



La catalyse joue un rôle fondamental dans la vie biologique et sociale de chaque être humain.

En effet, sur le plan biologique, un ensemble d'actes catalytiques régit le métabolisme de l'individu. Les propos de WEISZ (1) illustrent l'importance de ces phénomènes : "Nous concevons le rôle fondamental de la sélectivité catalytique dans le comportement humain car nous constatons qu'une génération de schizophrène peut résulter d'une légère aberration dans la sélectivité d'une réaction de méthylation".

Le rôle de la catalyse est encore plus perceptible au point de vue social car pratiquement tous les secteurs écologiques et énergétiques du monde industrialisé sont concernés. A titre d'exemples, citons l'emploi de catalyseurs dans la quasi totalité des synthèses industrielles, la destruction des polluants, la diminution de la consommation des ressources énergétiques, le développement de nouvelles formes d'énergie...

Devant cette diversité, il est nécessaire de se fixer un domaine d'investigation tant sur le plan de la réaction que celui du solide. Nous nous intéressons à l'oxydation totale des hydrocarbures en vue de ses applications conjoncturelles : piles à combustible, imbrûlés des gaz d'échappement...

Les oxydes des métaux de transition sont couramment utilisés dans les réactions d'oxydation sélectives ou totales. Notre choix s'est porté sur  $\text{Co}_3\text{O}_4$  qui possède une bonne activité dans l'oxydation totale des hydrocarbures. Afin d'optimiser le catalyseur, il est apparu intéressant d'étudier le remplacement dans le spinelle d'une partie du cobalt par d'autres cations et d'examiner l'influence de cette substitution sur l'activité catalytique des solides.

La finalité des présentes recherches, limitées aux spinelles  $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_{2+x}\text{O}_4$ , est l'établissement d'une corrélation entre les propriétés physicochimiques et catalytiques, en fonction du degré de substitution des oxydes.

Cependant une telle étude implique pour chaque solide la définition rigoureuse des conditions d'obtention, l'examen des propriétés physicochimiques intrinsèques avec leur évolution au cours de la réaction et la détermination de l'activité catalytique (2).

Le plan de travail se trouve donc imposé :

- analyse des diverses méthodes d'élaboration afin de préconiser les préparations qui permettent l'obtention de spécimens à texture optimale,

- définition des propriétés physicochimiques intrinsèques : texture, structure, stabilité des divers solides,

- comparaison de l'activité catalytique des différents échantillons à l'aide d'un microréacteur pulsé chromatographique et du réacteur dynamique différentiel,

- détermination de la nature des sites et des transferts électroniques par conductivité électrique et microthermogravimétrie,

- établissement du mécanisme réactionnel par l'étude des phénomènes d'interaction : gaz partenaires catalyseur à l'aide des techniques précédentes et de la spectroscopie I.R. in situ.

7  
3

Les résultats et les conclusions de nos recherches sont rassemblés dans les chapitres suivants :

CHAPITRE I : ELABORATION DES CATALYSEURS

- Préparation de  $\text{Co}_3\text{O}_4$
- Préparation des oxydes mixtes  $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_{2+x}\text{O}_4$
- Homogénéité des échantillons

CHAPITRE II : ETUDE PHYSICOCHEMIE

- Etude texturale
- Etude structurale
- Stabilité thermique

CHAPITRE III : ACTIVITE CATALYTIQUE

- Etude au microréacteur pulsé chromatographique
- Etude au réacteur dynamique différentiel
- Discussion

CHAPITRE IV : NATURE DES SITES - ETUDE DES TRANSFERTS ELECTRONIQUES

- Montages expérimentaux
- Résultats expérimentaux
- Discussion des résultats

CHAPITRE V : ETUDE DU MECANISME REACTIONNEL

- Evolution de  $\text{Co}_3\text{O}_4$
- Evolution de  $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{2,2}\text{O}_4$
- Interprétation et discussion du schéma réactionnel

RESUME ET CONCLUSIONS

CHAPITRE I

ELABORATION DES CATALYSEURS

## PREPARATION

PRETTRE (3) considère que la conduite d'une préparation implique l'étude de proche en proche "jusqu'à la première des multiples opérations et au premier des solides dont l'enchaînement conduit au catalyseur".

La synthèse de nos spécimens a été effectuée dans cette optique. Il est nécessaire de décomposer l'élaboration des catalyseurs en deux parties :

- préparation de  $\text{Co}_3\text{O}_4$
- préparation des oxydes mixtes  $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_{2+x}\text{O}_4$

### I - PREPARATION DE $\text{Co}_3\text{O}_4$

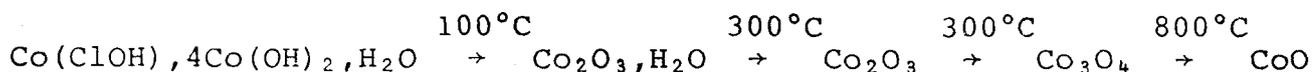
#### I.1 - Etude des méthodes préconisées

L'oxyde  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est en général obtenu par traitement thermique d'un sel bivalent.

- à partir de l'hydroxyde de cobalt divalent

Un traitement à  $110^\circ\text{C}$  de l'hydroxyde rose  $\text{Co}(\text{OH})_2$  conduit selon OVCHINNIKOVA et Coll. (4) au composé  $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Sa décomposition thermique en  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est suivie par analyse thermique différentielle et par diffraction X. Les principaux résultats de cette étude sont : l'absence de phénomène exothermique et l'apparition du spectre X caractéristique de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dès  $310^\circ\text{C}$ .

HISNALL et Coll. (5) ont également étudié la transformation de l'hydroxyde rose en  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Les Auteurs supposent que le composé de départ n'est pas rigoureusement  $\text{Co}(\text{OH})_2$  mais plutôt  $\text{Co}(\text{ClOH})$ ,  $4 \text{Co}(\text{OH})_2$ ,  $4 \text{H}_2\text{O}$  (obtenu par action de la soude sur une solution de  $\text{CoCl}_2$ ) et proposent la séquence de transformation :



- à partir du nitrate de cobalt divalent

SAIBOVA et Coll. (6) suivent par analyse thermique différentielle la transformation de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2, 6 \text{H}_2\text{O}$  en  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Ils signalent l'existence de trois pics endothermiques auxquels ils attribuent les phénomènes suivants :

1°) pic entre  $55^\circ\text{C}$  et  $60^\circ\text{C}$  : solubilisation dans l'eau de cristallisation.

2°) pic entre  $150^\circ\text{C}$  et  $180^\circ\text{C}$  : dégagement de  $\text{NO}_2$ .

3°) pic entre  $250^\circ\text{C}$  et  $280^\circ\text{C}$  : formation de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

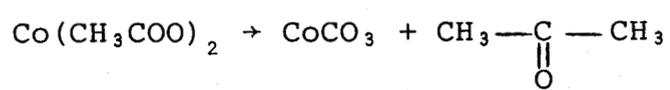
Par contre KEELY et MAYNER (7) concluent à l'absence de composé intermédiaire lors de la formation de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

- à partir d'un sel basique

BIELANSKI et Coll. (8) obtiennent un sel basique par action d'une solution de carbonate d'ammonium sur une solution de nitrate de cobalt divalent. La courbe thermopondérale du précipité présente deux phénomènes distincts : l'un situé entre  $20^\circ\text{C}$  et  $200^\circ\text{C}$ , le deuxième entre  $200^\circ\text{C}$  et  $300^\circ\text{C}$ . L'analyse thermique différentielle révèle quatre pics : trois effets endothermiques à  $110^\circ\text{C}$ ,  $290^\circ\text{C}$ ,  $950^\circ\text{C}$  et un effet exothermique à  $330^\circ\text{C}$  auquel les Auteurs associent le passage  $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ .

- à partir de sels d'acides organiques

MOREAU (9) étudie en atmosphère inerte la décomposition de l'acétate de cobalt et des sels du type  $(\text{RCOO})_2\text{Co}$ . Le stade final de la réaction est toujours  $\text{CoO}$ , mais dans le cas des sels supérieurs, un dépôt de carbone peut se former à la surface de l'oxyde. Le mécanisme suivant est proposé :



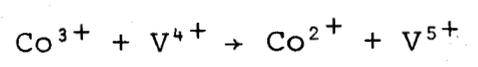
mais l'auteur n'a pu mettre en évidence la présence de  $\text{CoCO}_3$ . DOREMIEUX, BOULLE et CHAUDRON(10) émettent alors l'hypothèse de la formation intermédiaire d'un acétate basique  $\text{Co}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ .

Cette étude bibliographique sur la préparation de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nous a conduit à rejeter l'utilisation de l'hydroxyde de cobalt car son obtention implique l'emploi d'une base forte dont le cation risque d'être inclus dans l'oxyde final. De même l'emploi d'un sel organique autre que l'acétate, comme réactif initial, est exclu à cause de la formation d'un dépôt de carbone à la surface du produit final.

Nous avons donc retenu le traitement thermique d'un nitrate basique et envisagé la décomposition de l'acétate de cobalt (II) mais sous atmosphère oxydante.

I.2 - Préparation à partir d'un nitrate basique

Il existe plusieurs nitrates basiques de cobalt :  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2, 3 \text{CoO}, 6 \text{H}_2\text{O}$  ;  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2, 5 \text{Co}(\text{OH})_2$  de couleur bleue, et  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2, 3 \text{Co}(\text{OH})_2$  rose. Ces formules ne sont toutefois que des formules limites et nous avons préféré caractériser nos spécimens par le rapport  $\text{Co}/\text{NO}_3^-$ . Dans ce but, nous utilisons une méthode simple et rapide d'analyse. Une première partie de l'échantillon est dissoute dans l'acide sulfurique concentré et chaud. Le titre en cobalt total est déterminé par dosage à l'E.D.T.A., le titre en  $\text{NO}_3^-$  par la méthode de DEWARDA (11). La seconde partie de l'échantillon est traitée par une solution sulfurique de sulfate de vanadyle (12) :



Le vanadium en excès est dosé par manganimétrie ; le titre en cobalt trivalent est obtenu par différence.

- déshydratation sous vide du nitrate basique suivie d'oxydation "in situ"

Ce mode de préparation nécessite trois opérations distinctes :

- la préparation du nitrate basique
- sa décomposition en CoO
- l'oxydation "in situ" de CoO en  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Une solution 6 M d'ammoniaque est versée de façon régulière dans une solution 3 M de nitrate de cobalt. La réaction est suivie par pHmétrie. L'introduction d'ammoniaque est arrêtée lorsque le palier à pH 8,75 est atteint. Cette précaution s'avère nécessaire pour obtenir la variété bleue de rapport  $\text{Co}/\text{NO}_3^- = 2,6$ , qui se déshydrate beaucoup plus facilement que la variété rose. Le précipité est lavé abondamment à l'eau, puis à l'acétone et séché sous vide. La courbe thermopondérale de cet échantillon, effectuée sous vide dynamique, montre la formation de CoO dès  $270^\circ\text{C}$  (fig. 1). Ce résultat est confirmé par diffraction X.

L'oxygène est introduit dans l'enceinte à la température de  $270^\circ\text{C}$ , le traitement est maintenu 14 h de façon à oxyder totalement CoO en  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Les aires spécifiques, mesurées suivant la méthode B.E.T. avec l'argon comme adsorbat, sont respectivement de  $142 \text{ m}^2/\text{g}$  pour le monoxyde de cobalt II formé intermédiairement et de  $53 \text{ m}^2/\text{g}$  pour l'oxyde  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

- traitement oxydant du nitrate basique pur

Le traitement oxydant, effectué sur la variété bleue de rapport  $\text{Co}/\text{NO}_3^- = 2,6$ , est suivi par A.T.G., A.T.D. et spectrométrie IR.

Les courbes 3, 4 et 5 d'analyse thermopondérale (fig. 2), obtenues respectivement pour des programmes de chauffe de 30, 150 et  $300^\circ\text{C}/\text{h}$ , ne présentent pas de palier intermédiaire, mais seulement un point d'inflexion vers  $190^\circ\text{C}$ . L'allure des courbes d'A.T.G. est continue et ne permet pas de distinguer les diverses étapes de la réaction. Par contre, les courbes 1 et 2 d'analyse thermique différentielle effectuées respectivement à 150 et  $300^\circ\text{C}/\text{h}$ , révèlent

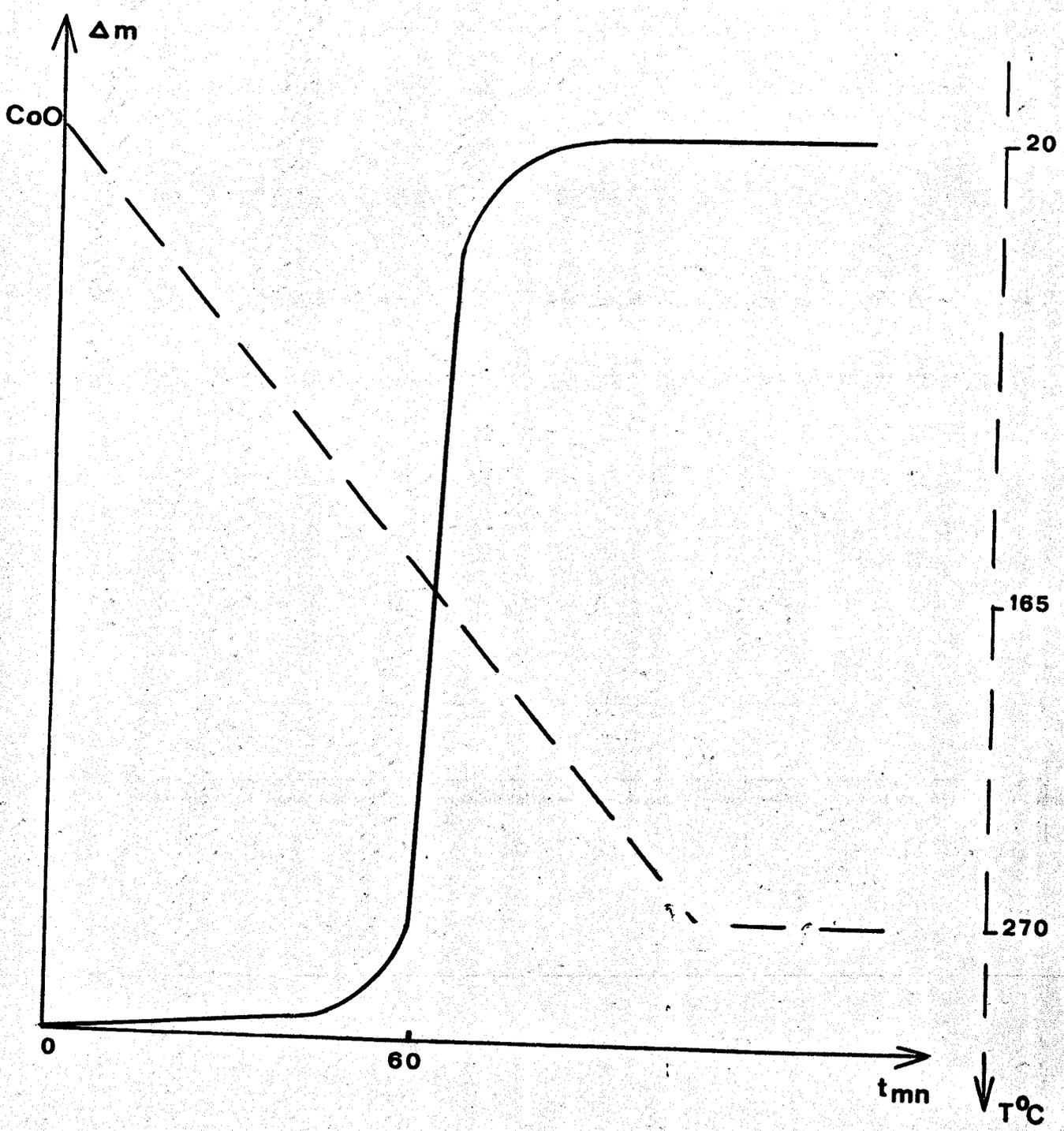


Figure 1

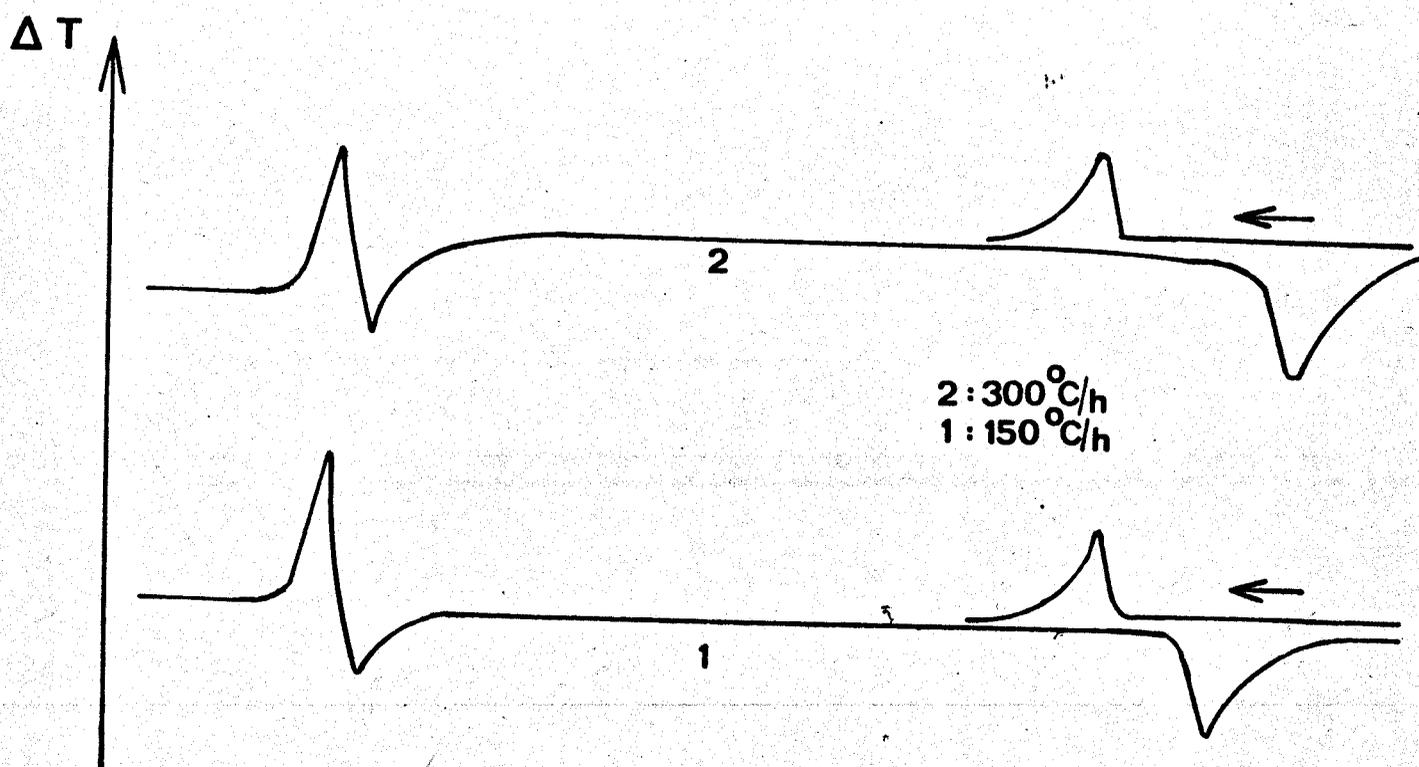
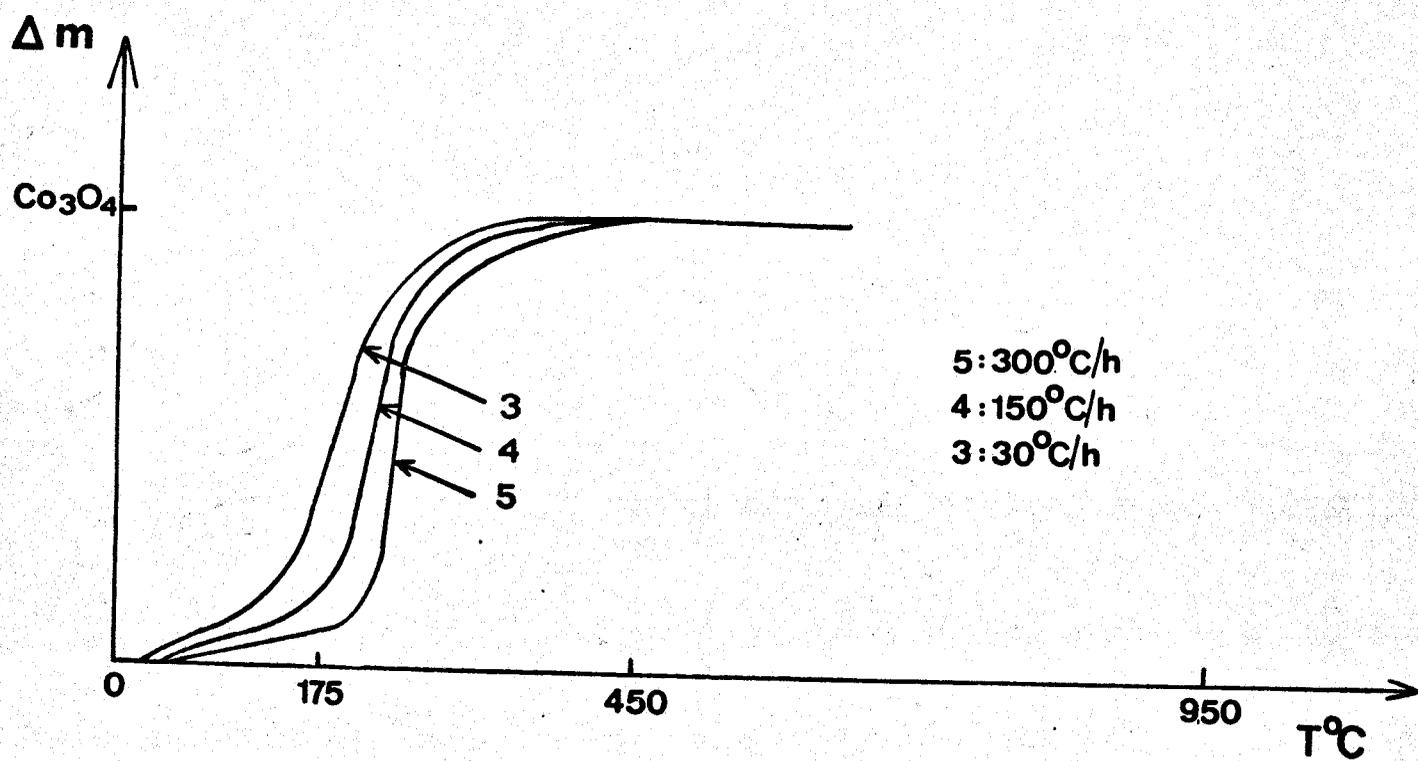


