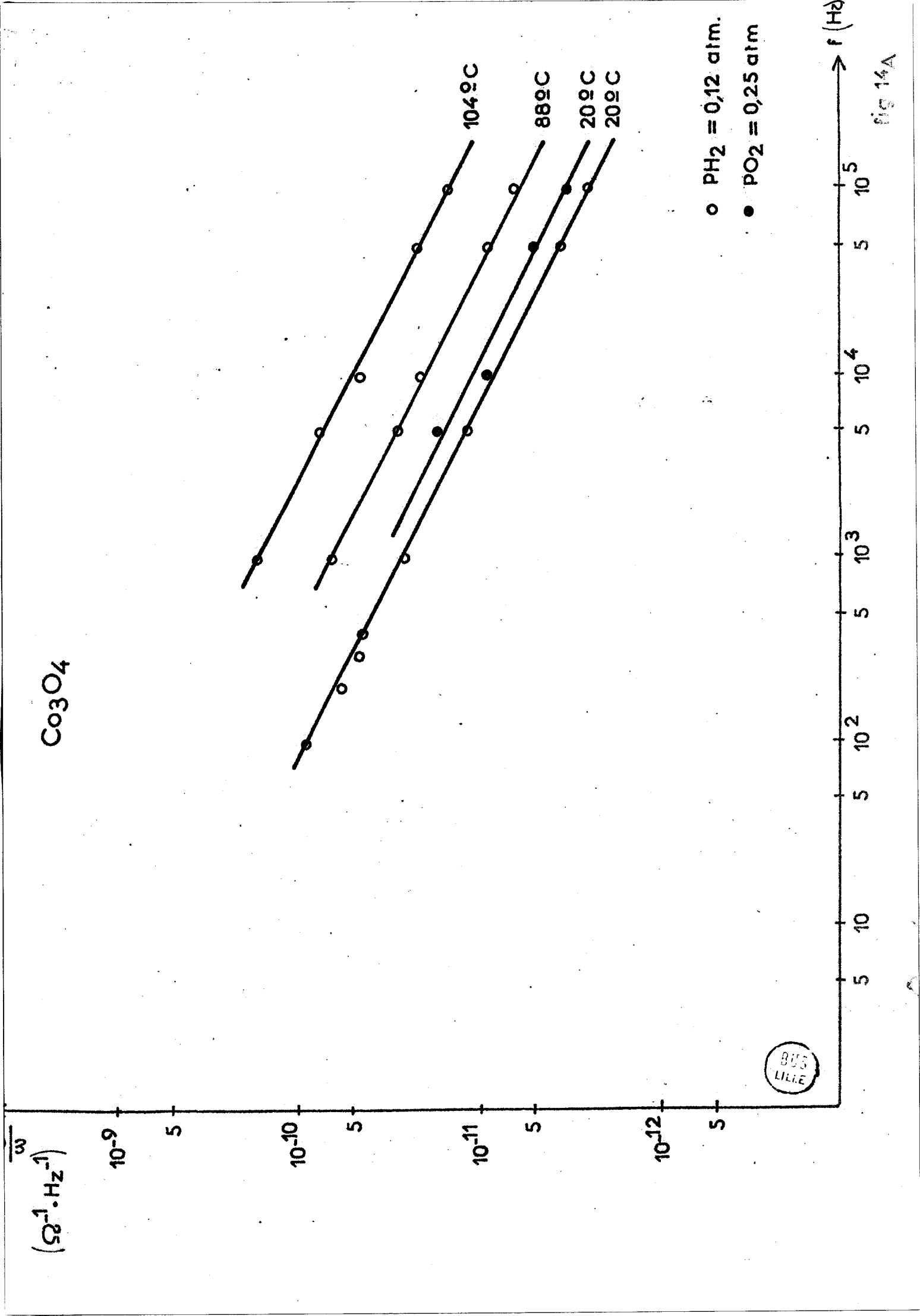
● PO₂ = 0,25 atm.



RMS
LILLE

fig 13 C

Co3O4



o $P_{\text{H}_2} = 0,12 \text{ atm}$.