Figure 2

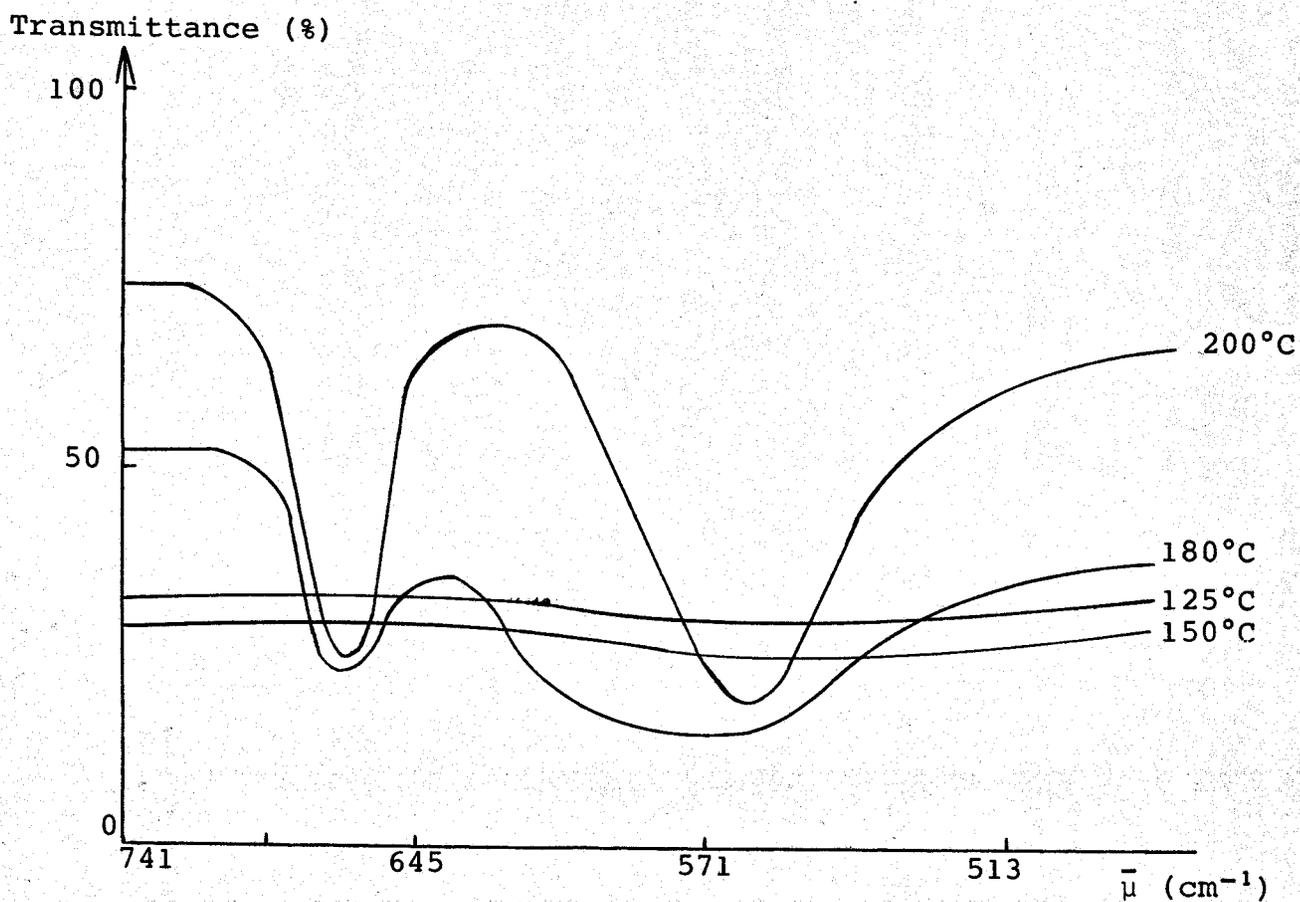


Figure 3

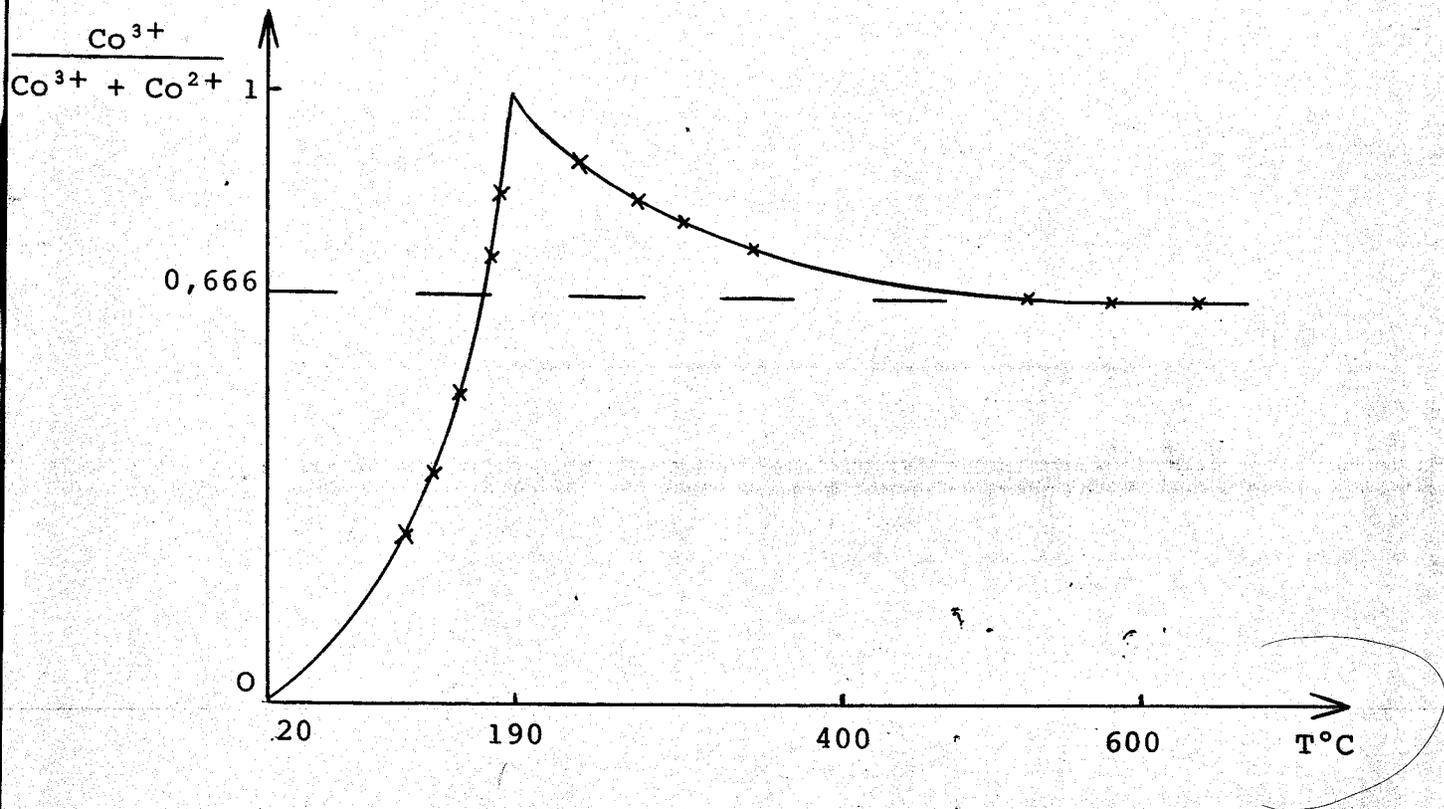
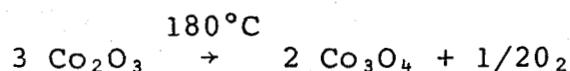
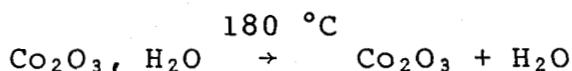
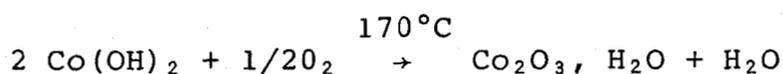


Figure 4

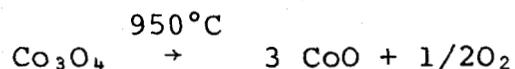
la présence d'un pic exothermique vers 175°C et de deux effets endothermiques à 180 et 950°C. La figure 3 rassemble les spectres infrarouge des composés, en fonction de la température du traitement oxydant. Les spectres, tracés dans le domaine  $741 \text{ cm}^{-1} - 333 \text{ cm}^{-1}$ , présentent dès 180°C deux bandes d'absorption à  $664 \text{ cm}^{-1}$  et  $564 \text{ cm}^{-1}$  caractéristiques des vibrations des tétraèdres formés par le  $\text{Co}^{2+}$  et l'oxygène dans  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (13). L'intensité de ces bandes demeure constante jusqu'à 950°C donc jusqu'à la décomposition de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Dans le domaine 4000 à  $741 \text{ cm}^{-1}$  les spectres IR présentent uniquement les bandes d'absorption caractéristiques des groupements  $\text{OH}^-$  ( $3448$  et  $1626 \text{ cm}^{-1}$ ) et  $\text{NO}_3^-$  ( $1380 \text{ cm}^{-1}$ ). Lors des traitement isothermes à 250°C, la bande caractéristique du groupement  $\text{NO}_3^-$  ne disparaît pas,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ne peut donc être obtenu pur à cette température. Par contre, les spectres des échantillons obtenus à 450°C ne présentent plus de bande d'absorption dans la zone 4000 à  $741 \text{ cm}^{-1}$ , l'analyse chimique confirme la pureté de ces composés.

La figure 4 montre l'évolution du rapport  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+} + \text{Co}^{3+}$  en fonction de la température d'obtention de l'échantillon. Ce rapport passe par un maximum pour la température de 190°C et tend vers la valeur 0,666 à 450°C. Jusqu'à 190°C, l'oxydation, mise en évidence par dosage chimique, se traduit par une variation négative sur la courbe thermopondérale, conformément au mécanisme réactionnel proposé :



La transformation de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  en  $\text{Co}_3\text{O}_4$  s'effectue à partir de 200°C.



L'oxyde  $\text{Co}_3\text{O}_4$  obtenu à 450°C possède une aire spécifique de  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ .

- traitement oxydant du nitrate basique préalablement séché

C'est la méthode classique de préparation de  $Co_3O_4$ . Nous allons souligner les différences avec nos précédentes préparations et tenter d'expliciter le mécanisme réactionnel.

Le sel basique est porté à l'étuve à une température de  $120^{\circ}C$  pendant 48 h. L'évolution du composé au cours du séchage est marquée par le passage de la coloration bleue à une teinte brune.

Les courbes d'A.T.D. (1) et d'A.T.G. (2 et 3) de la figure 5 sont assez semblables à celles obtenues lors du traitement oxydant du composé non séché. Cependant les réactions semblent se produire dans des domaines de température plus élevée et le premier pic d'A.T.D. n'est plus décelable.

L'étude IR montre l'apparition des bandes caractéristiques de  $Co_3O_4$  dès  $150^{\circ}C$ , alors qu'à cette même température, l'analyse RX est inopérante du fait de la très faible cristallisation des spécimens.

Le rapport  $Co^{3+}/Co^{3+} + Co^{2+}$ , initialement différent de zéro, passe par maximum voisin de 1 vers  $110^{\circ}C$  et tend vers la valeur 0,666 pour des températures de l'ordre de  $600^{\circ}C$  (Fig. 6).

Le fait que le rapport  $Co^{3+}/Co^{3+} + Co^{2+}$  soit initialement différent de zéro implique qu'une partie importante de  $Co(OH)_2$  soit passée à l'état de  $Co_2O_3, H_2O$  au cours du séchage. Ceci implique la disparition du premier pic d'A.T.D.  $Co_2O_3, H_2O$  semble se transformer rapidement en  $Co_3O_4$  puisque le spectre IR possède les deux bandes caractéristiques dès  $150^{\circ}C$ , toutefois l'examen des courbes d'A.T.G. montre que la réaction ne devient importante qu'à  $205^{\circ}C$ . Ceci semble pouvoir s'expliquer par le fait que la réaction d'oxydation étant pratiquement supprimée, elle ne favorise plus le déclenchement de l'étape endothermique et la décomposition du nitrate devient la seule réaction importante.

Le schéma réactionnel que nous proposons, à partir du mélange initial  $Co_2O_3, H_2O, Co(NO_3)_2, Co(OH)_2$  est le suivant :

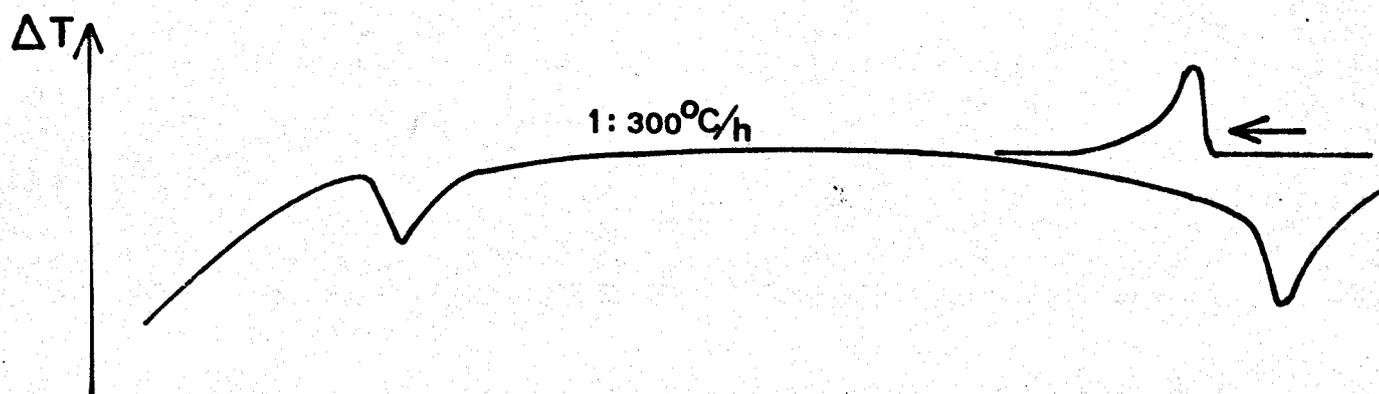
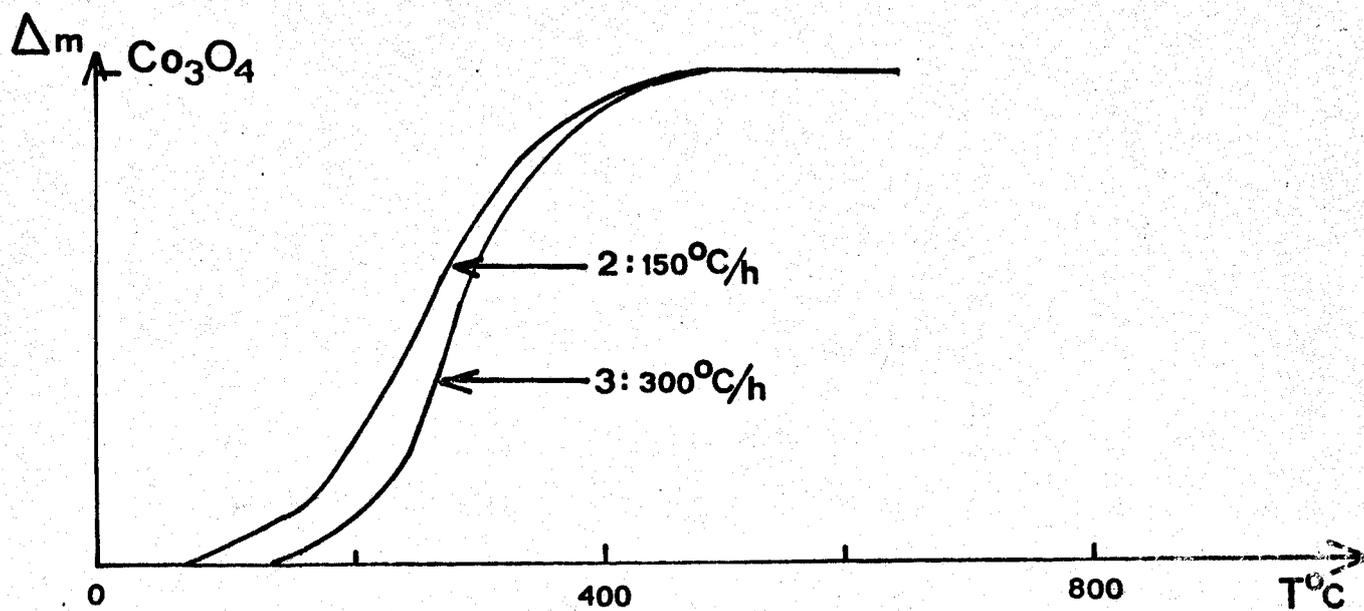


Figure 5

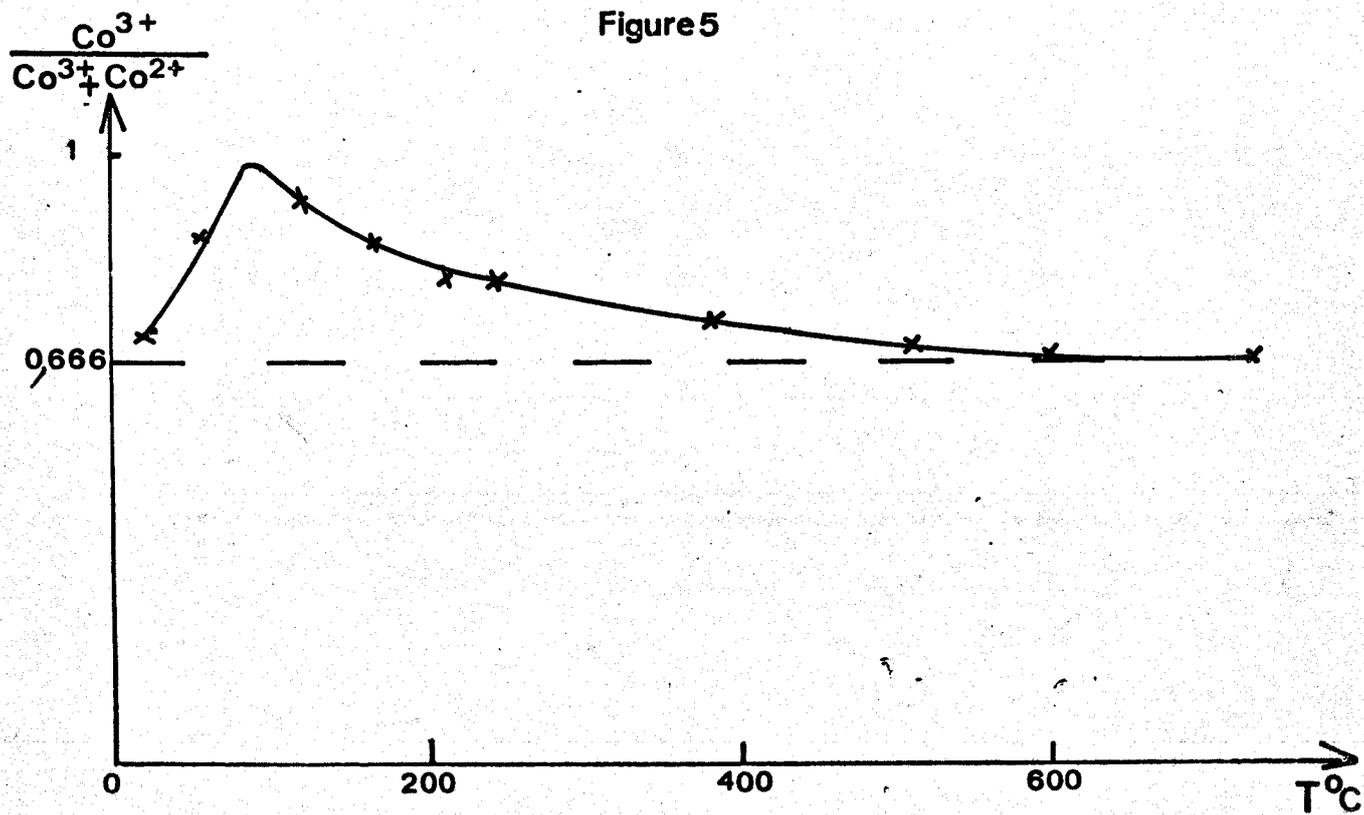
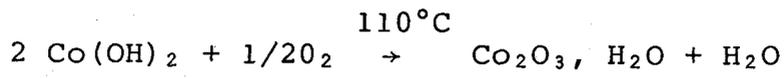
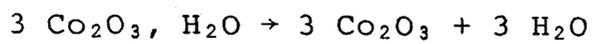


Figure 6

- une première réaction de moindre importance, vu la faible quantité d'hydroxyde présente dans le mélange :



- puis passage à l'oxyde  $\text{Co}_3\text{O}_4$  par deux phénomènes simultanés et endothermiques :



- et décomposition du nitrate en  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

$\text{Co}_3\text{O}_4$  pur est obtenu à  $600^\circ\text{C}$ , l'aire spécifique de l'oxyde est alors de  $30 \text{ m}^2/\text{g}$ .

I.3 - Préparation à partir de l'acétate de cobalt (II)

L'acétate de cobalt est synthétisé par la méthode de SPATH (14) : action de l'anhydride acétique sur le nitrate de cobalt hexahydraté. Après chauffage dans un système à reflux le précipité rose obtenu est filtré sous vide, puis lavé à l'anhydride acétique, l'analyse chimique permet de lui attribuer la formule globale :  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2, 1,4 \text{ H}_2\text{O}$ .

Les courbes thermopondérales 1 et 2, effectuées respectivement sous atmosphère d'oxygène ou d'azote, sont reportées sur la figure 7.

L'examen des analyses thermiques différentielles (Fig. 8) révèle la présence d'un phénomène exothermique très important vers  $240^\circ\text{C}$  dans le cas d'une étude sous oxygène (courbe 1), le phénomène n'apparaît pas sous azote (courbe 2). Le premier pic endothermique à  $180^\circ\text{C}$  est attribuable au départ d'eau et éventuellement aux traces d'anhydride acétique; il correspond à la première perte du thermogramme.

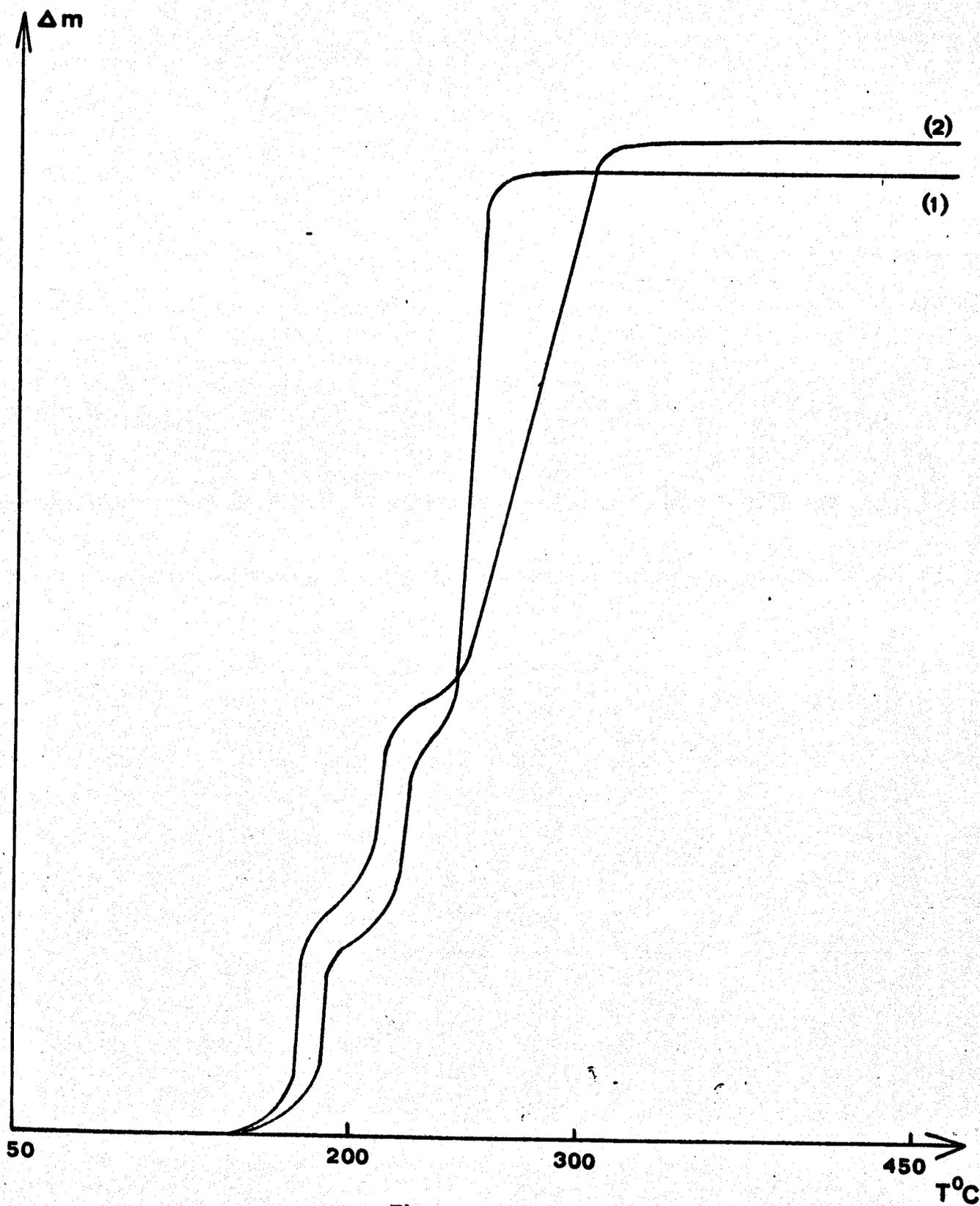


Figure 7



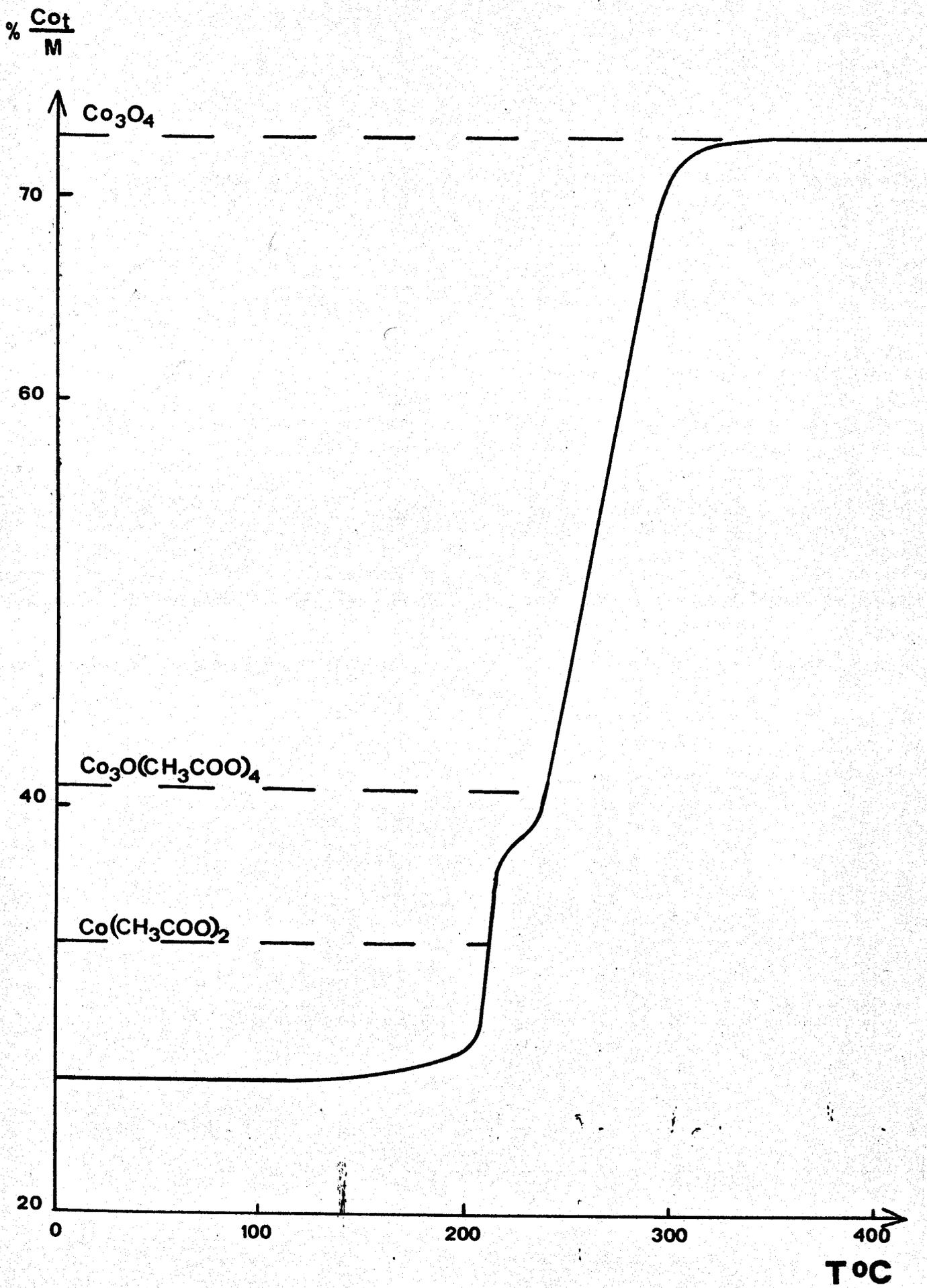
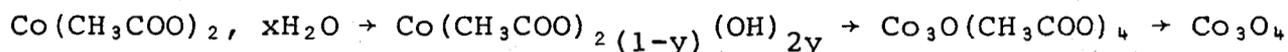


Figure 9

Nous proposons le mécanisme réactionnel suivant pour la décomposition de l'acétate de cobalt hydraté :



L'oxyde  $\text{Co}_3\text{O}_4$  obtenu vers  $300^\circ\text{C}$  possède une aire spécifique de  $12 \text{ m}^2/\text{g}$ . Cette surface est nettement inférieure à celle des oxydes préparés à partir du nitrate basique. Il semble que le phénomène très fortement exothermique, accompagnant la formation de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  lors de la décomposition de l'acétate, provoque un frittage néfaste à la texture lacunaire de l'oxyde final.

Le tableau ci-dessous rassemble les principaux résultats de cette étude sur la préparation de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

TABLEAU 1

Mode de préparation	CoO		Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	
	température d'obtention	aire spécifique	température d'obtention	aire spécifique
Déshydratation sous vide du nitrate basique suivie d'oxydation "in situ"	270°C	142 m <sup>2</sup> /g	270°C	53 m <sup>2</sup> /g
Traitement oxydant du nitrate basique			450°C	50 m <sup>2</sup> /g
Traitement oxydant du nitrate basique préalablement séché (méthode classique)			600°C	30 m <sup>2</sup> /g
Traitement oxydant de l'acétate de cobalt			300°C	12 m <sup>2</sup> /g

## II - PREPARATION DES OXYDES MIXTES $Ni_{1-x}Co_{2+x}O_4$

### II.1 - Etude des méthodes préconisées

KOLONIETS et Coll. (15) préparent toute une série "d'oxydes de nickel et de cobalt" par chauffage préalable entre 950°C et 1200°C pendant une heure de mélanges mixtes de rapport Co/Ni compris entre 33,3 et 0,015. Les échantillons obtenus sont alors traités pendant une heure soit à 880°C soit à 600°C. Dans le premier cas une faible partie du cobalt passe à l'état d'oxydation 3, par contre à température inférieure, 53,8 % du cobalt total passe à l'état d'oxydation 3 et la structure spinelle apparaît.

Cette préparation ne semble pas convenir dans le cadre de notre travail. En effet, les Auteurs obtiennent tout d'abord vers 1000°C des oxydes de structure cubique à faces centrées, qu'ils transforment par traitement à 600°C en composés de structure spinelle, alors que nous cherchons à obtenir ces spécimens à une température aussi basse que possible.

GOCAN (16) signale l'obtention de  $NiCo_2O_4$ , structure spinelle, par calcination de mélanges  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  ;  $Co(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  dans le rapport 1/2 à 400, 500, 600 ou 700°C.

ANDRUSHKEVICH, BORESKOV et Coll. (17) ont étudié de nombreux composés de type  $MCo_2O_4$  avec  $M = Zn, Cu, Mg, Ca, Ni$  et préconisent trois modes de préparation :

- calcination des oxydes de 1000°C à 1300°C, les échantillons obtenus se présentent sous forme de poudres très fines, mais ne possèdent pas d'activité catalytique.

- calcination sous oxygène des nitrates pendant 5 heures à 300°C.

- précipitation des hydroxydes ou des oxalates et décomposition thermique des sels obtenus. Cette méthode conduit à des produits de grande pureté. Les courbes d'analyse thermique différentielle relatives à ces échantillons ne permettent pas la compréhension des phénomènes d'oxydation car tous les composés sont préalablement séchés à 120°C pendant 9 heures, ce qui correspond à un traitement oxydant.

## II.2 - Conditions de préparation des oxydes mixtes



Les deux critères fondamentaux qui ont guidé notre choix sont la pureté et l'aire spécifique élevée des échantillons. En raison de nos résultats sur la préparation de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et des données bibliographiques, nous avons opté pour l'oxydation des nitrates basiques de cobalt ou de nickel.

### - précipitation des nitrates basiques de cobalt et de nickel

Les produits de départ sont sous forme de solutions molaires de nitrates de cobalt (II) et de nickel (II) et d'ammoniaque. L'emploi de concentrations équivalentes à celles utilisées pour l'obtention de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  entraîne une formation trop abondante de complexes ammoniés.

Le mode opératoire influe fortement sur l'aire spécifique des échantillons. Nous avons donc défini avec précision nos conditions de préparation afin d'obtenir des solides de texture bien définie et reproductible.

Dans une solution de nitrates dont le volume est gardé constant lors des diverses préparations, on verse, à température ambiante, un volume double d'ammoniaque, à raison de  $10 \text{ cm}^3/3 \text{ mn}$ . Les volumes respectifs des solutions de nitrates varient suivant le rapport Co/Ni désiré dans l'oxyde mixte. La vitesse d'agitation est constante pendant toute l'opération. Dès que le volume désiré d'ammoniaque est introduit, le précipité formé est filtré sur buchner. Il convient de ne pas modifier l'épaisseur du gâteau lors des diverses préparations pour obtenir des aires spécifiques reproductibles. Les produits sont dans un premier temps lavés à l'eau distillée, puis à l'acétone et enfin séchés sous vide.

### - analyse chimique

Le dosage par l'E.D.T.A. permet de déterminer le pourcentage global de cobalt et de nickel. La teneur en cobalt est obtenue par dosage potentiométrique à l'aide du  $\text{Fe}^{3+}$  en milieu ammoniacal. Le pourcentage de nickel est calculé par différence.

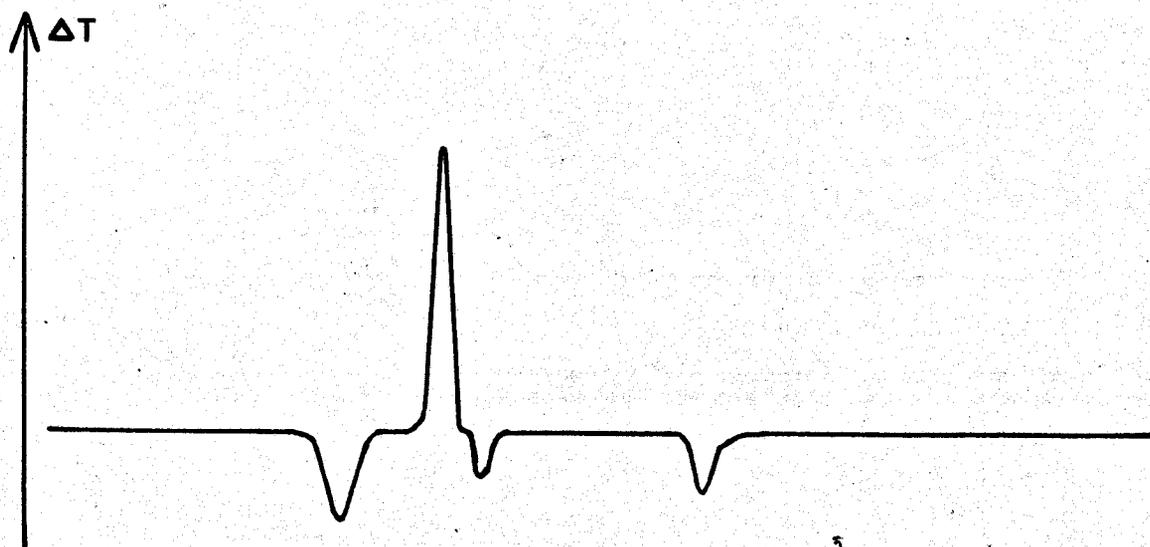
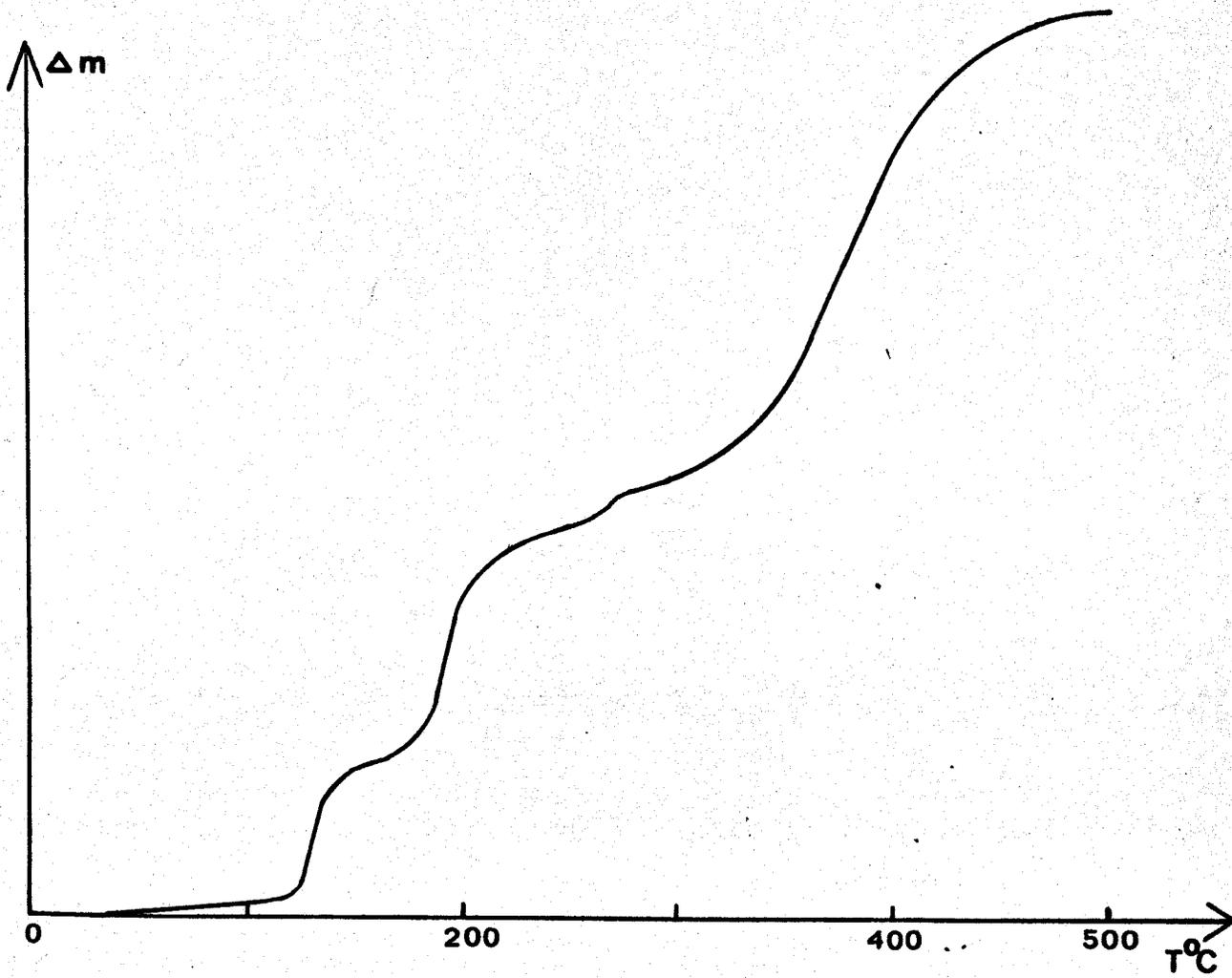


Figure 11

structure spinelle. Les valeurs des maximums d'absorption évoluent en fonction de la température de traitement. Le tableau 2 rend compte du déplacement de la bande  $\lambda_1$  suivant la température de synthèse de  $\text{Ni}_{0,55}\text{CO}_{2,45}\text{O}_4$ .

TABLEAU 2

Température du traitement sous $\text{O}_2$	$\lambda_1$ (en $\text{cm}^{-1}$ )
250°C	662
350°C	662
500°C	656

Nous reviendrons ultérieurement sur ce phénomène.

Tous nos composés sont donc obtenus par oxydation des sels basiques jusqu'à 500°C.

### III - HOMOGENEITE DES ECHANTILLONS

A la suite de la préparation d'un "solide mixte", il est nécessaire de vérifier à posteriori son homogénéité à l'échelle du grain. Nous avons employé deux méthodes: l'analyse radiocristallographique et la microanalyse par sonde électronique. Cette dernière technique doit permettre d'établir l'homogénéité de l'échantillon à l'échelle des dimensions du foyer de la sonde.

#### III.1 - Analyse radiocristallographique

Nous avons utilisé un générateur de rayons X Siemens équipé d'un tube à anticathode de cuivre. Les diagrammes de poudres sont réalisés à l'aide d'une chambre GUINIER munie d'un monochromateur à cristal courbe, isolant la radiation  $K\alpha_1$  du cuivre ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ )

Les clichés obtenus sont assez flous, phénomène caractéristique d'une mauvaise cristallinité des échantillons. De plus, les paramètres cristallins des deux oxydes limites sont voisins :



Il est donc impossible d'affirmer l'homogénéité d'un échantillon par simple examen de son spectre de diffraction X. Néanmoins l'absence des raies caractéristiques de NiO et CoO permet de réfuter l'existence de ces deux oxydes dans nos spécimens.

### III.2 - Microanalyse par sonde électronique

La microsonde électronique permet l'analyse qualitative et quantitative des éléments présents dans de petites surfaces de spécimens massifs ou dans des échantillons de faibles dimensions. L'émission de photons X, caractéristiques des éléments présents dans la cible, est produite par le bombardement de l'échantillon à l'aide d'un faisceau d'électrons focalisé sur une surface d'environ un micron carré.

Les composés se présentent tous sous forme de particules de dimensions réduites, comprises entre 0,5 et 2  $\mu$  (Fig. 12), d'après les examens microscopiques.

Nous avons tenté de résoudre le problème de l'observation et de l'analyse simultanées en couplant les méthodes microsonde et microscope électronique (CAMECA MS 46 et CAMECA MEB 1).

#### - préparation de l'échantillon

L'échantillon est préparé suivant la méthode utilisée en microscopie électronique : la poudre à analyser est déposée sur une couche de carbone préalablement évaporée sur une grille de microscope.

L'échantillon est observé de façon classique sur l'écran fluorescent du microscope avec un faisceau incident d'environ 10 microns de diamètre. Le repérage des grains est alors possible.

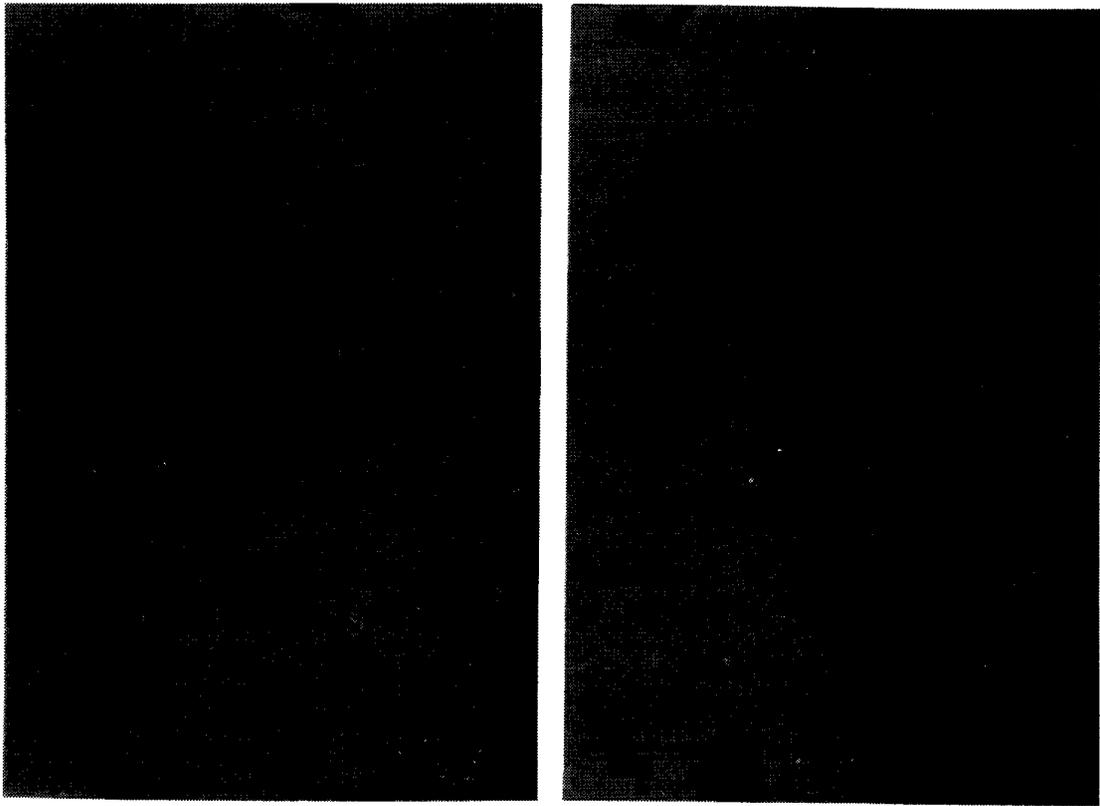


Figure n° 12 : GRAINS DE TETROXYDE DE NICKEL II COBALT III ANALYSES

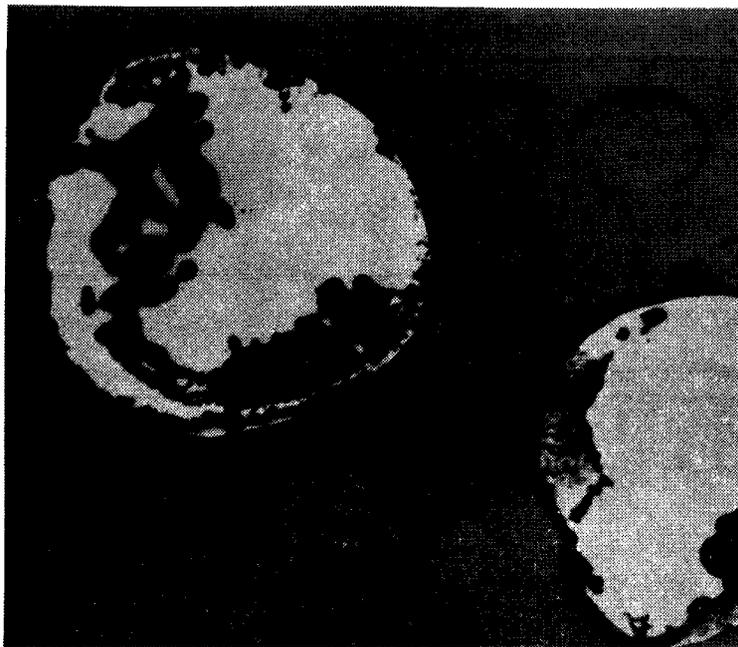


Figure n° 13 : SUPPORT DETERIORE PAR UNE TROP  
GRANDE INTENSITE DU FAISCEAU

Du point de vue de l'analyse quantitative, un seul phénomène est favorable : l'absence, ou tout au moins la faible intensité du bruit de fond et ceci en raison de la faible taille des particules et de la faible épaisseur du support. Cependant, pour obtenir la véritable valeur du rapport des concentrations massiques, il est indispensable de corriger le rapport des intensités émergentes des effets de fluorescence, d'absorption et de numéro atomique. Cette dernière correction est négligeable dans le cas présent, vu le faible écart de numéro atomique entre Co et Ni. PHILIBERT et TIXIER (19) ont montré que les corrections atomiques sont négligeables pour des échantillons de faible épaisseur. Seules les intensités émergentes des témoins massifs seront corrigées.