● $P_{\text{O}_2} = 0,25 \text{ atm}$

BUS
LILLE

fig 14A

Co_{3-y}Al_yO₄

y=0,6

$\frac{\omega}{\Omega}$
($\Omega^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1}$)

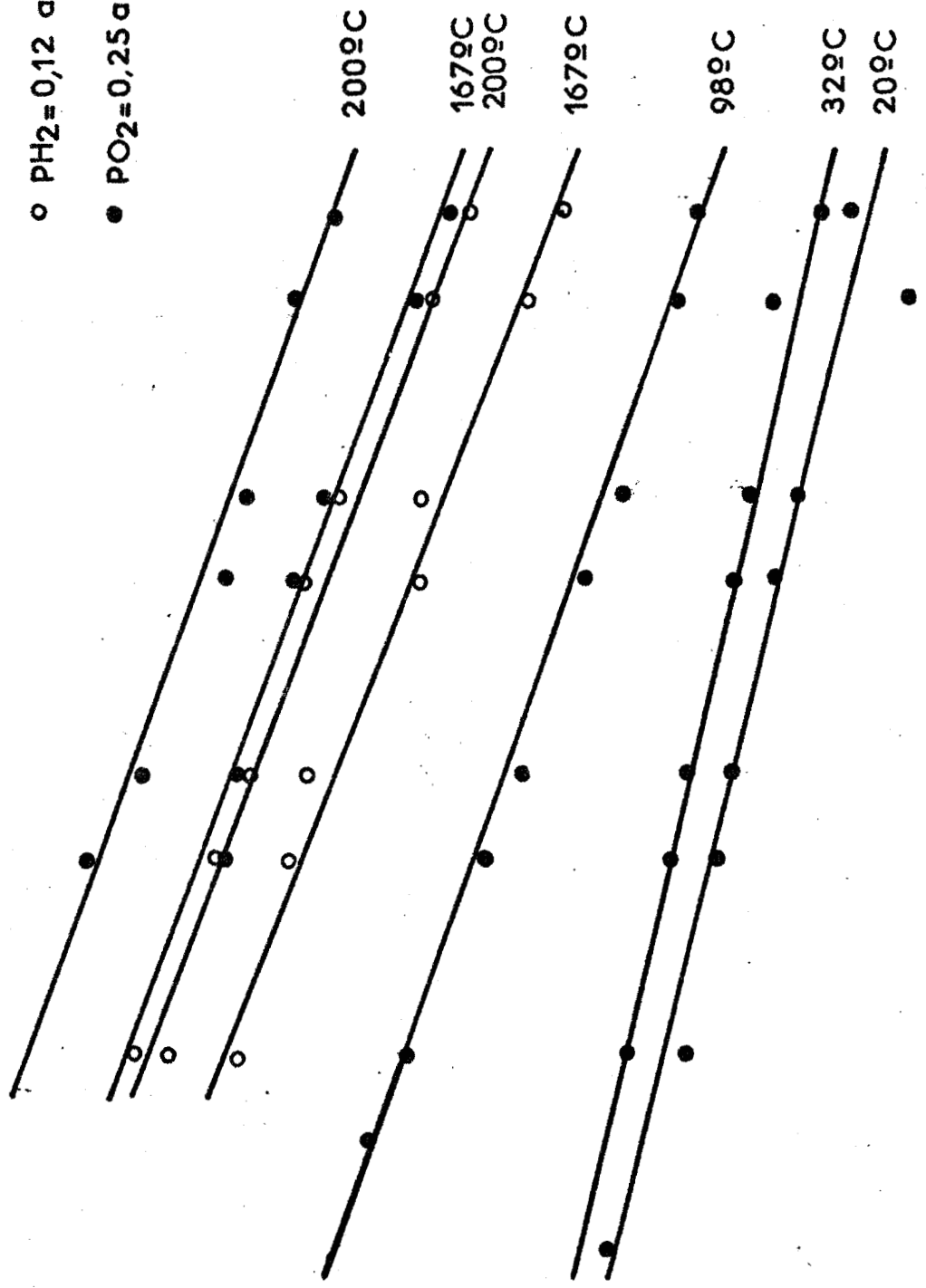
10⁻⁹

10⁻¹⁰

10⁻¹¹

10⁻¹²

○ PH₂ = 0,12 atm.
● PO₂ = 0,25 atm.