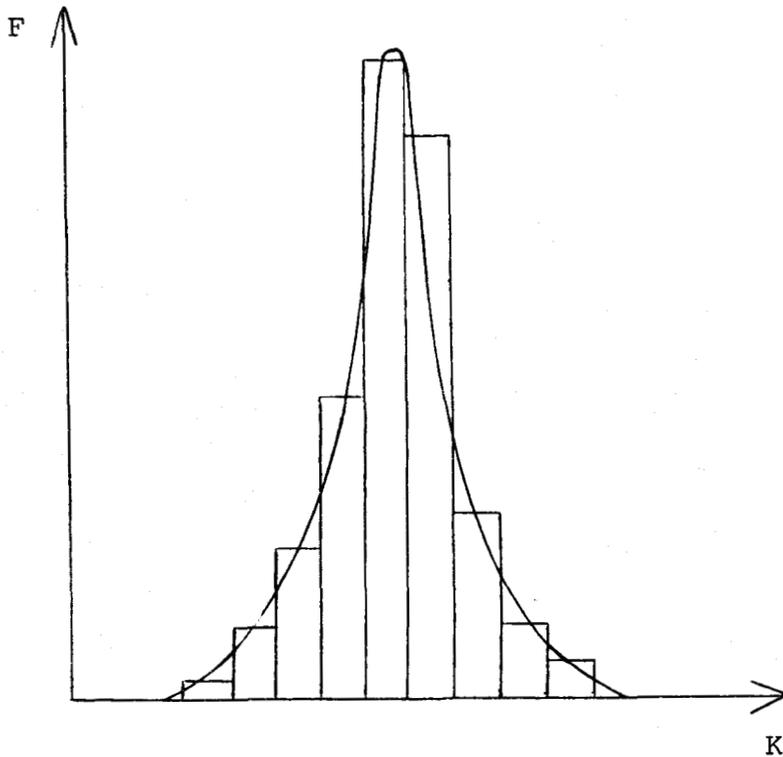
- analyse des oxydes mixtes

A chaque impact de la sonde sur l'échantillon correspond un nombre de photons X :  $i_{Co}$  et  $i_{Ni}$  respectivement proportionnels à la concentration massique en cobalt et en nickel. Soit  $I_{Co}$  et  $I_{Ni}$  les valeurs correspondantes aux témoins constitués de cobalt ou de nickel pur. Le rapport K est défini par :

$$K = \frac{i_{Co}}{i_{Ni}} \times \frac{I_{Ni}}{I_{Co}}$$

Les différentes valeurs de ce rapport correspondent, en première approximation, aux rapports des concentrations massiques en cobalt et en nickel. A chaque phase présente dans l'échantillon analysé doit correspondre une valeur caractéristique de K. En réalité, la distribution du nombre de photons X émis pendant un temps donné suit la loi de POISSON. L'utilisation d'une méthode statistique est donc nécessaire au dépouillement des résultats. Les histogrammes sont constitués en portant la fréquence des valeurs de K en ordonnée (F) en fonction des valeurs de K portées en abscisse. Nos travaux antérieurs (20) permettent d'affirmer que la précision de l'analyse est suffisante avec 200 mesures.

Tous les oxydes synthétisés ont été soumis à cette analyse, ils présentent tous une distribution gaussienne des valeurs de K caractéristique d'un système monophasé.



Le calcul de l'écart type relatif de cette distribution conduit à une valeur d'environ 0,15. Dans un mélange, tout composé dont la distribution présente un écart type relatif inférieur ou égal à 15 % sera considéré comme homogène.

Ceci semble limiter considérablement la sensibilité de la méthode pour la séparation des phases. Néanmoins au point de vue qualitatif, la technique permet de détecter un système polyphasé avec beaucoup plus de précision car il apparaît alors des épaulements dans la courbe de distribution.

Afin de tester notre méthode, nous avons réalisé un mélange des trois phases  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ni}_{0,55}\text{Co}_{2,45}\text{O}_4$ ,  $\text{Ni}_{0,285}\text{Co}_{2,715}\text{O}_4$ . L'histogramme, obtenu à partir des mesures effectuées par microsonde électronique sur ce mélange, est représenté sur la figure 14.

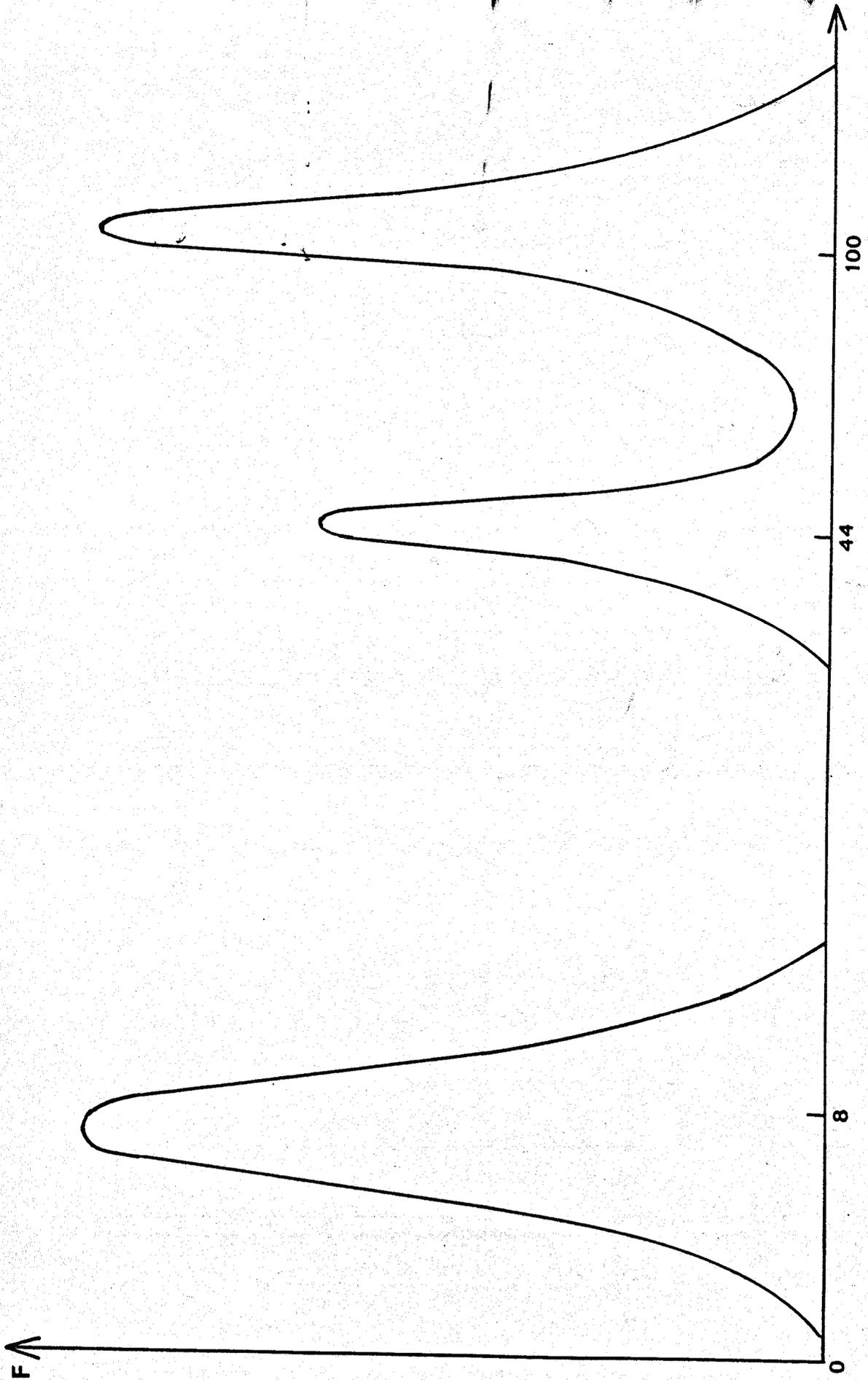


Figure 14

Pour une comparaison plus aisée des résultats, nous avons eu recours à un artifice mathématique permettant d'obtenir une variation d'abscisse constante pour une variation relative donnée de la valeur étudiée. Ceci se traduit sur l'enregistrement par des pics de largeur constante pour des phases d'homogénéité semblable.

Le tableau 3 rassemble les valeurs caractéristiques des trois pics de l'enregistrement.

TABLEAU 3

n° pic	attribution (phase)	distribution		rapport théorique(*)	Co/Co + Ni expérimental	observations
		valeur moyenne	écart type relatif			
1	NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	δ = 109%	16%	0,666	0,636	erreur rela- tive : ≈ 5%
2	Ni <sub>1-x</sub> Co <sub>2+x</sub> O <sub>4</sub> (x = 0,45)	δ = 44,2%	12%	0,816	0,853	erreur rela- tive : ≈ 5%
3	Ni <sub>1-x</sub> Co <sub>2+x</sub> O <sub>4</sub> (x = 0,715)	δ = 8,7%	25%	0,907	0,971	teneur en Ni trop faible

δ : % en NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

\* : La valeur du rapport Co/Co + Ni indiquée est celle qui a été déterminée par analyse chimique sur phase pure.

Chaque phase correspond à un pic de distribution gaussienne. La distribution des pics 1 et 2, caractéristiques de NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et Ni<sub>0,55</sub>Co<sub>2,45</sub>O<sub>4</sub> est bien conforme aux résultats obtenus

sur un système monophasé. Les erreurs relatives sont voisines de 5 % (analyse chimique et par microsonde électronique), les deux composés peuvent être considérés comme homogènes. Pour le troisième pic l'écart type relatif est bien plus important (25 %) et l'homogénéité de cette phase peut sembler douteuse malgré la distribution gaussienne du pic. En réalité, cette grande valeur de l'écart type relatif est aussi imputable aux conditions d'analyse particulières. En effet, dans la "phase concernée" la concentration en nickel est très faible et le taux de comptage prend des valeurs très légèrement supérieures au bruit de fond. Il est donc logique que la dispersion des résultats soit plus intense.

Cette étude montre que l'interprétation des histogrammes nécessite une connaissance approfondie des conditions d'analyse. Cette technique nous permettra de caractériser les différentes phases présentes dans l'échantillon lors de l'évolution du solide en présence des gaz réactionnels.

CHAPITRE II

ETUDE PHYSICO - CHIMIQUE

## I - ETUDE TEXTURALE

L'examen des différentes méthodes d'obtention de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a mis en évidence l'influence des phénomènes thermiques de la réaction sur l'aire spécifique du produit final.

La présente étude se limite à la comparaison des caractères texturaux des oxydes  $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_{2+x}\text{O}_4$  préparés à la température de  $500^\circ\text{C}$ .

### I.1- Détermination des surfaces spécifiques

Les méthodes et les techniques de mesure des surfaces spécifiques sont très variées. Nous avons opté pour la détermination volumétrique de la quantité de gaz ( $\text{N}_2$  ou Ar) adsorbée à la surface de l'échantillon.

Les mesures sont effectuées à l'aide de deux appareils semi-automatiques :

. Atlas Betograph : adsorption d'argon à la température de l'azote liquide  $77^\circ\text{K}$

. Sorptomatic Carlo Erba : adsorption d'azote à la même température.

Les résultats expérimentaux permettent, d'une part, de caractériser la texture des oxydes, d'autre part, d'étudier la corrélation entre les différentes hypothèses (théories B.E.T. (21) - HARKINS et JURA (22) permettant de déterminer l'aire spécifique à partir des isothermes d'adsorption.

#### - aire spécifique des oxydes neufs

La courbe de la figure 15 traduit l'évolution de l'aire spécifique S en fonction du rapport  $\text{Co}/\text{Co} + \text{Ni}$ . Les conditions opératoires sont les suivantes : adsorbat argon, température d'adsorption  $77^\circ\text{K}$ . La surface spécifique des échantillons décroît de manière monotone avec l'augmentation du rapport  $\text{Co}/\text{Co} + \text{Ni}$ .

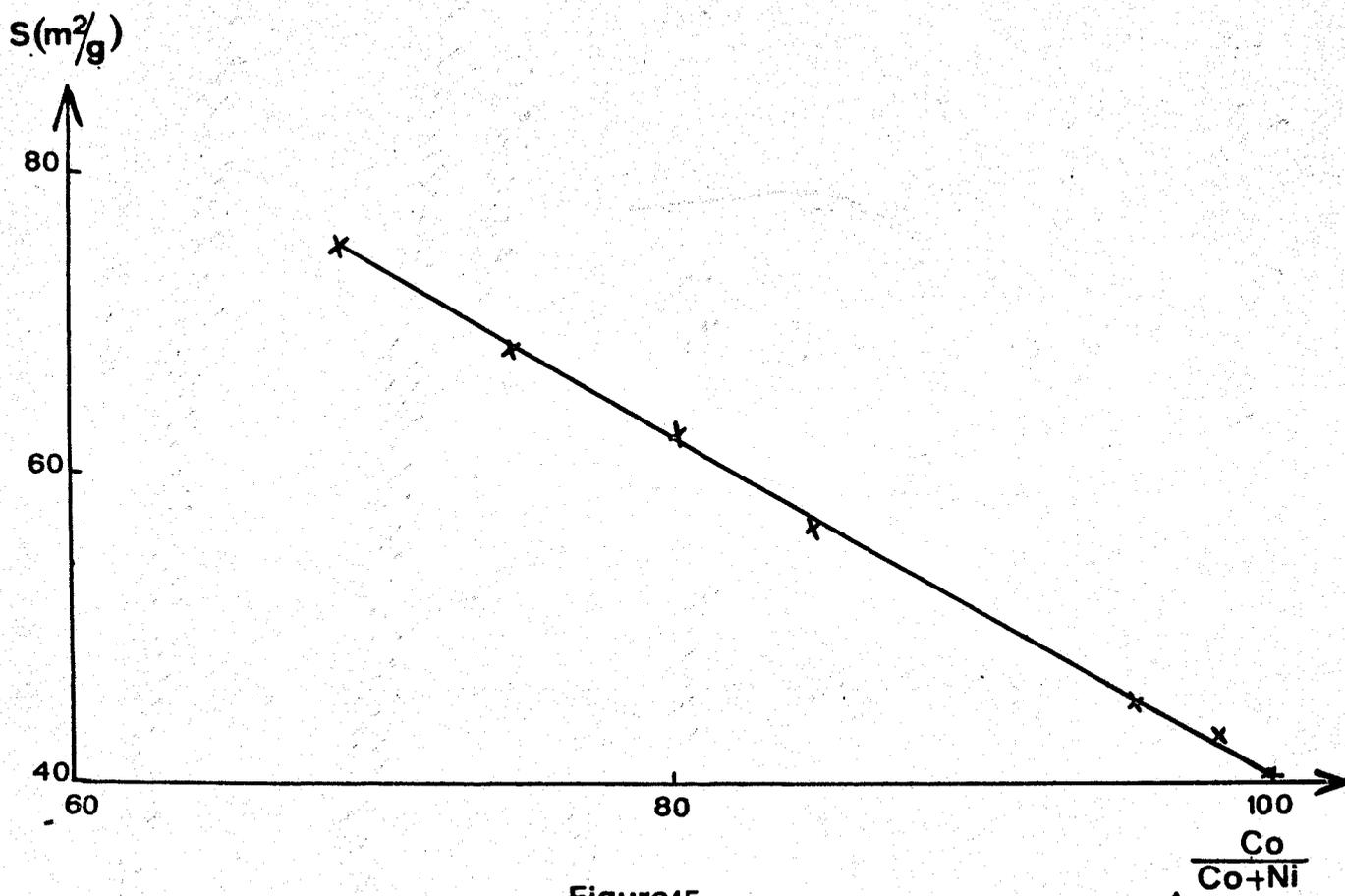


Figure 15

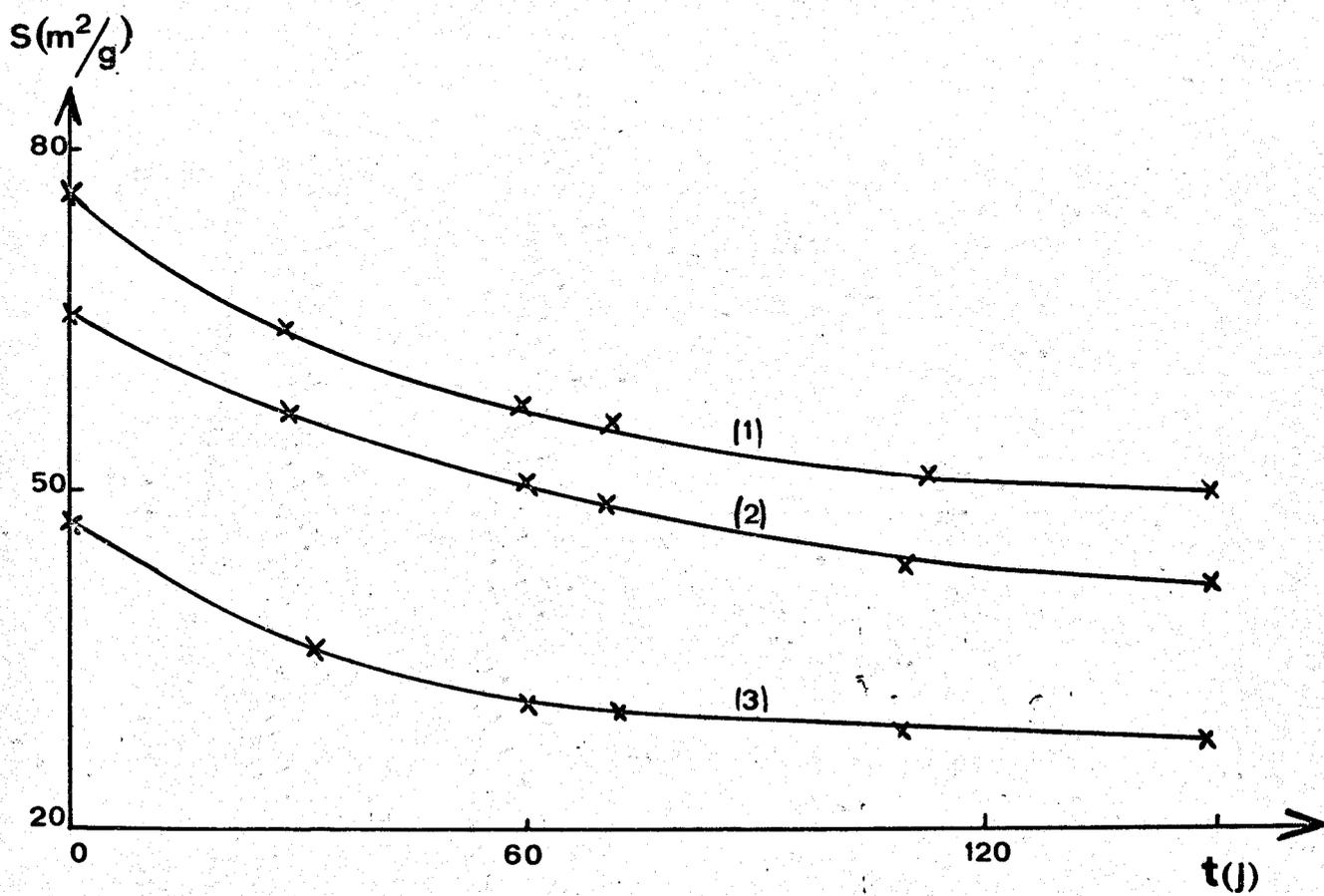


Figure 16

- étude du "vieillessement"

Le tableau 4 rassemble les valeurs de la surface spécifique en fonction du temps pour quatre échantillons de divers rapports Co/Co + Ni.

TABLEAU 4

Echantillon		Vieill. <sup>t</sup> (en jours)	Adsorbant	Méthode du point B			Méthode B.E.T.			Méthode H.J.	
n°	$\frac{Co}{Co+Ni}$			Vm cm <sup>3</sup> /g	P/P <sub>0</sub>	S m <sup>2</sup> /g	Vm cm <sup>3</sup> /g	Zone de linéarité	S m <sup>2</sup> /g	Zone de linéarité	S m <sup>2</sup> /g
1	0,695	0	Ar						74,25		
		75	Ar						59		
		75	N <sub>2</sub>	13,4	0,18	59	14,1	0,15-0,3	61,9	0,2-0,3	66,4
		150	Ar						51		
		150	N <sub>2</sub>	11,3	0,14	49,7	11,2	0,1-0,3	49,5		
2	0,816	0	Ar						65,1		
		75	Ar						50		
		75	N <sub>2</sub>	12	0,1	52,8	11,17	0,08-0,2	49,1	0,27-0,4	58
		150	Ar						46,4		
		150	N <sub>2</sub>	10,8	0,11	47,4	9,6	0,06-0,28	42		55
3	0,935	0	Ar								
		75	Ar						28		
		75	N <sub>2</sub>	7	0,2	30,8	6,06	0,18-0,30	26,6	0,25-0,35	27,4
		150	Ar			26,5					
		150	N <sub>2</sub>								
4	0,995	75	N <sub>2</sub>	4	0,08	17,6	4,05	0,07-0,22	17,8	0,05-0,3	22

La figure 16 représente cette évolution. La diminution relativement importante de l'aire spécifique durant les premiers 60 jours peut s'expliquer par une chimisorption irréversible d'oxygène sur l'oxyde.

Des données rassemblées dans le tableau 4, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- les résultats obtenus à partir des mesures d'adsorption d'azote ou d'argon sont très voisins. Ceci prouve que les hypothèses émises sur l'encombrement de ces molécules et sur les pressions des vapeurs saturantes sont satisfaisantes :

$$\text{Ar} \quad \sigma = 18,2 \text{ \AA}^2 \quad P_0 = 206 \text{ Torr}$$

$$\text{N}_2 \quad \sigma = 16,35 \text{ \AA}^2 \quad P_0 \text{ déterminée expérimentalement}$$

- la bonne corrélation entre les valeurs des aires spécifiques déterminées par la méthode du point B ou par la méthode analytique B.E.T., justifie la formation d'une monocouche en B.

- la méthode de HARKINS et JURA conduit à des résultats assez similaires. En effet, l'évolution de l'aire spécifique en fonction du rapport  $\text{Co}/\text{Co} + \text{Ni}$  est semblable à celle de la figure 15, néanmoins les valeurs des aires spécifiques sont légèrement supérieures. La zone de linéarité de la transformée de HARKINS et JURA correspond sensiblement à la formation de la monocouche et se trouve dans un domaine de pressions supérieur au domaine linéaire de la transformée B.E.T.

### I.2 - Etude de la porosité

L'examen des courbes d'adsorption - désorption permet un classement en cinq types d'isothermes, à chacun de ces types est associée une valeur moyenne du rayon des pores (21).

Les isothermes d'adsorption - désorption des échantillons analysés sont tous du type II (Fig. 17). Les conditions opératoires sont les suivantes : adsorbat  $\text{N}_2$ , température d'analyse  $77^\circ\text{K}$ .

$v(\text{cm}^3/\text{g})$

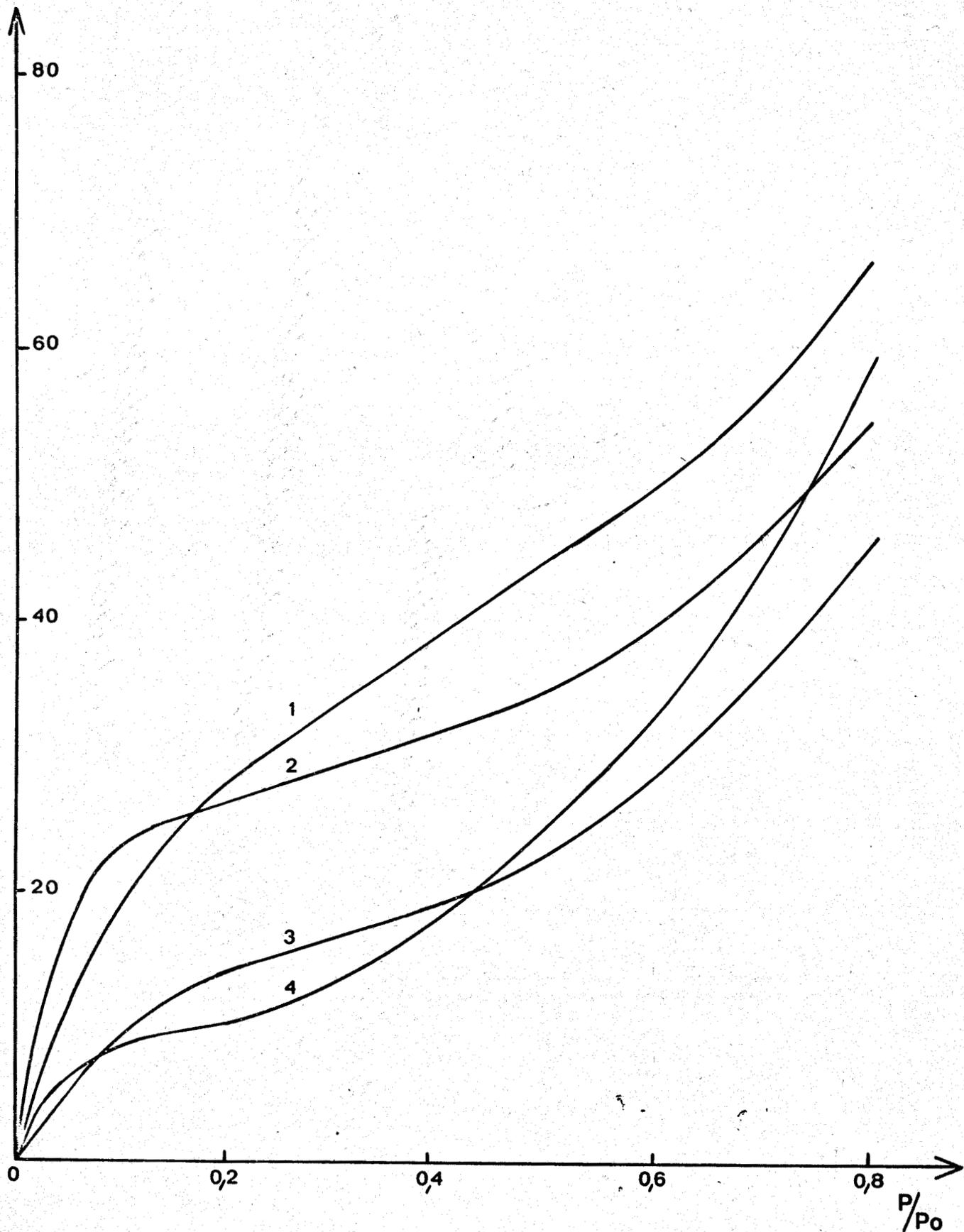


Figure 17

28

Ce type d'isotherme est caractéristique des composés macroporeux, le diamètre moyen des pores est supérieur à 250 Å.

Nous avons tracé les isothermes d'adsorption - désorption de plusieurs oxydes au cours du vieillissement. Le type de l'isotherme est conservé (Fig. 18), il n'y a donc pas de modification fondamentale de la texture.

## II - ETUDE STRUCTURALE

Nous nous proposons de préciser à l'aide des techniques infrarouge et magnétique la répartition des cations dans les oxydes mixtes  $Ni_{1-x}CO_{2+x}O_4$ .

### II.1 - Etude infrarouge

Dans le cas de nos échantillons, l'examen du spectre d'absorption infrarouge permet de préciser la nature de l'oxyde.

Des travaux antérieurs ont tenté d'assigner aux zones d'absorption A et B révélées lors de l'étude de composés de structure spinelle, des phénomènes vibratoires précis.

TARTE (23) affecte à la zone A, dans le cas des spinelles II - III normaux les vibrations entre le cation en position octaédrique et l'oxygène. Les phénomènes dans la zone B étant selon cet auteur d'origine complexe impliquant la participation des cations en position tétraédrique et octaédrique.

HAFNER (24) et DE ANGELIS (25) considèrent que :

- la zone A correspond à la vibration entre le cation en position tétraédrique et l'oxygène. Les bandes d'absorption se situent entre 833 et 555  $cm^{-1}$ .

- la zone B correspond à la vibration entre le cation en position octaédrique et l'oxygène. Les bandes d'absorption se situent entre 555 et 385  $cm^{-1}$ .

En outre, HAFNER établit les règles empiriques permettant de préciser la nature du spinelle.

1°) Dans les spinelles normaux, l'augmentation du rayon de GOLDSCHMIDT des cations octaédriques correspond à une augmentation simultanée de la constante de la maille et à une diminution de la fréquence d'absorption A.

2°) Dans les spinelles normaux, l'augmentation du rayon de GOLDSCHMIDT des cations tétraédriques amène un déplacement de la bande d'absorption A vers les plus petites fréquences (le cation octaédrique restant identique et la constante de la maille inchangée).

3°) La situation de la bande B d'absorption chez les spinelles normaux est nettement fonction de la nature du cation octaédrique, mais l'influence du rayon de GOLDSCHMIDT n'est pas évidente. Le cation tétraédrique ne joue pratiquement aucun rôle.

4°) Les relations chez les spinelles inverses sont plus compliquées, les points 1 et 3 préalablement exposés restent seuls valables.

5°) L'influence de la masse des cations sur les bandes d'absorption est négligeable.

6°) Les spectres infrarouge des spinelles inverses présentent des bandes d'absorption dont les largeurs de demi-vague sont supérieures à celles des spinelles normaux.

HAFNER se base sur cette dernière règle pour considérer  $\text{Co}_3\text{O}_4$  comme un spinelle normal alors que  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$  est assimilé à un spinelle inverse car ses bandes d'absorption sont peu résolues.

La figure 19 représente l'évolution de la position des maxima d'absorption en fonction du rapport  $\text{Co}/\text{Co} + \text{Ni}$  des échantillons. Les deux bandes concernées dans cette étude appartiennent à la zone A, car elles sont les seules à pouvoir être examinées avec précision dans la gamme spectrale analysée. Les divers résultats expérimentaux, établis en fonction du rapport  $\text{Co}/\text{Co} + \text{Ni}$ , montrent :

- une diminution linéaire de la position des maxima
- une diminution de la constante de la maille :

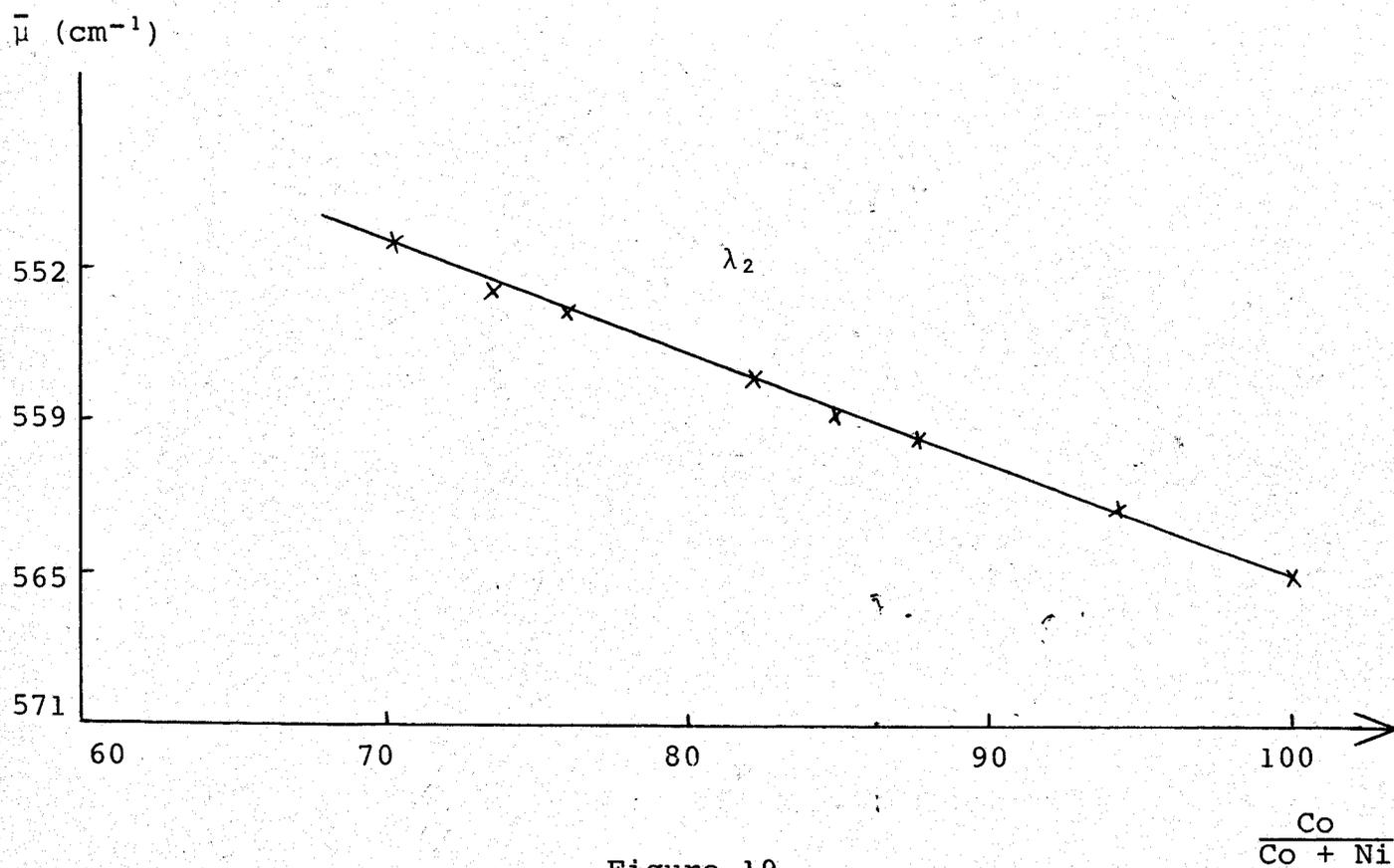
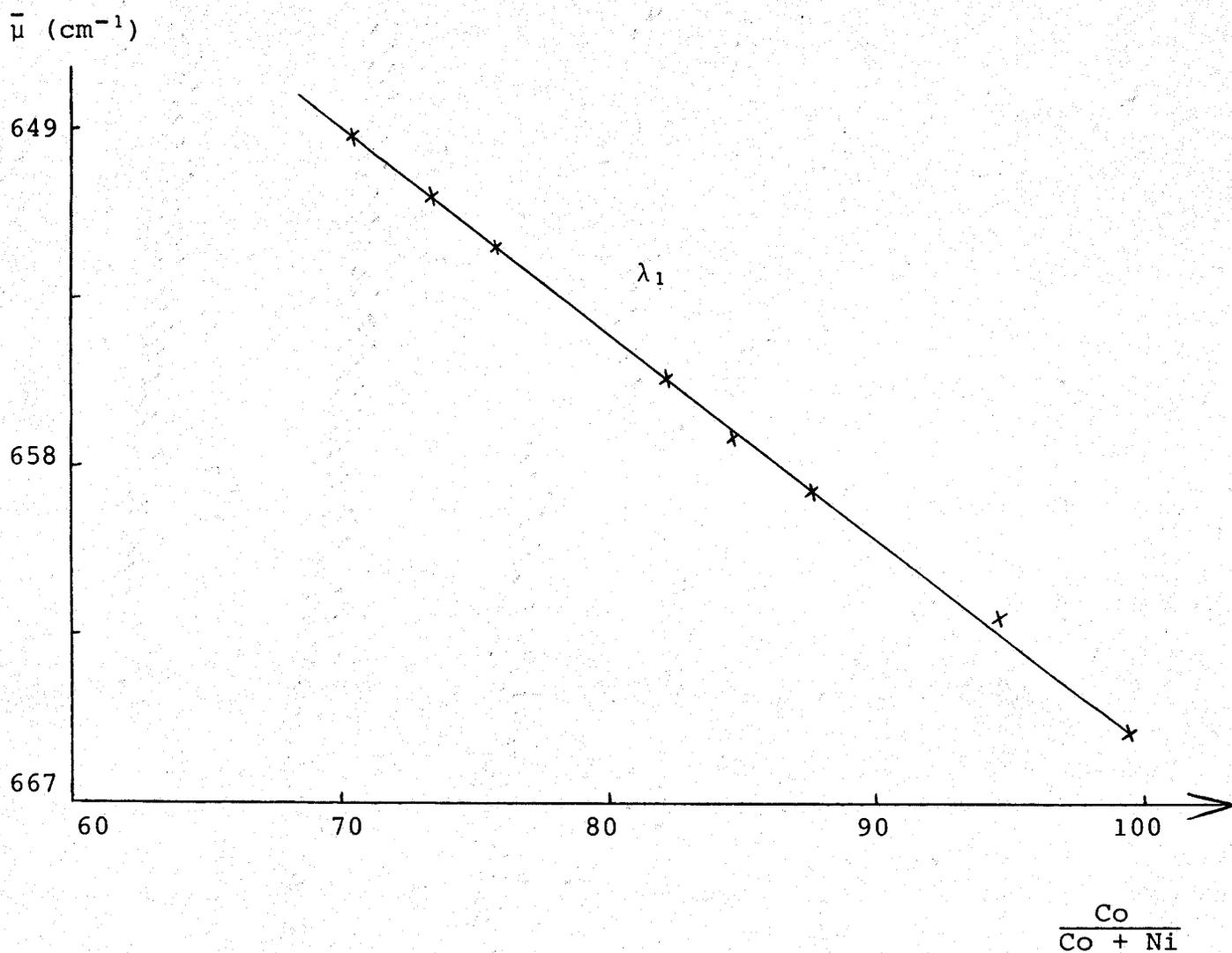


Figure 19

$$a_{NiCo_2O_4} = 8,128 \text{ \AA}$$

$$a_{Co_3O_4} = 8,084 \text{ \AA}$$

- une augmentation de la résolution des spectres

L'application de la règle (1) de HAFNER, en prenant comme valeur des rayons de GOLDSCHMIDT :  $Co^{2+} = 0,72 \text{ \AA}$   $Ni^{2+} = 0,69 \text{ \AA}$   $Co^{3+} = 0,63 \text{ \AA}$  (26), impose une augmentation de la constante de la maille et une diminution de la fréquence d'absorption A dans l'hypothèse d'une substitution  $Co_B^{3+}$  par  $Ni_B^{2+}$ . De plus, la règle (6) milite en faveur d'une évolution :

spinnelle inverse ( $\frac{Co}{Co + Ni} = \frac{2}{3}$ )      spinnelle normal ( $\frac{Co}{Co + Ni} = 1$ )

### II.2 - Etude bibliographique des propriétés magnétiques

Le comportement magnétique de  $Co_3O_4$  a fait l'objet de nombreux travaux : MERCK et WEDELING (27) RICHARDSON et VERNON (28) PERTHEL et JAHN (29). Tous ces auteurs considèrent que l'oxyde est antiferromagnétique aux températures inférieures à  $40^\circ K$  puis suit la loi de Curie Weiss avec une légère déviation à haute température.

HERPIN (30) traite le cas général des spinelles et considère  $Co_3O_4$  comme un composé ayant uniquement des interactions entre les moments magnétiques du sous réseau tétraédrique A, les ions  $Co^{3+}$  du sous réseau octaédrique B étant diamagnétiques. Il explique ceci par l'existence d'un champ cristallin suffisamment fort pour que  $Co^{3+}$  se trouve dans un état de bas spin  $t_{2g}^6$ .

A notre connaissance, il n'existe pas de travaux sur les oxydes  $Ni_{1-x}Co_{2+x}O_4$  avec  $x \neq 1$ , par contre, trois auteurs se sont intéressés à  $NiCo_2O_4$ .

GOCAN (31) étudie les propriétés magnétiques d'échantillons préparés par calcination du mélange  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ ,  $2 Co(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  aux températures de 400, 500, 600, 700 ou  $800^\circ C$ . Il considère que les composés obtenus à 400, 500, 600 ou  $700^\circ C$  sont ferromagnétiques.

BLASSE (32) attribue à  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  un comportement ferri-magnétique avec une température de Curie de  $350^\circ\text{K}$  et un moment à saturation de  $1,5 \mu_B$ . En considérant que la distribution des cations est du type  $\text{Co}^{2+}|\text{Ni}^{3+}\text{Co}^{3+}|\text{O}_4$  (les cations entre crochets sont en site octaédrique par convention) l'auteur détermine un moment théorique à saturation de  $2 \mu_B$ .

KNOP, OSVALD et REIDKIG (33) confirment le comportement ferrimagnétique de  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  avec une température de Curie de  $500^\circ\text{K}$  et un moment à saturation de  $1,25 \mu_B$ . La possibilité d'existence des deux distributions  $\text{Co}^{2+}|\text{Ni}^{3+}\text{Co}^{3+}|\text{O}_4$  et  $\text{Co}^{3+}|\text{Ni}^{2+}\text{Co}^{3+}|\text{O}_4$  est examinée mais la précision des résultats n'est pas suffisante pour conclure.

### II.3 - Etude magnétique

La présente étude est effectuée sur des poudres et la difficulté des mesures magnétiques sur de tels matériaux est bien connue. HERPIN (30) constate par exemple que le degré d'inversion de certains ferrites dépend tout particulièrement du traitement thermique.

#### - sur l'oxyde $\text{Co}_3\text{O}_4$

Le but de cette étude est de déterminer les propriétés magnétiques de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  obtenu par décomposition du nitrate basique de cobalt sous oxygène à une température maximale de  $500^\circ\text{C}$ .

Nous utilisons la méthode de FARADAY dans la gamme de température  $77 - 800^\circ\text{K}$ . La figure 20 met en évidence, dans la zone de température étudiée, le comportement paramagnétique de l'oxyde suivant la loi de Curie Weiss  $\chi_{MC} = 2,987/(T - 108)$  ; le moment effectif est de  $4,9 \mu_B$ .

Le cobalt trivalent en site octaédrique n'intervenant pas dans le calcul du moment effectif de la molécule, cette valeur de  $4,9 \mu_B$  correspond au moment du cobalt divalent en site tétraédrique. Ce résultat est en bon accord avec les valeurs expérimentales de la littérature qui sont comprises entre  $4,4 \mu_B$  et  $5,2 \mu_B$ .

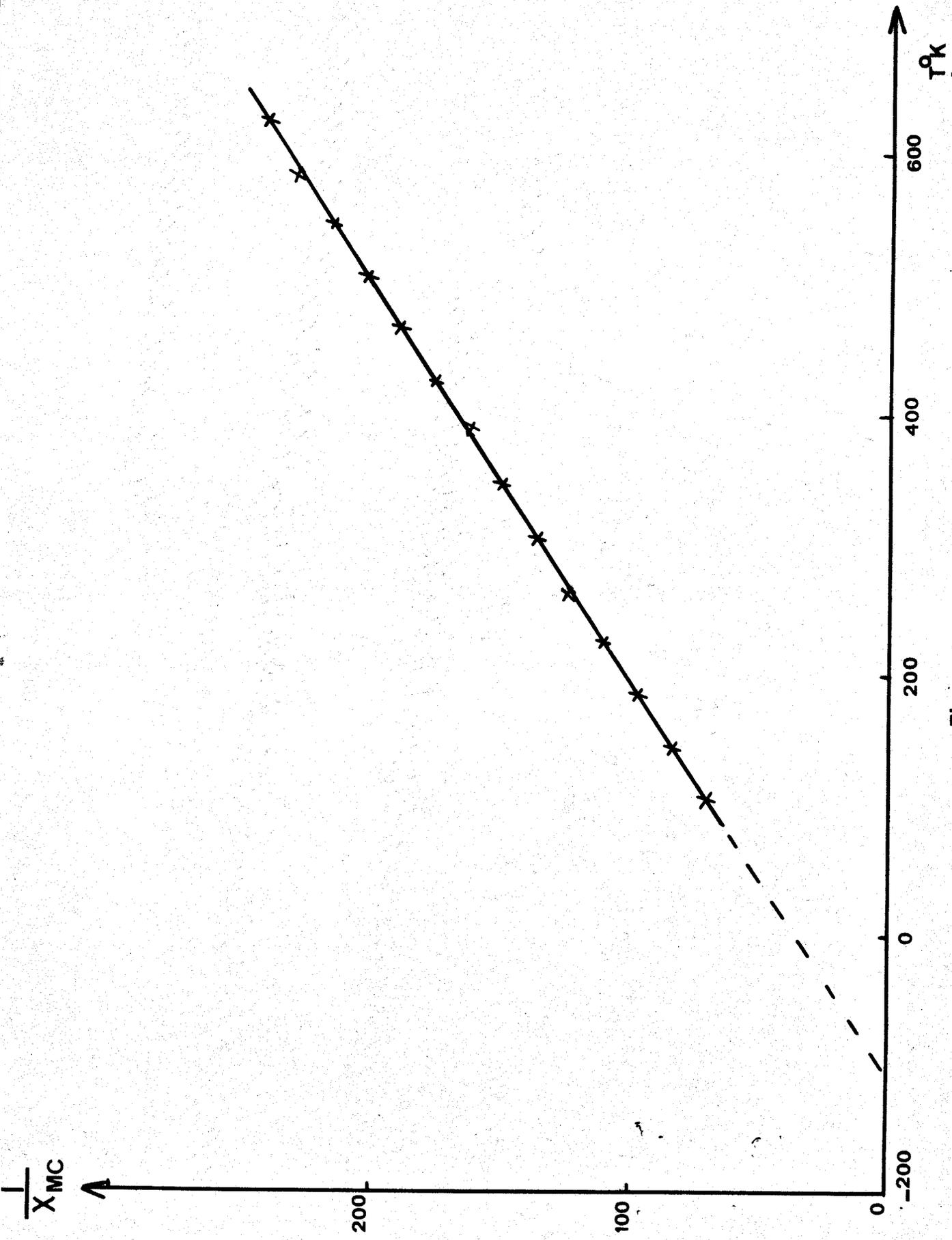


Figure 20

- sur les oxydes mixtes

Les oxydes mixtes sont tous issus de la décomposition des nitrates basiques sous oxygène à une température maximale de 500°C.

Les oxydes présentent tous un comportement ferrimagnétique. L'étude théorique du ferrimagnétisme est due principalement à NEEL (34) et HERPIN (35), nous utiliserons les conventions de ce dernier auteur.

La courbe représentant l'inverse de la susceptibilité d'un composé ferrimagnétique en fonction de la température est une hyperbole d'équation :

$$\frac{1}{\chi_{MC}} = \frac{T}{C} + \frac{1}{\chi_0} - \frac{\gamma}{T-\theta} = \frac{T+\theta_P}{C} - \frac{\gamma}{T-\theta}$$

avec C : constante de Curie moyenne de l'ensemble des moments

$$\frac{1}{\chi_0} = W \frac{2 C_A C_B - \alpha C_A^2 - \beta C_B^2}{(C_A + C_B)^2} \quad (1)$$

$$\theta = W (2 + \alpha + \beta) \frac{C_A C_B}{C_A + C_B} \quad (2)$$

$$\gamma = W^2 \frac{C_A C_B}{(C_A + C_B)^3} (C_A (1 + \alpha) - C_B (1 + \beta))^2 \quad (3)$$

W : coefficient de champ moléculaire négatif lié à l'interaction entre les sous réseaux A et B.

α, β tels que W<sub>A</sub> = αW et W<sub>B</sub> = βW avec W<sub>A</sub> et W<sub>B</sub> :

coefficients de champ moléculaire liés aux interactions à l'intérieur de chacun des sous réseaux.

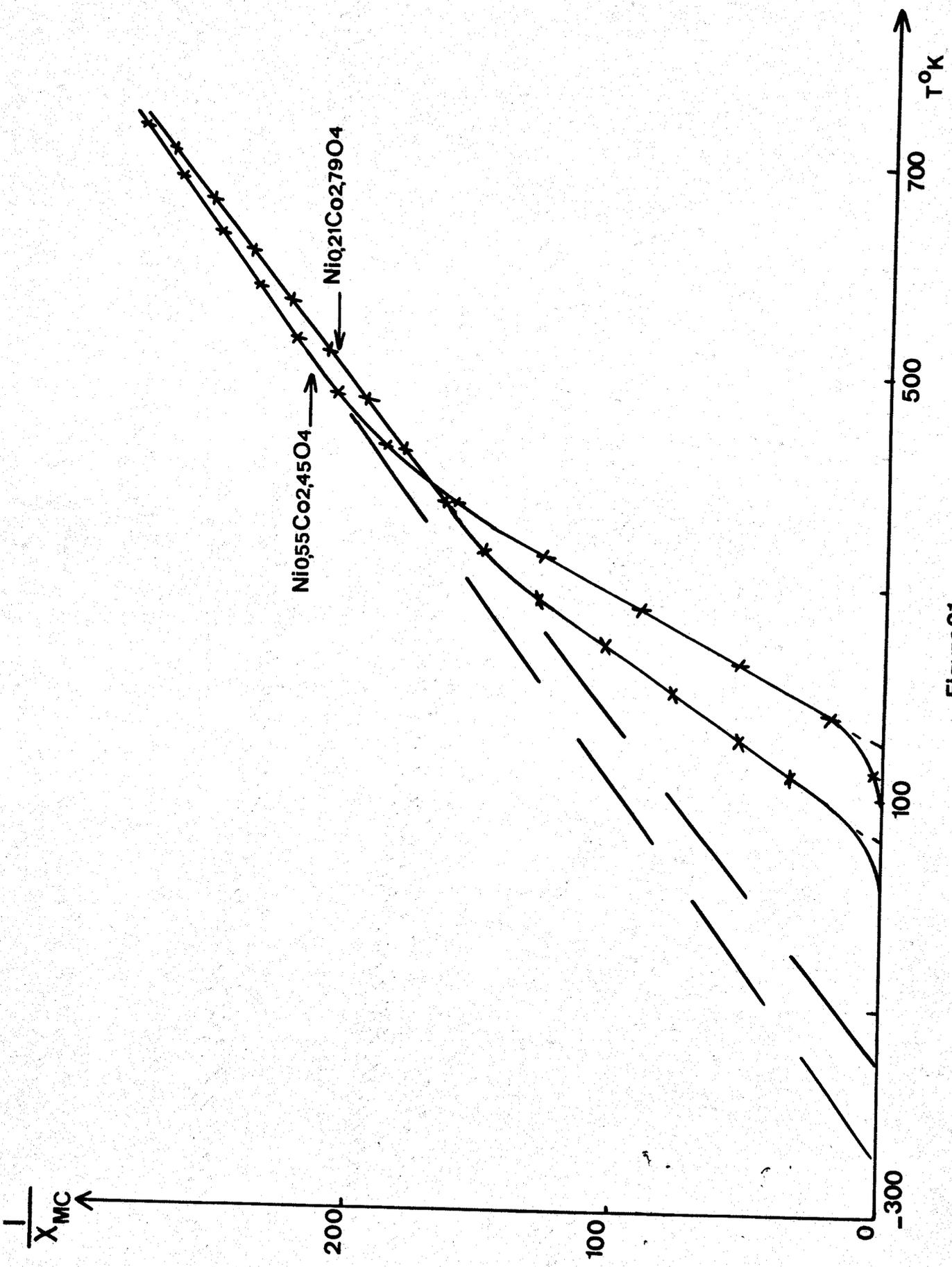


Figure 21

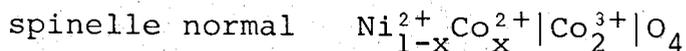
TABLEAU 5

Echantillon	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Ni <sub>1-x</sub> Co <sub>2+x</sub> O <sub>4</sub>				
		0,79	0,715	0,52	0,45	0,20
1/C	0,3348	0,318	0,303	0,294	0,290	0,280
C	2,987	3,145	3,300	3,401	3,448	3,571
$\mu_B$	4,9	5,04	5,16	5,23	5,27	5,37

La figure 22 montre l'évolution du moment magnétique en fonction du rapport Ni/Co des oxydes. L'échantillon Ni<sub>0,8</sub>Co<sub>2,2</sub>O<sub>4</sub> correspond à la limite supérieure du rapport Ni/Co dans cette étude. En effet, l'examen de la stabilité des spinelles plus riches en nickel montre que ces composés sont susceptibles de se dégrader dans le domaine de température étudié.