200°C

167°C
200°C

167°C

98°C

32°C
20°C



f (Hz)

fig 14 B

Co Al₂O₄

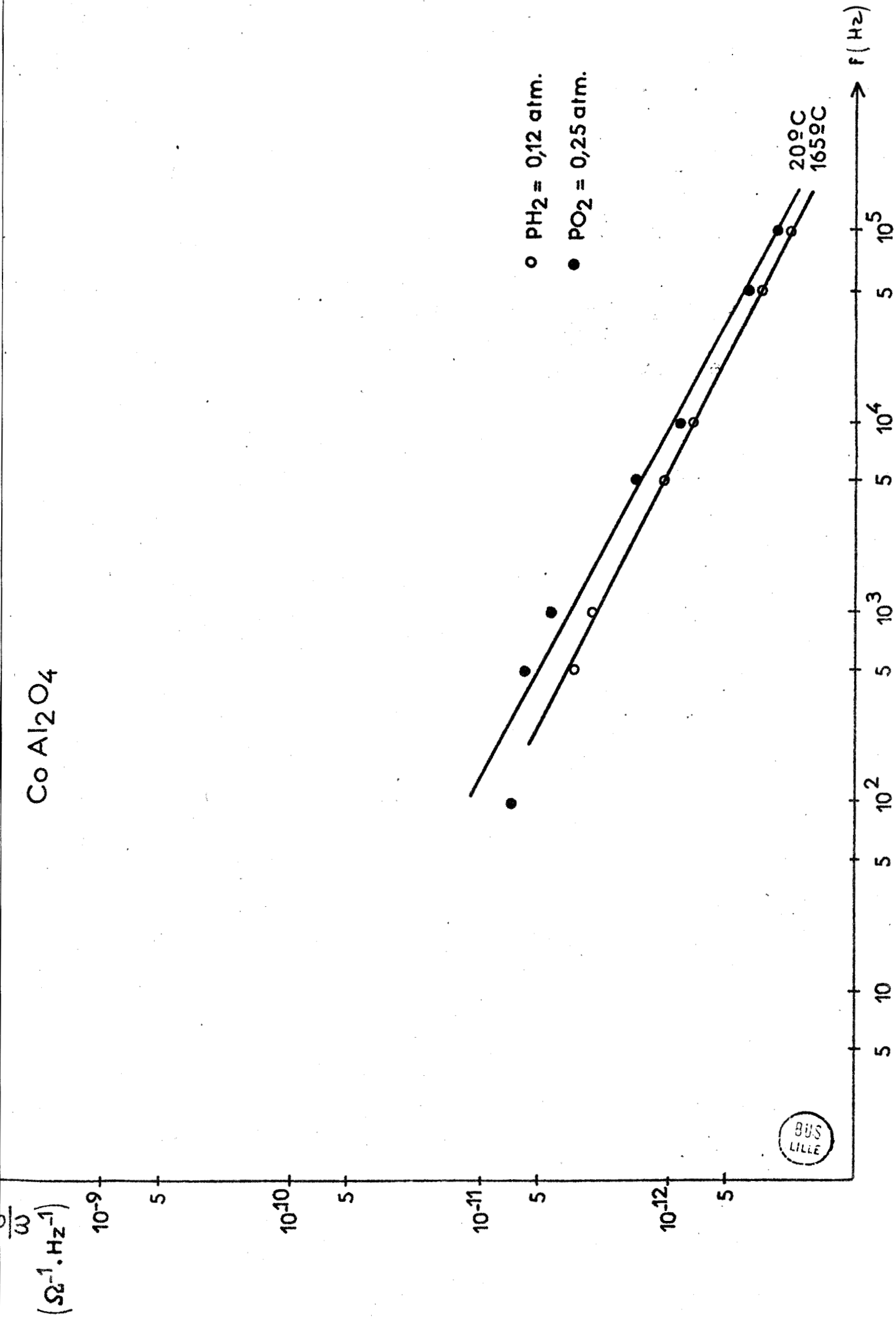


fig 14C

- Ensuite, les conditions opératoires sont ici défavorables (cf. chap.III): le domaine de température choisi (température inférieure à 200°C) est voulu par la technique de mesure réservée habituellement à des isolants. Alors, le nombre de porteurs de charge, leur mobilité ainsi que leur nature sont affectés par la présence de traces d'eau dont le rôle sur nos solides ne peut être minimisé.