Nous allons dans les diverses hypothèses envisageables, calculer, en appliquant la règle de l'additivité des carrés des moments magnétiques, les moments théoriques des échantillons et comparer aux valeurs expérimentales.

Hypothèse I



$$\mu^2_{eff} = \mu^2_{Ni_A^{2+}} + x \left( \mu^2_{Co_A^{2+}} - \mu^2_{Ni_A^{2+}} \right)$$

$$\mu_{Co_A^{2+}} = 4,9 \mu_B$$

$\mu_{Ni_A^{2+}}$  : les valeurs indiquées dans la littérature sont comprises entre 2,9 et 3,4  $\mu_B$  ce qui correspond à un faible couplage spin-orbite. L'hypothèse I<sub>1</sub> considère  $\mu_{Ni_A^{2+}} = 2,9\mu_B$  et l'hypothèse I<sub>2</sub>

$$\mu_{Ni_A^{2+}} = 3,4 \mu_B$$

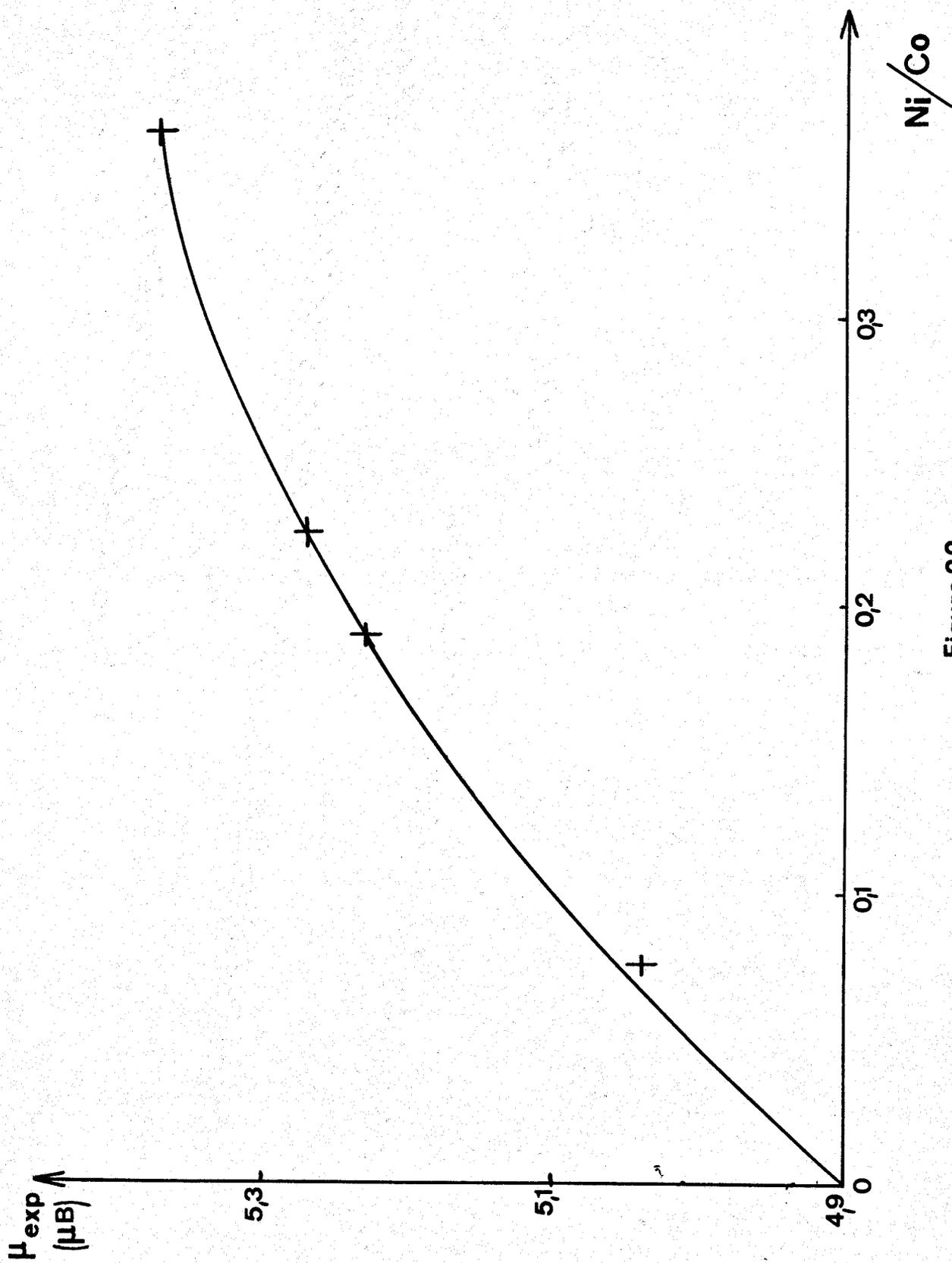


Figure 22

Hypothèse II

spinnelle normal  $\text{Co}^{2+} | \text{Ni}_{1-x}^{3+} \text{Co}_{1+x}^{3+} | \text{O}_4$

$$\mu_{\text{eff}}^2 = \mu_{\text{Co}_A^{2+}}^2 + \mu_{\text{Ni}^{3+}}^2 - x \mu_{\text{Ni}_B^{3+}}^2$$

$$\mu_{\text{Co}^{2+}} = 4,9 \mu_B$$

Trois valeurs sont envisageables pour  $\mu_{\text{Ni}^{3+}}$  :

hypothèse II<sub>1</sub> :  $\mu_{\text{Ni}_B^{3+}} = \sqrt{4S(S+1)} \quad S = \frac{3}{2} \quad \mu_{\text{Ni}_B^{3+}} = 3,88 \mu_B$

hypothèse II<sub>2</sub> :  $\mu_{\text{Ni}_B^{3+}} = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)}$

$$S = \frac{3}{2} \quad L = 3 \quad \mu_{\text{Ni}_B^{3+}} = 5,20 \mu_B$$

hypothèse II<sub>3</sub> : le champ cristallin est fort et la règle de HUND n'est pas respectée :

$$\mu_{\text{Ni}_B^{3+}} = \sqrt{4S(S+1)} \quad S = \frac{1}{2} \quad \mu_{\text{Ni}_B^{3+}} = 1,73 \mu_B$$

Hypothèse III

inversion du spinelle selon la formule :  $\text{Ni}_{1-x}^{3+} \text{Co}_x^{2+} | \text{Co}_{1-x}^{2+} \text{Co}_{1+x}^{3+} | \text{O}_4$

$$\mu_{\text{eff}}^2 = \mu_{\text{Ni}_A^{3+}}^2 + \mu_{\text{Co}_B^{2+}}^2 + x \left( \mu_{\text{Co}_A^{2+}}^2 - \mu_{\text{Co}_B^{2+}}^2 - \mu_{\text{Ni}_A^{3+}}^2 \right)$$

L'examen des configurations électroniques des ions fait apparaître la similitude des hypothèses II et III.

Hypothèse IV

inversion du spinelle selon la formule :  $\text{Co}_x^{2+} \text{Co}_{1-x}^{3+} | \text{Ni}_{1-x}^{2+} \text{Co}_{1+x}^{3+} | \text{O}_4$

$$\mu_{\text{eff}}^2 = \mu_{\text{Co}_A^{3+}}^2 + \mu_{\text{Ni}_B^{2+}}^2 + x \left( \mu_{\text{Co}_A^{2+}}^2 - \mu_{\text{Co}_A^{3+}}^2 - \mu_{\text{Ni}_B^{2+}}^2 \right)$$

Les valeurs des moments des ions dans les sites étant celles précédemment définies, nous obtenons pour :

$$\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{2,2}\text{O}_4 \quad x' = 0,067 \quad (\mu_{\text{Ni}_A^{2+}} = 2,9 \mu_B)$$

$$x' = 0,075 \quad (\mu_{\text{Ni}_A^{2+}} = 3,4 \mu_B)$$

$$\text{Ni}_{0,55}\text{Co}_{2,45}\text{O}_4 \quad x' = 0,027 \quad (\mu_{\text{Ni}_A^{2+}} = 2,9 \mu_B)$$

$$x' = 0,031 \quad (\mu_{\text{Ni}_A^{2+}} = 3,4 \mu_B)$$

Ces calculs montrent que la majeure partie du nickel se substitue en site octaédrique ( $\frac{x'}{1-x} < 10 \%$ ). Les valeurs relativement élevées de  $x'$  pour  $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{2,2}\text{O}_4$  peuvent s'expliquer par l'imprécision sur la détermination du moment expérimental de cet oxyde, en effet, la partie asymptotique de la courbe  $\frac{1}{\chi_{M_C}} = f(T)$  est relativement restreinte pour cet échantillon.

L'évolution des températures de Curie d'ordre  $T_C$  et asymptotique  $\theta_p$  en fonction du rapport Ni/Co (fig. 24) confirme l'hypothèse structurale d'inversion du spinelle. En effet, les travaux de LOFFLER, FROHLICH et STILLER (37) montrent que les valeurs de  $T_C$  et  $\theta_p$  sont maximales lorsque les orbitales  $e_g$  des cations en site B et  $t_{2g}$  du cation en site A sont à demi remplies. Ces conditions sont satisfaites pour la formation  $\text{Co}^{3+}|\text{Ni}^{2+}\text{Co}^{3+}|\text{O}_4$  (abstraction faite de la configuration électronique particulière du cation  $\text{Co}^{3+}$  en site octaédrique).

- domaine des basses températures

Les courbes  $\frac{1}{\chi_{M_C}} = f(T)$  présentent une concavité tournée vers l'axe des températures. Pour chaque composé, il existe théoriquement une infinité de solutions satisfaisant la relation

$$\frac{1}{\chi_{M_C}} = \frac{T+\theta_p}{C} - \frac{\gamma}{T-\theta}$$

NEEL (34) propose une méthode de résolution permettant d'obtenir un couple de valeurs  $\gamma$ ,  $\theta$  vérifiant l'équation dans la gamme de température étudiée.

Les coefficients  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $W$  sont alors déterminés à partir des équations (1) (2) (3). Deux groupes de solutions existent mais il faut exclure celles qui entraînent une valeur négative de  $W$ .

Le tableau ci-dessous rassemble nos résultats :

	$\gamma$	$\theta$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\beta_1$	$\beta_2$	$W_1$	$W_2$
$\text{Ni}_{0,21}\text{Co}_{2,79}\text{O}_4$	2500	70	- 0,198		0,42		160	
$\text{Ni}_{0,48}\text{Co}_{2,52}\text{O}_4$	1786	107	- 1,697	- 0,288	5,759	0,186	42,915	137,1
$\text{Ni}_{0,55}\text{Co}_{2,45}\text{O}_4$	1944	215	- 0,908	- 0,225	4,23	0,87	87,415	175,9
$\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{2,2}\text{O}_4$	1764	400	- 0,526	- 0,205	2,202	0,937	173,4	233,3

### Critique des résultats

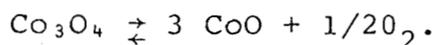
Un seul ensemble de valeurs est retenu pour  $\text{Ni}_{0,21}\text{Co}_{2,79}\text{O}_4$  le second entraîne  $W_2$  négatif.

Pour les autres composés, il est impossible de trancher, seule l'étude de l'aimantation spontanée en fonction de la température permettrait de lever l'indétermination, puisqu'à chaque couple  $\alpha$ ,  $\beta$  est attaché un type de variation (34). Néanmoins, nous pouvons remarquer que les interactions entre les ions magnétiques du sous réseau A sont de type antiferromagnétiques ( $\alpha < 0$ ) alors que celles entre les ions du sous réseau B sont de type ferrimagnétiques ( $\beta > 0$ ). En conséquence, la structure colinéaire de NEEL ne constitue qu'une approximation. La structure stable des spinelles mixtes étudiés est du type "oblique" ce qui implique une décomposition du sous réseau A en sous réseaux dont les aimantations ne sont pas parallèles. De l'extrapolation de nos résultats à  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ , nous tirons des conclusions en parfait accord avec celles de KNOP (33).

Un phénomène endothermique est mis en évidence à la température de 980°C ; lors du refroidissement, un effet exothermique est observé à 960°C.

L'analyse radiocristallographique permet de caractériser  $\text{Co}_3\text{O}_4$  aux températures inférieures à 960°C et  $\text{CoO}$  au-dessus de 980°C.

. Etude thermodynamique de l'équilibre



La variation d'enthalpie libre standard est reliée à la constante d'équilibre  $K_p$  par la relation :

$$\Delta G^\circ = -RT \text{ Log } K_p = -RT \text{ Log } P_{\text{O}_2}^{1/2}$$

La mesure de la pression d'oxygène constitue donc un moyen de déterminer  $\Delta G^\circ$ . L'équilibre étudié est monovariant ; si la température est constante au cours d'une expérience, la pression d'équilibre se trouve imposée.

Nous avons utilisé un dispositif expérimental inspiré de BRUNNER (42). L'appareil consiste en un tube laboratoire en silice, fermé à une extrémité. L'orifice est raccordé à l'une des branches d'un manomètre dont l'autre extrémité débouche à l'air libre.

La méthode de mesure est statique : le tétr oxyde est introduit dans le tube et l'on suit, dans des conditions isothermes, l'évolution de la pression jusqu'à l'équilibre.

L'analyse du phénomène (fig. 25) montre qu'il s'agit d'une décomposition rapide après une courte période d'induction.

La courbe  $P_{\text{O}_2} = f(T)$  (Fig. 26) implique une température de transformation de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en  $\text{CoO}$  de 1225°K sous 760 Torr d'oxygène, en bon accord avec l'analyse thermique différentielle et les résultats antérieurs.

L'application de la relation :

$$\Delta G^\circ = -RT \text{ Log } P_{\text{O}_2}^{1/2} \quad (\text{Fig. 27})$$

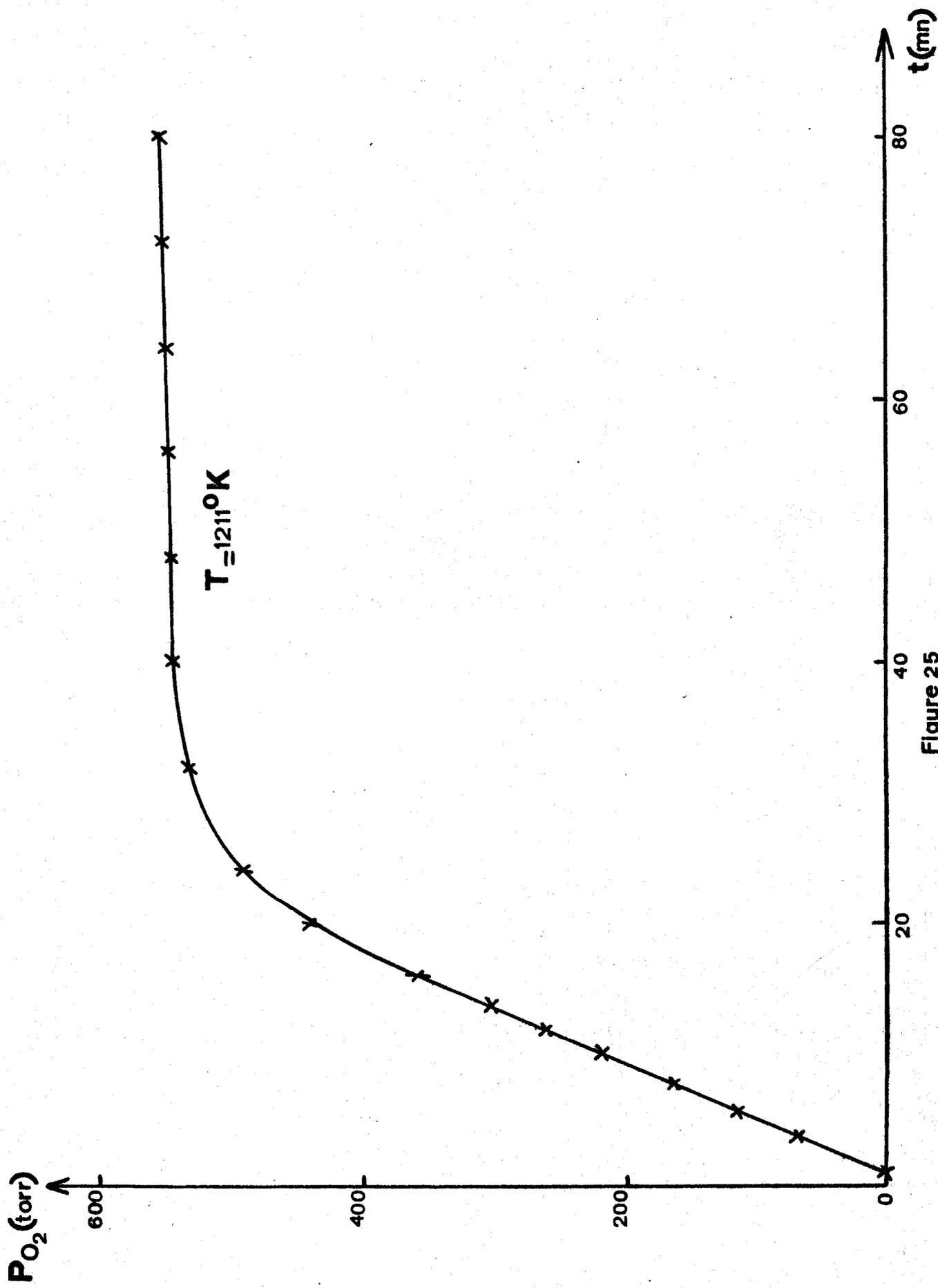


Figure 25

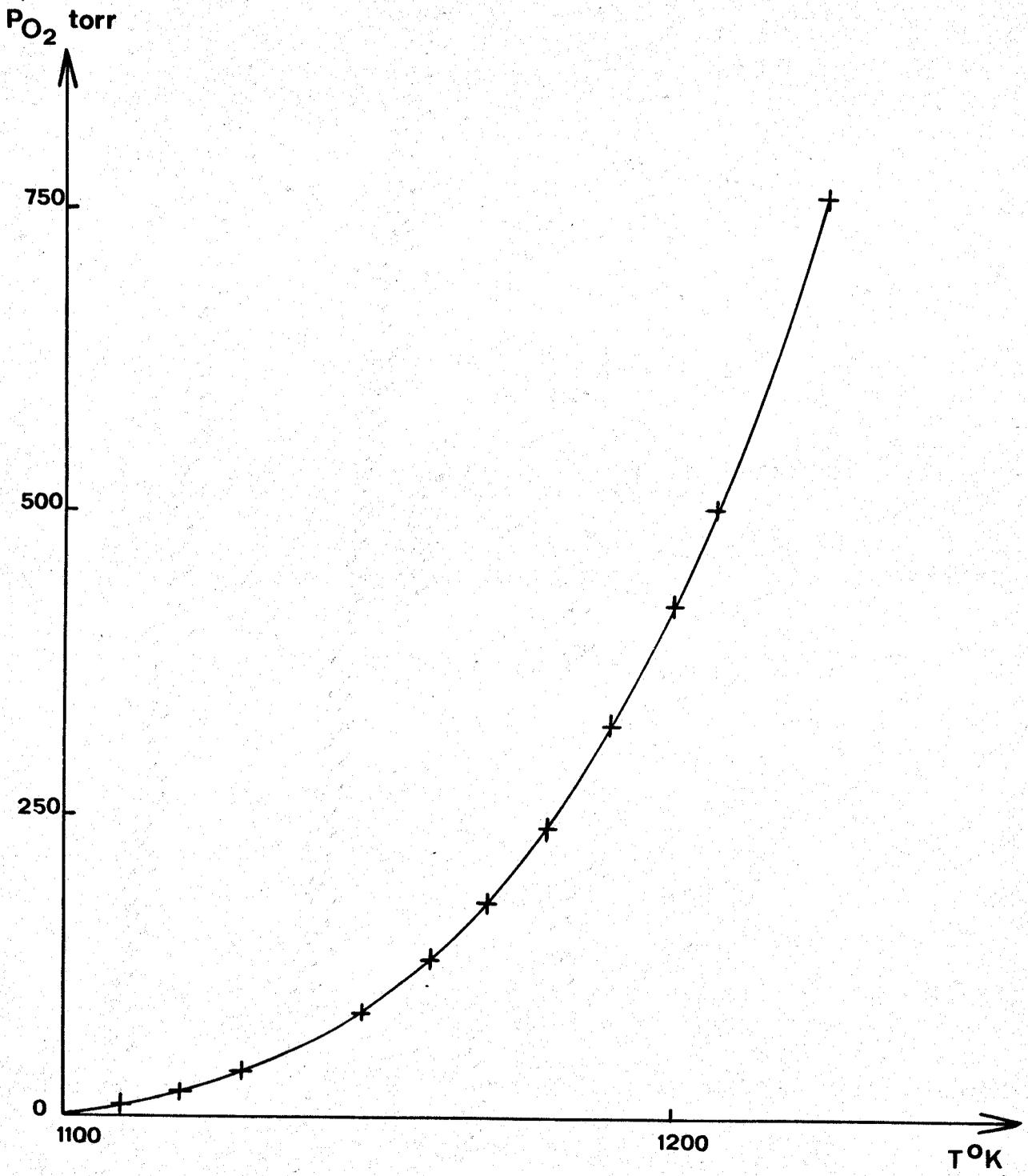


Figure 26

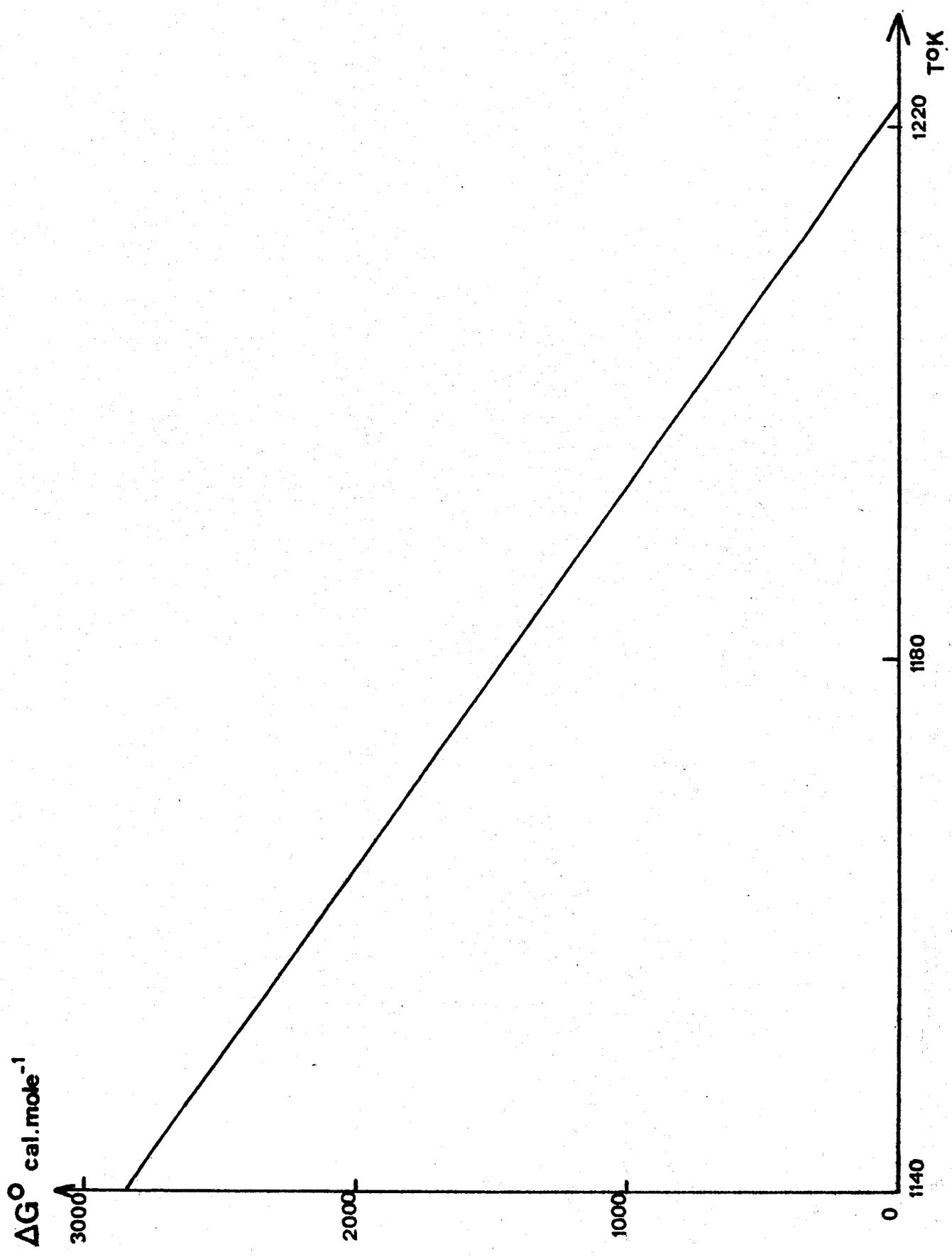


Figure 27

Le tableau suivant montre la bonne corrélation entre les résultats obtenus par analyses gravimétrique et radiocristallographique.

TABLEAU 7

P <sub>O<sub>2</sub></sub> (Torr)	Composition de la phase monoxyde	
	analyse gravimétrique	analyse radiocristallographique
2	Ni <sub>0,68</sub> Co <sub>0,32</sub> O	Ni <sub>0,64</sub> Co <sub>0,36</sub> O
4	Ni <sub>0,7</sub> Co <sub>0,3</sub> O	Ni <sub>0,715</sub> Co <sub>0,285</sub> O
30	Ni <sub>0,82</sub> Co <sub>0,18</sub> O	Ni <sub>0,86</sub> Co <sub>0,14</sub> O

La décomposition des spinelles Ni<sub>1-x</sub>Co<sub>2+x</sub>O<sub>4</sub> peut s'expliquer à l'aide du diagramme de la figure 29.

Dans des conditions isobares et isothermes le monoxyde et le tétr oxyde de compositions imposées se trouvent aux extrémités des droites de conjugaison. Dans des conditions isothermes, l'établissement d'une pression d'oxygène supérieure à la pression d'équilibre conduit à un enrichissement en nickel des deux solutions solides, ce qui implique une modification du pourcentage relatif de chacune des deux phases pour maintenir le bilan massique en nickel constant.

Dans des conditions isobares, à une élévation de température correspond une augmentation de la teneur en cobalt des deux solutions solides, et pour la même raison que préalablement une modification du pourcentage relatif de chacune des deux phases.

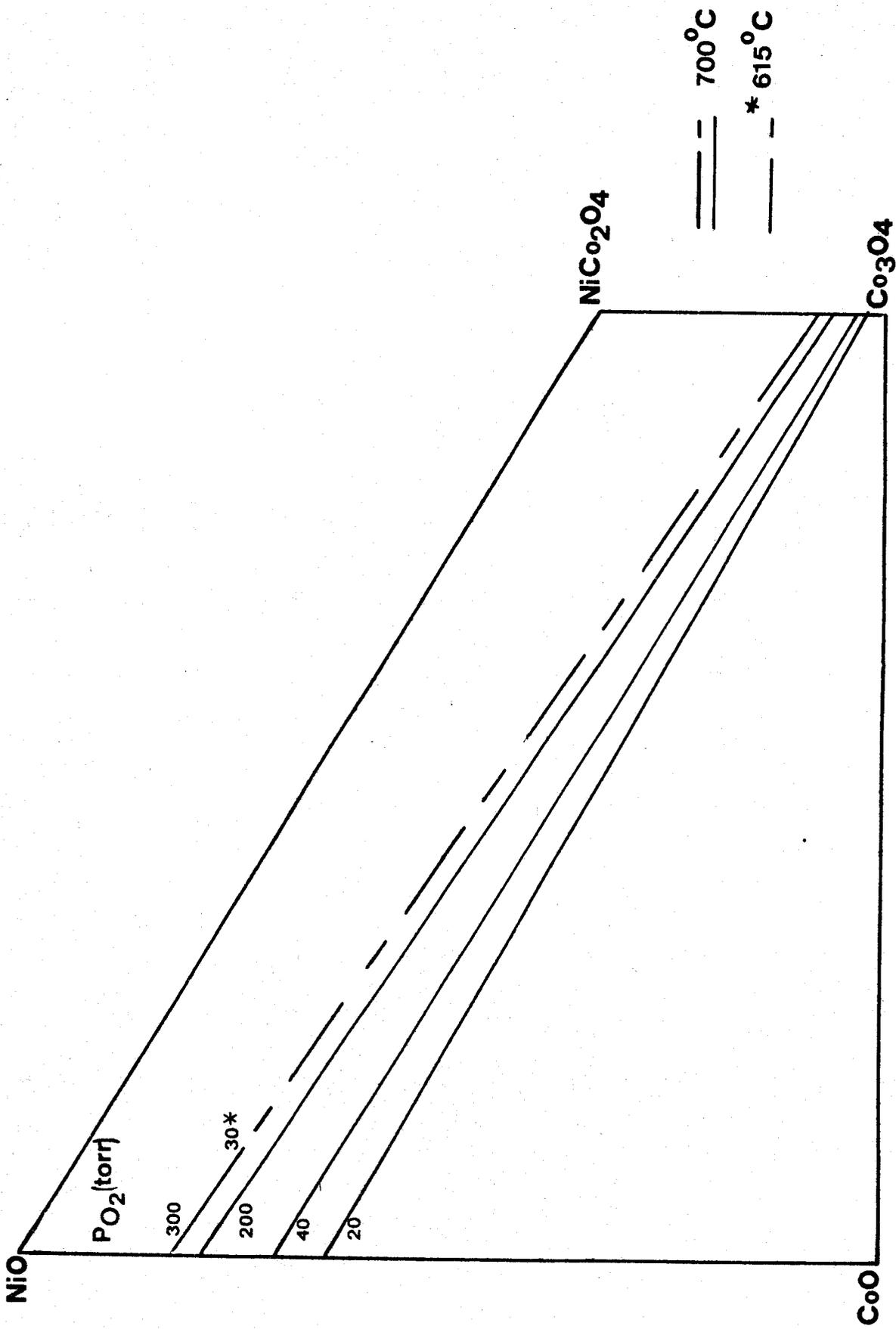


Figure 29

En conclusion,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  est moins stable thermiquement que  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et entre ces deux limites, la stabilité thermique des oxydes  $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_{2+x}\text{O}_4$  évolue de manière monotone en fonction de  $x$ .

CHAPITRE III

ACTIVITE CATALYTIQUE

Cette partie du travail concerne la détermination de l'activité catalytique des divers oxydes mixtes  $Ni_{1-x}Co_{2+x}O_4$ . La réaction test choisie est l'oxydation de l'éthylène.

La technique du microréacteur pulsé chromatographique nous permet de fixer les limites du domaine "significatif", de définir l'activité des divers oxydes, et d'examiner l'influence de la composition du mélange réactionnel.

L'étude au réacteur dynamique différentiel de la réaction test en présence de  $Co_3O_4$  nous a conduit à déterminer les ordres de réaction par rapport à l'éthylène et à l'oxygène, et à mesurer l'énergie d'activation et à proposer un mécanisme réactionnel.

## ETUDE AU MICROREACTEUR PULSE CHROMATOGRAPHIQUE

### I - APPAREILLAGE ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

Le principe de la technique mise en oeuvre est simple : le microréacteur est placé sur le circuit du gaz vecteur du chromatographe, entre le système d'injection du mélange réactionnel et la colonne.

#### I.1 - Appareillage

Le circuit d'alimentation comprend un certain nombre de pièges : potasse, chlorure de calcium, destinés à purifier les gaz : azote, oxygène, éthylène, des traces d'eau et de gaz carbonique. Tous les gaz utilisés sont de haute pureté. Les débits gazeux sont mesurés à l'aide de rotamètres préalablement étalonnés, la composition du mélange est ainsi connue avec une bonne précision.

La figure 30 représente le réacteur pulsé intégré dans un chromatographe BECKMAN GC 5. Cet appareil est aménagé pour permettre l'introduction, par l'intermédiaire d'une vanne à air comprimé, du mélange réactionnel emmagasiné dans une boucle de volume connu ( $10 \text{ cm}^3$ ). Nous avons vérifié que les matériaux constituant le réacteur sont sans influence sur la réaction.

Le catalyseur est déposé sur une pastille de verre fritté puis recouvert d'un coton de verre pour éviter sa diffusion dans l'appareillage.

Le réacteur est raccordé avec le chromatographe par de fins tubes en acier inoxydable.

Le four entourant le réacteur est réglé à  $\pm 1^\circ\text{C}$ , un thermocouple placé au niveau du lit catalytique permet de définir avec une bonne précision la température de l'expérience.

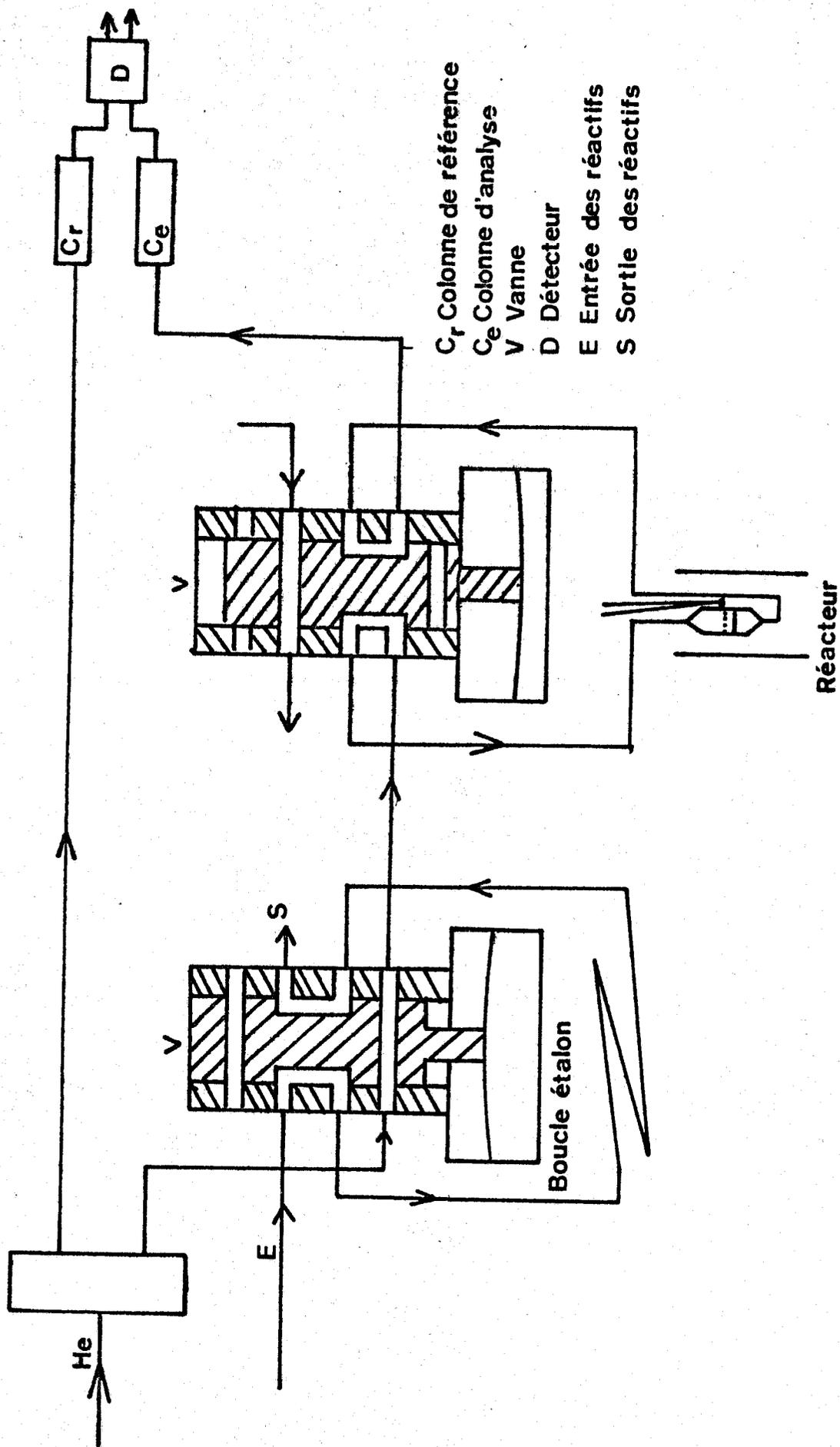


Figure 30

## I.2 - Analyse chromatographique

La quantité globale de gaz introduite dans le réacteur est constante. L'analyse du mélange gazeux sortant du réacteur s'effectue par une méthode différentielle à l'aide d'un détecteur à conductibilité thermique.

Une colonne Porapak Q a permis la séparation des gaz permanents : O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, du gaz carbonique et de l'éthylène.

Les conditions de l'analyse sont rassemblées dans le tableau suivant :

Gaz vecteur : hélium	Débit : 20 cm <sup>3</sup> /mn Pression d'entrée : 3,5 bars
Colonne Porapak Q	T : 20°C
Détecteur conductibilité thermique	T : 170°C courant de Pont : 200 mA

Nous n'avons pas essayé de relier directement l'aire du pic, mesurée par intégration, au nombre de moles de substance introduite, d'une part parce que l'étude réalisée ne l'implique pas, d'autre part pour éviter une erreur systématique due aux volumes morts de l'appareillage. La détermination des quantités relatives de substances ayant traversé le détecteur est effectuée par mesure de la surface des pics après étalonnage.

La précision des analyses quantitatives par chromatographie en phase gazeuse est assez controversée. Elle varie suivant les auteurs entre 0,1 et 5 %. Elle est surtout fonction de la mesure des aires des pics et des variations des conditions opératoires

au cours des analyses. Il faut y ajouter les erreurs dues aux variations des différents débits et aux légères fluctuations de la température du lit catalytique. L'expérience nous a conduit à admettre une incertitude relative inférieure à 5 %.

## II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

L'activité d'un catalyseur se définit de façon rigoureuse par la vitesse d'une réaction catalysée dans des conditions bien déterminées. Le microréacteur pulsé chromatographique permettant difficilement d'atteindre la vitesse de réaction (44), nous assimilerons arbitrairement l'activité au taux de transformation. Les différents catalyseurs sont comparés lorsque le taux de transformation est le plus significatif, c'est-à-dire en dehors des zones de réaction homogène et d'emballement de la réaction.

### II.1 - Description des phénomènes

Les expériences sont réalisées dans les conditions suivantes :

- composition du mélange réactionnel :  $P_{O_2}$  137 torr,  $P_{C_2H_4}$  152 torr,  $P_{N_2}$  471 torr, débit total : 100 ml/mn
- masse de catalyseur : 50 mg. Nous avons vérifié que cette quantité de solide se situe dans la zone de variation linéaire du taux de transformation en fonction de la masse de catalyseur.

### Sélectivité

Les seuls produits d'oxydation de l'éthylène sont le gaz carbonique et l'eau : tous les composés  $Ni_{1-x}Co_{2+x}O_4$  sont donc des catalyseurs d'oxydation totale.

### Variations du taux de transformation en fonction de la température

\* Catalyseur :  $Co_3O_4$

Les courbes de la figure 31 sont relatives à :

$\text{Co}_3\text{O}_4$  A obtenu par décomposition du nitrate basique résultant de l'action de  $\text{NH}_4\text{OH}$  M sur  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  M ;

$\text{Co}_3\text{O}_4$  B obtenu à partir du nitrate basique issu de l'action de  $\text{NH}_4\text{OH}$  6 M sur  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  3 M ;

$\text{Co}_3\text{O}_4$  C "ex acétate".

L'évolution de l'activité en fonction de la température est similaire pour  $\text{Co}_3\text{O}_4$  A et B, par contre les valeurs atteintes en présence de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  C sont nettement plus faibles.

\* catalyseur :  $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_{2+x}\text{O}_4$ .

Le taux de transformation, observé soit en présence de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ou de divers spinelles mixtes, est porté en fonction de la température sur le figure 32. Chaque courbe présente une variation brutale du taux de transformation qui sera attribuée à un phénomène d'emballement.

Les courbes relatives aux spinelles faiblement substitués :  $\text{Ni}_{0,21}\text{Co}_{2,79}\text{O}_4$  et  $\text{Ni}_{0,48}\text{Co}_{2,52}\text{O}_4$  présentent une cassure respectivement aux températures de 200 et 204°C. L'activité de ces catalyseurs est alors supérieure à celle de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Aux températures plus élevées le taux de transformation reste sensiblement constant et devient peu différent de celui obtenu avec  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Sur les spinelles fortement substitués :  $\text{Ni}_{0,55}\text{Co}_{2,45}\text{O}_4$  ;  $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{2,2}\text{O}_4$  ;  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ , la cassure des courbes est observée vers 215, 225 et 290°C. Au dessus de ces températures, le taux de transformation passe par un maximum puis se stabilise à une valeur proche de l'activité de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Dans les expériences précédentes, les valeurs du taux de transformation correspondent à un régime stationnaire. Dans le domaine de température étudié,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  se distingue des oxydes mixtes par la constance du taux de transformation en fonction du temps de travail, alors que l'activité des spinelles mixtes décroît rapidement avec le nombre d'injections. L'état stable est obtenu aux environs de la quatrième injection (fig. 33).

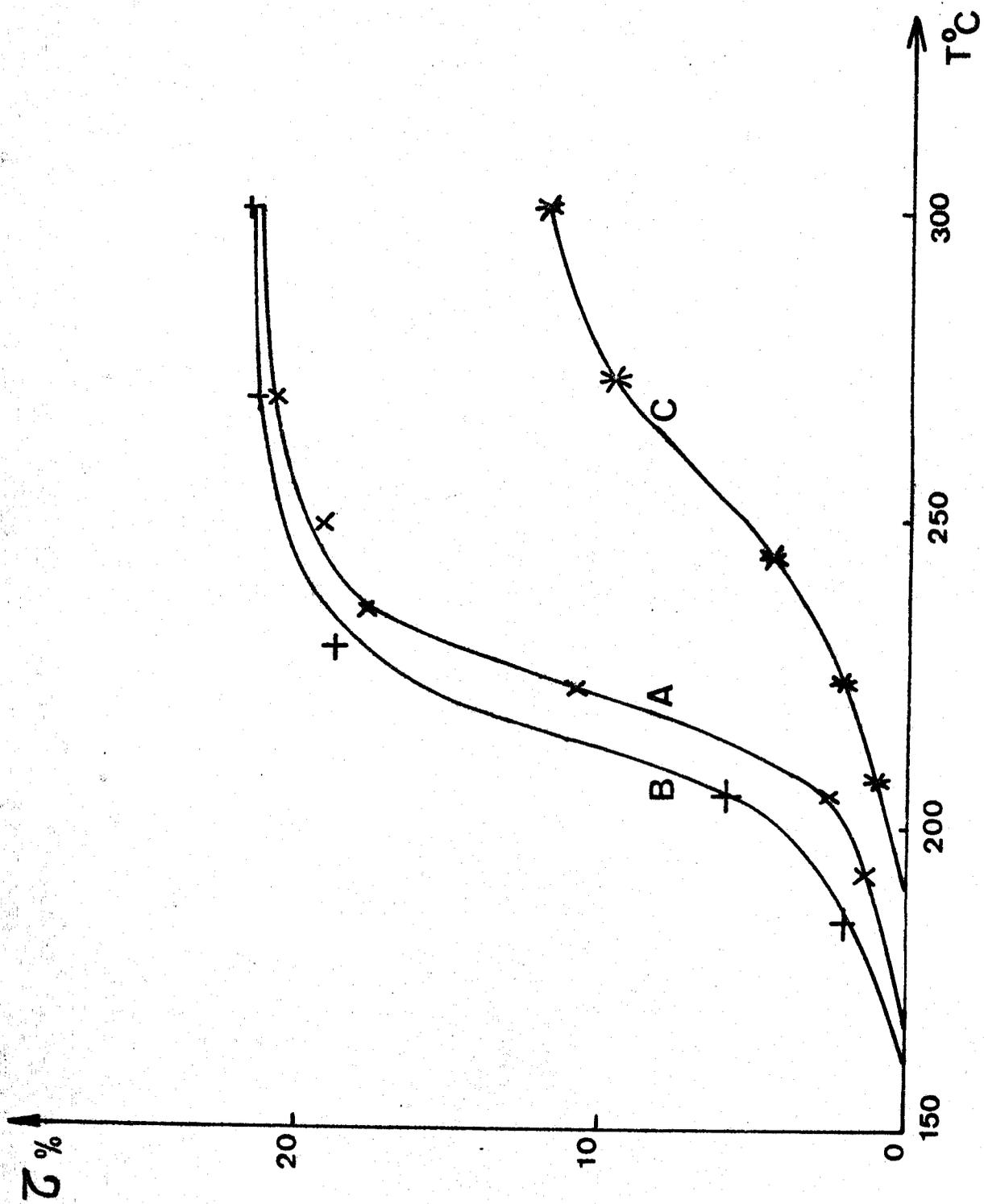


Figure 31

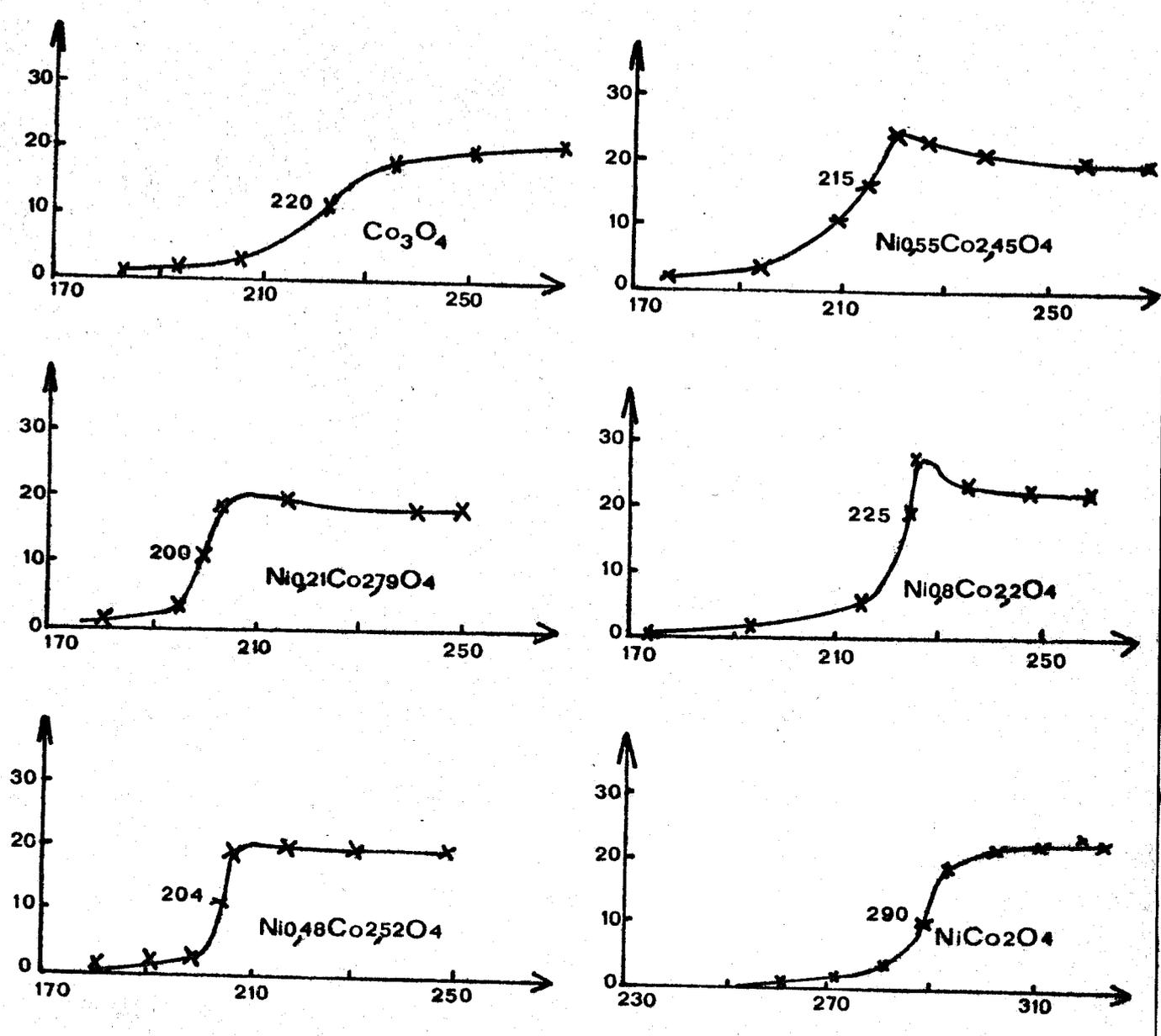
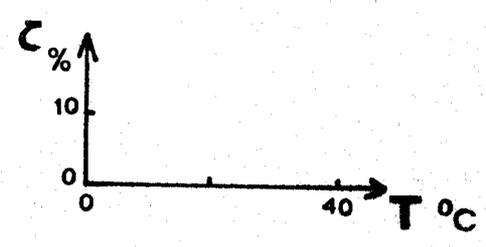