Donc, nous n'obtenons aucun renseignement nouveau, mais nous pouvons suggérer de poursuivre les travaux sous deux aspects :

- la discrimination entre conductivité superficielle et volumique qui permettrait de déterminer la localisation de l'aluminium, peut être effectuée en diluant nos échantillons dans de l'huile de paraffine ou de silicone. Dans ces conditions, la modification de l'entourage des grains, donc des joints entre ces grains, montre la contribution de la conductivité superficielle.
- l'élimination de l'"effet d'électrode" est possible si l'on utilise un diélectrique comme paroi de la cellule : technique de l'"électrode bloquante". La conductivité apparente mesurée est une fonction d'un coefficient K dépendant de la nature du diélectrique utilisé (48)(49).

--oooOooo--

C O N C L U S I O N G E N E R A L E

--oooOooo--

Les mesures de conductivité menées conjointement avec celles de l'activité catalytique nous ont permis de préciser le rôle du spinelle Co_3O_4 en tant que catalyseur, dans la réaction d'oxydation du méthane.

- Nous avons mis en évidence par la réduction totale du solide que notre composé était surstoechiométrique en oxygène. La relation entre cet écart à la stoechiométrie et la "structure normale" est clairement définie par l'introduction de la notion de défaut cationique. Nous avons montré que la conductivité à Basse Fréquence était directement proportionnelle à la concentration de ces défauts et que les trous intervenaient dans l'étape déterminante du mécanisme d'oxydation du méthane : l'activité intrinsèque croît comme le carré de la concentration des défauts.

- L'interprétation des mesures d'activité catalytique et de la conductivité lors de l'introduction d'aluminium dans le réseau nous a conduit à préciser la nature des sites superficiels composés par l'association O^{--} -Métal. La réductibilité amoindrie du site superficiel lorsque l'on passe du cobalt à l'aluminium est le facteur proposé pour expliquer le comportement du solide qui devient moins actif et moins conducteur. La décroissance de l'activité catalytique dans le cas des catalyseurs préparés par imprégnation montre que tout l'aluminium se trouve en surface. Lorsqu'il s'agit des catalyseurs obtenus par coprécipitation, les mesures d'activité catalytique nous ont permis de définir un équilibre entre les ions Co^{3+} et Al^{3+} à la surface et à l'intérieur du solide. Le paramètre Al_s^{3+} constitue le lien entre les divers échantillons de spinelles mixtes quel que soit leur mode de préparation

--oooOooo--

BIBLIOGRAPHIE

—0000000—

- (1) O.V. KRYLOV
Catalysis by Non Metals, Academic Press, New-York 1970.
- (2) J.B. GOODENOUGH
Les Oxydes des Métaux de Transition, Gauthier-Villars, 1973.
- (3) J.E. GERMAIN, P. SPENDER, J.P. BEAUFILS
Bull. Soc. Chim. France 11, 3158 (1965).
- (4) J.F. BAILLY-LACRESSE, M. GUILBERT, A. D'HUYSSER, F. MORIAMEZ, J.P. BEAUFILS
Bull. Soc. Chim. France 4, 1073 (1969).
- (5) C. WAGNER, E. KOCH
Z. Phys. Chem. 16, 327 (1936).
- (6) E.J.W. VERWEY, J.H. DE BOER
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 55, 531 (1936).
- (7) B.T. KOLOMIETS, I.T. SHEFTEL, E.V. KURLINA
Eight All Union Conference on Semiconductor (40-58), Nov. 1955.
- (8) J. LAPLUME
L'onde Electrique 335, 113 (1955).
- (9) J.F. BAILLY-LACRESSE
Thèse Ingénieur-Docteur, Lille 1967.
- (10) M. GUILBERT
Thèse de 3^{ème} Cycle, Lille 1969.
- (11) S. VAN ASSCHE
Thèse de 3^{ème} Cycle, Lille 1972.
- (12) J.P. BONNELLE
Thèse Lille 1969.

- (13) A.R. VON HIPPEL
Les Diélectriques et leurs Applications, Dunod 1961.
- (14) W. VERHOEVEN, B. DELMON
Bull. Soc. Chim. France 10, 3065 (1966).
- (15) H.M. O'BRYAN, G. PARRAVANO
Reactivity of Solids A 256, (1965).
- (16) P. SPENDER
Thèse de 3ème Cycle, Lille 1964.
- (17) B. GRAS
Thèse Lille 1965.
- (18) E. CREMER
Adv. in Cat. VII, 75, 1955.
- (19) P.H. EMMETT, J.F. SHULTZ
J. Am. Chem. Soc. 51, 3249 (1929).
- (20) K. SCHWERDTFEGER, A. MUAN
Acta Met. 12, 905 (1964).
- (21) D.G. WICKHAM, E.R. WHIPPLE
Talanta 314, 1962.
- (22) D.A. PANTONY, SIDDIQI
Talanta 811, 1962.
- (23) D. COLAITIS, F. FIEVET-VINCENT, J. GUENOT, M. FIGLARZ
Mat. Res. Bull. 26, 1211 (1971), Pergamon Press.
- (24) K.T. CHISNALL, J.W. LUCAS, K.S.W. SING
J. Appl. Chem. 15, 358 (1965).
- (25) R. PROYNOVA-MEHANDJEVA, D.R. MEHANDJEV
C.R. Acad. Bulgare des Sciences 26, 5 (1973).
- (26) H. BAUSSART
Comm. Ass. Gén. Soc. Chim. de France, Marseille 1973.
- (27) W.L. SMITH, A.D. HOBSON
Acta Cryst. B29, 362 (1973).
- (28) J.P. TELLIEZ
Thèse de 3ème Cycle, Lille 1972.

- (29) P. COSSEE
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 75, 1089 (1956).
- (30) W.L. ROTH
Bull. Am. Phys. Soc. 8 (II) 213 (1963).
- (31) H. BAUSSART, M. LE BRAS, J.M. LEROY
C.R. Acad. Sc. 276, C 69 (1973).
- (32) T.F.W. BARTH, E. POSNJAK
Z. Krist. 82, 326 (1932).
- (33) E.J. VERWEY, P.W. HAAYMAN, F.C. ROMEYN
Rev. Techn. Philips 9, n°8 (1947-1948).
- (34) J. SUCHET
S.F.R.E. 7ème Série, tome V.
- (35) G.V. SAMSONOV
The Oxide Handbook IFI/Plenum, New-York (1973).
- (36) B. ARGHIROPOULOS
Thèse Lyon 1963.
- (37) N.N. GREENWOOD
Ionic Crystal, Lattice Defects and Non Stoechiometry, Butterworths, London (1968).
- (38) J.M. HERMANN
Thèse Lyon 1973.
- (39) A.J. GOODSEL
J. Cat. 30, 175 (1973).
- (40) K. TANAKA, K. TAMARU
J. Cat. 2, 366 (1963).
- (41) G.K. BORESKOV
Kinetika i Kataliz 14, 7 (1973).
- (42) W. MEYER, H. NELDEL
Z. Techn. Phys. 18, 588 (1937).
- (43) J.A. MARLEY, R.C. DOCKERTY
Phys. Rev. 140, A 304 (1965).
- (44) R. FREYMANN, M. SOUTIF
La Spectroscopie Hertzienne Appliquée à la Chimie, Dunod 1960.
- (45) A.B. LIDIARD
Defects in Crystalline Solids, London, Phys. Soc. 283 (1955).

- (46) J.L. RIVAIL
Thèse Nancy 1964.
- (47) I. EPELBOIN, M. KEDDAM, J.C. LESTRADE
Rev. Gen. Elect. 76, 777 (1967).
- (48) P. SIMANDOUX
Thèse Docteur Ingénieur, Lille 1963.
- (49) M. DESCARPENTRIES
Thèse Docteur Ingénieur, Lille 1966.

--=00000000=--