Figure 32



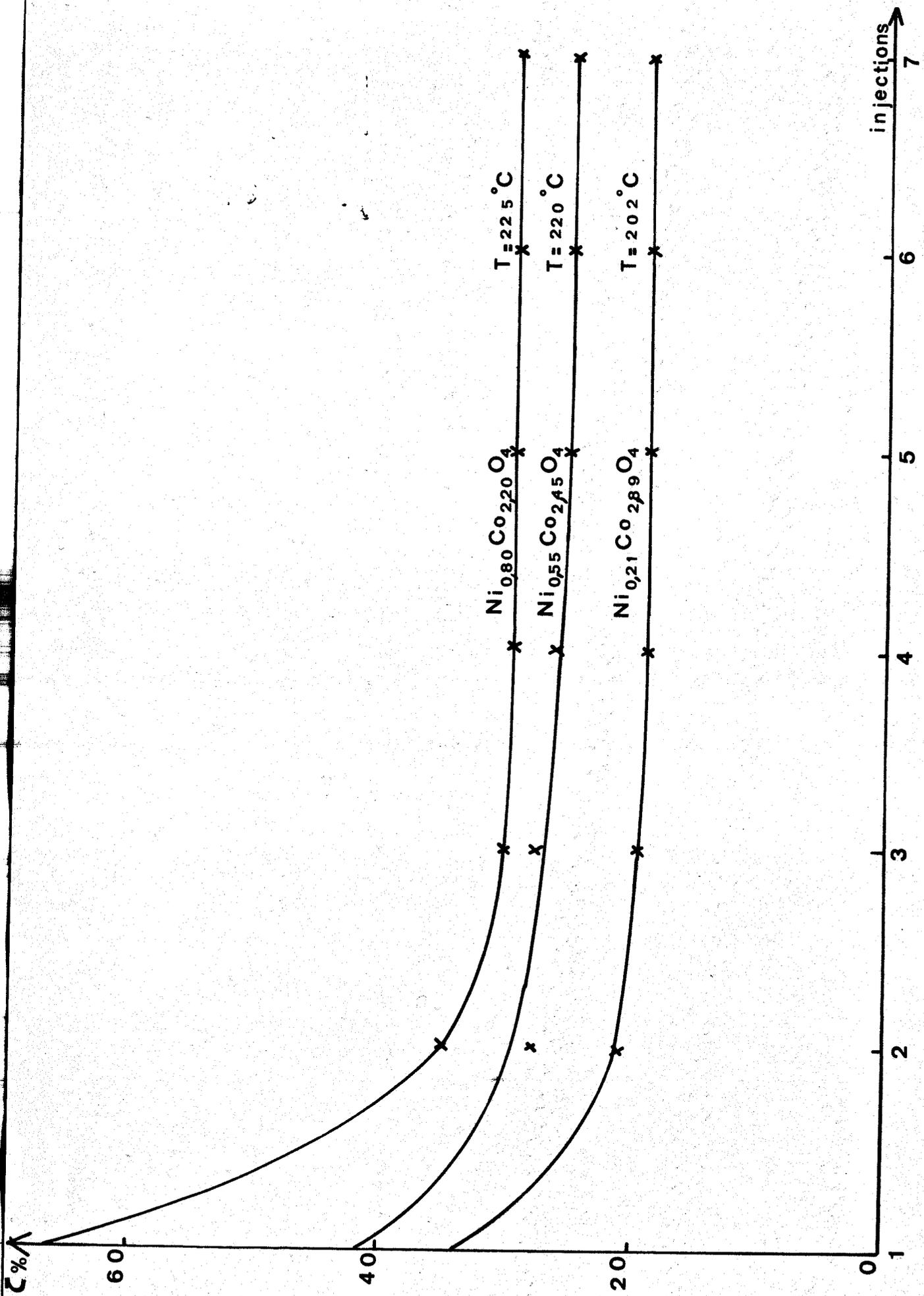


Figure 33

Il faut bien préciser que ce phénomène se déroule à une température donnée. Cette température est voisine de celle correspondant à la cassure caractéristique de chaque spinelle mixte sur la courbe  $\tau = f(T)$ .

Les activités instantanées maximales qui correspondent à la première injection sur les courbes de mise en régime, augmentent en fonction du degré de substitution des spinelles.

### II.2 - Détermination du domaine "significatif"

Nous appelons domaine "significatif", la zone où les effets diffusionnels sont négligeables ce qui permet de comparer valablement les diverses mesures d'activité. Cette partie du travail consiste à déterminer les limites du présent domaine.

#### Réaction thermique

Les seuls produits décelables sont l'eau et le gaz carbonique. En l'absence de catalyseur, les taux de transformation sont très faibles et restent inférieurs à 1 % vers 350°C. Nous pouvons donc considérer que la réaction thermique n'est pas dans notre zone de travail un phénomène limitatif.

$\tau$ %	T°C
0,07	280
0,077	290
0,15	320
0,8	350

#### Emballement de la réaction

Dans un processus exothermique, l'état d'équilibre est atteint lorsque la quantité de chaleur émise est égale à celle perdue. Les pertes envisagées sont celles qui se produisent de la surface du solide vers le courant gazeux. L'analyse de Kamenetsky (45) permet une représentation graphique du phénomène. Pour une concentration donnée de réactif, la courbe de production de chaleur en

fonction de la température du lit catalytique est une sigmoïde, alors que la courbe de perte de chaleur est une droite dont la pente dépend de la valeur du coefficient de transfert de chaleur (fig. 34).

Quatre cas sont envisageables selon la température initiale du catalyseur :

- 1)  $T_{O_1}$  : le point  $A_1$  représente l'état stable dans le domaine cinétique.
- 2)  $T_{O_2}$  : les points  $A_2$  et  $B_2$  correspondent respectivement aux états stables dans les domaines cinétique et diffusionnel, le point  $C_2$  représentant un état transitoire instable.
- 3)  $T_{O_3}$  : l'état critique est observé au point  $A_3$  où les deux courbes sont tangentes. La température relative au point  $A_3$ , dite température minimale d'allumage, correspond à la transition rapide jusqu'au point  $B_3$  représentant l'état stable du domaine diffusionnel.
- 4)  $T_{O_4}$  :  $B_4$  est le seul point d'état stable dans le domaine diffusionnel.

Le domaine "significatif" se situant dans la zone de contrôle cinétique, il importe d'en déterminer les limites sur chacune des courbes  $\tau = f(T)$  de la figure 32. La température limite est celle qui correspond à un accroissement brutal du taux de transformation. L'analyse des conséquences prévisibles de l'emballement au delà de cette température constitue une confirmation de l'hypothèse.

Le phénomène se traduit par une élévation de température qui implique le passage dans le domaine diffusionnel. Nous examinerons successivement :

- les variations d'énergie d'activation qui résultent de cette transition.
- les modifications subies par le catalyseur.

Energie apparente d'activation de la réaction

Lors de l'étude de  $Co_3O_4$ , les courbes  $\log \tau = f\left(\frac{1}{T}\right)$  tracées pour divers rapports  $P_{O_2}/P_{C_2H_4}$  présentent toutes une cassure

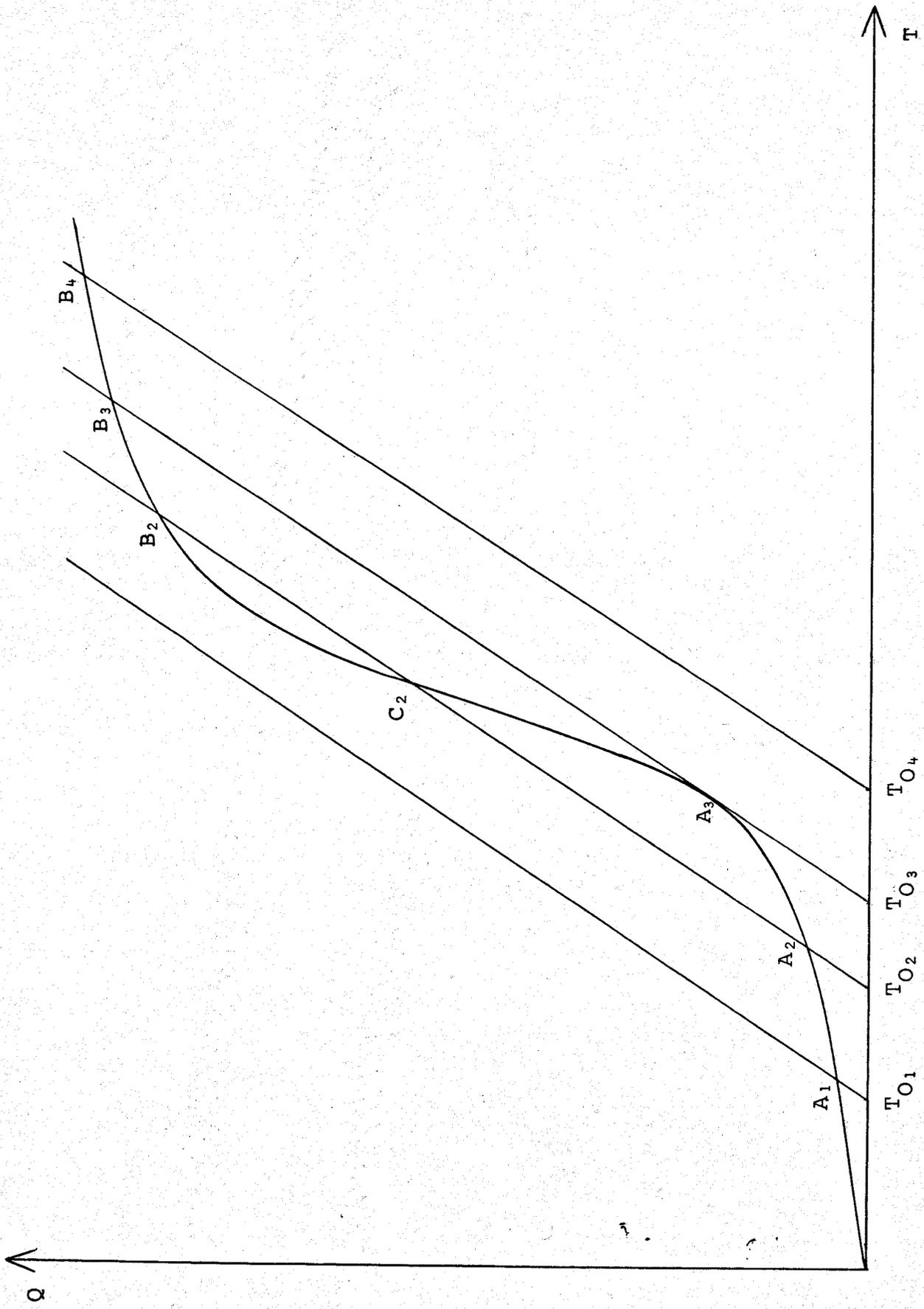


Figure 34

très nette vers 230°C. La figure 35 représente les droites obtenues pour  $P_{O_2}/P_{C_2H_4} = 137 \text{ torr}/152 \text{ torr}$ . Les deux énergies apparentes d'activation ont respectivement pour valeurs :

$$190^\circ\text{C} \leq T \leq 230^\circ\text{C} \quad 24 \text{ Kcal/mole} \leq E_1 \leq 31 \text{ Kcal/mole}$$

$$230^\circ\text{C} < T \leq 270^\circ\text{C} \quad 1 \text{ Kcal/mole} < E_2 \leq 3 \text{ Kcal/mole}$$

Ce résultat confirme l'hypothèse de l'emballement de la réaction. Au delà de 230°C, les phénomènes diffusionnels deviennent prépondérants et contrôlent le processus. L'énergie apparente d'activation est sans signification.

#### Evolution des catalyseurs

L'élévation de température au niveau du lit catalytique qui résulte du phénomène d'emballement peut provoquer la dégradation des spinelles  $Ni_{1-x}Co_{2+x}O_4$  en oxydes de degré d'oxydation inférieur.

Les spinelles  $Co_3O_4$  ;  $Ni_{0,21}Co_{2,79}O_4$  ;  $Ni_{0,8}Co_{2,2}O_4$  ;  $NiCo_2O_4$  ont donc fait l'objet d'une étude gravimétrique réalisée à la microbalance CAHN dans les conditions expérimentales suivantes :

gamme de mesure : 0 - 10 mg

intervalle de température : 20°C - 350°C, chauffe 150°C/h

pression totale dans l'enceinte : 60 torr

Les échantillons ne sont pas soumis à un dégazage préliminaire afin de les placer dans des conditions identiques à celles des tests catalytiques.

#### Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

La courbe (1) de la figure 36  $\delta m = f(T)$  tracée pour un rapport  $C_2H_4/O_2 = 1$ , met en évidence une perte de masse brutale à la température de 230°C, suivie d'un gain de poids rapide jusqu'à la température apparente de 250°C.

La dégradation "globale"  $Co_3O_4 \rightarrow 3 CoO + \frac{1}{2} O_2$  qui débute dans les conditions expérimentales vers 325°C, est représentée pour la température de 350°C sur la courbe 2.

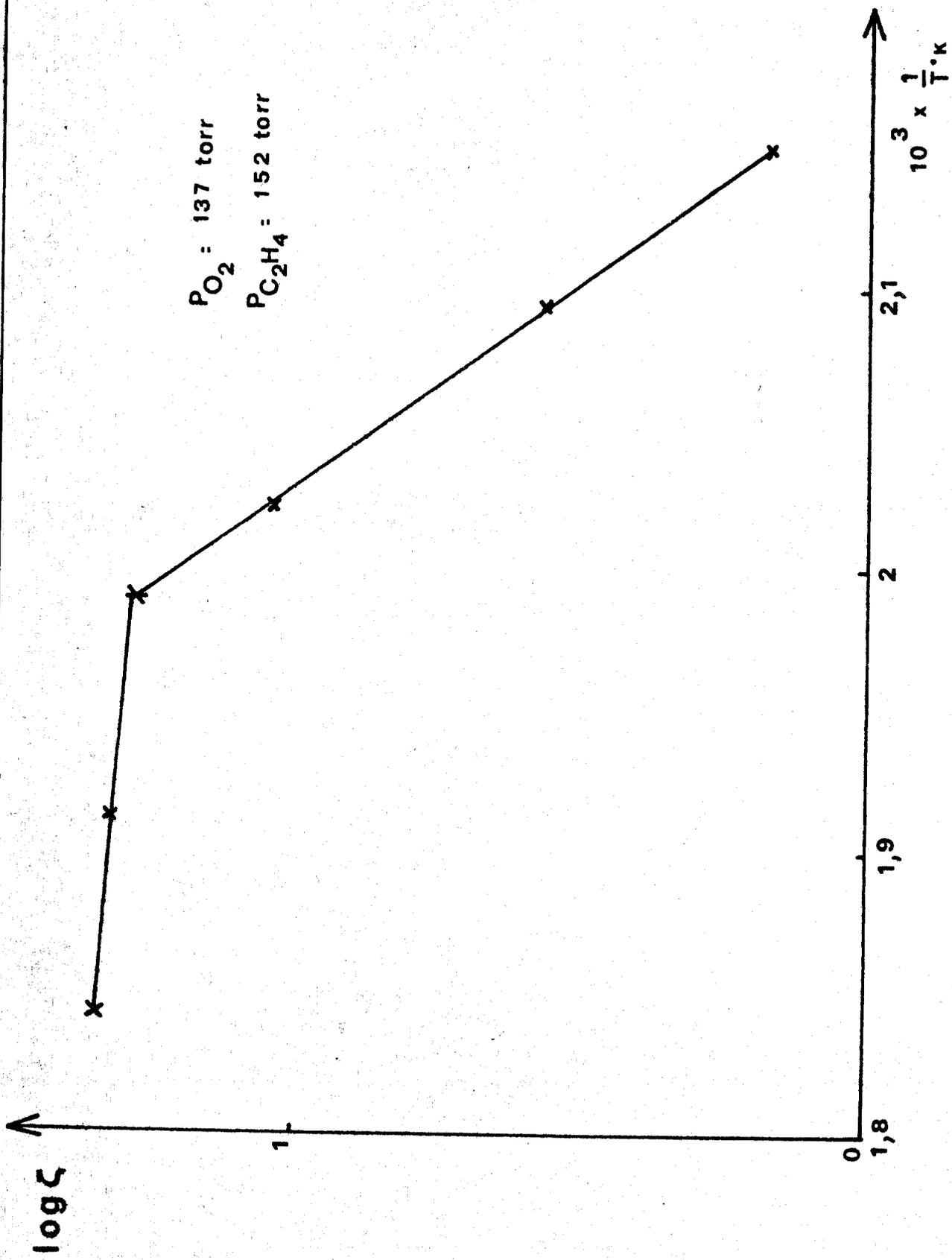


figure 35

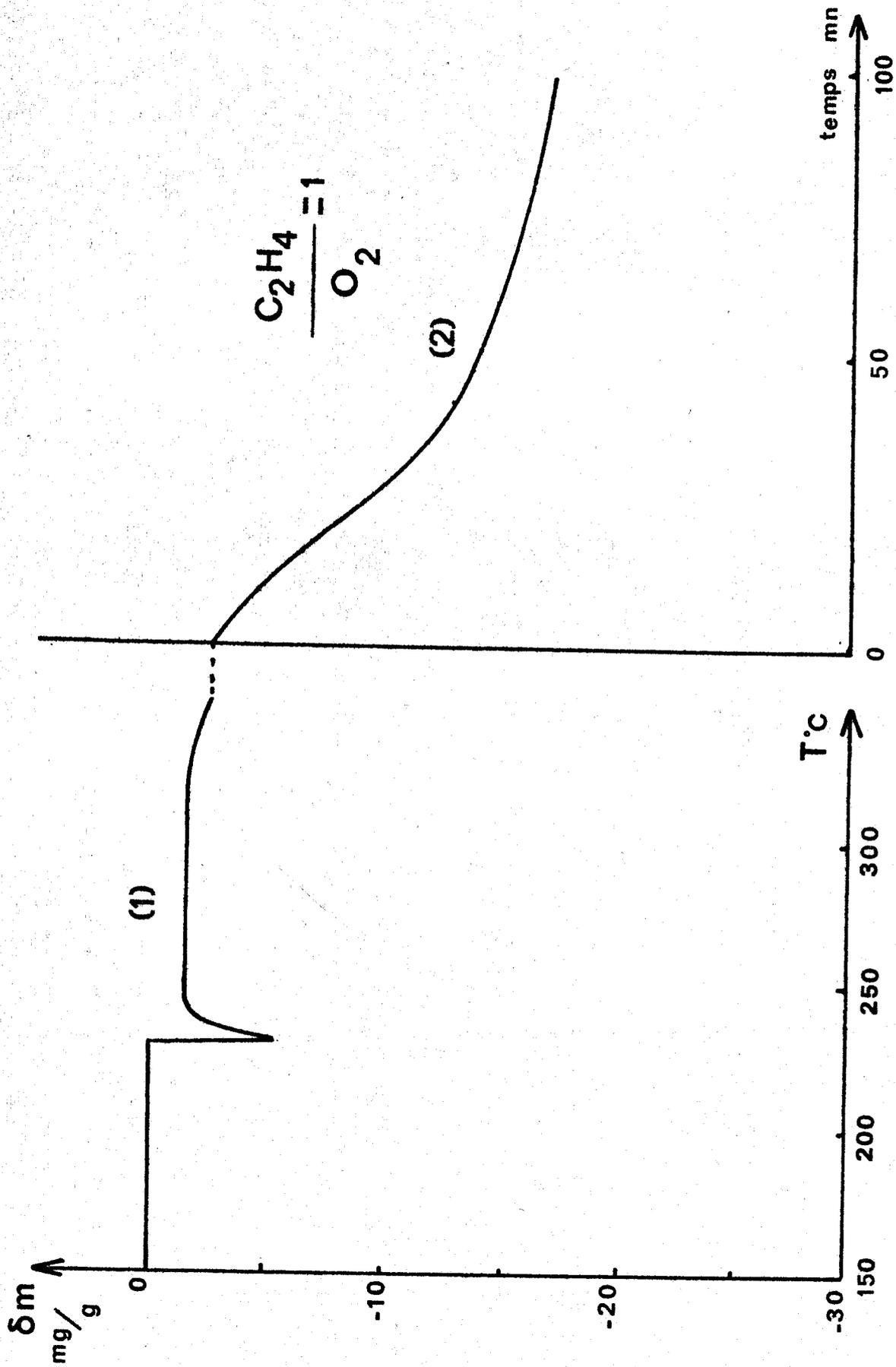


Figure 36

Des phénomènes similaires sont observés pour les rapports  $C_2H_4/O_2 = \frac{1}{3}$  ou 3 (fig. 37). Par contre, sous éthylène seul (fig. 38) le thermogramme présente uniquement la réaction de décomposition du tétraoxyde en monoxyde de cobalt.

Le tableau ci-dessous rassemble les principaux résultats :

$C_2H_4/O_2$	$T_R$ °C	Perte - $\delta m$ (mg/g)	Gain + $\delta m$ (mg/g)
1/3	215	4,65	1,97
1	230	5,7	4,2
3	220	1,49	0,74

$T_R$  : température correspondant à la perte de masse brutale

-  $\delta m$  : perte de masse exprimée en mg/g de catalyseur

+  $\delta m$  : gain de masse exprimé en mg/g de catalyseur

Reproductibilité du phénomène :

Un même échantillon est soumis à une succession d'expériences :

- chauffe sous atmosphère de travail jusqu'à réduction brutale
- mise sous vide de  $10^{-3}$  torr et refroidissement à 20°C
- réadmission des gaz  $C_2H_4$  et  $O_2$  dans un rapport identique au mélange initial et réalisation d'un nouveau cycle.

Les courbes de la figure 37 montrent que le phénomène est reproductible quel que soit le rapport  $C_2H_4/O_2$ .

L'ensemble des faits expérimentaux s'interprète à l'aide des courbes de la figure 34 :

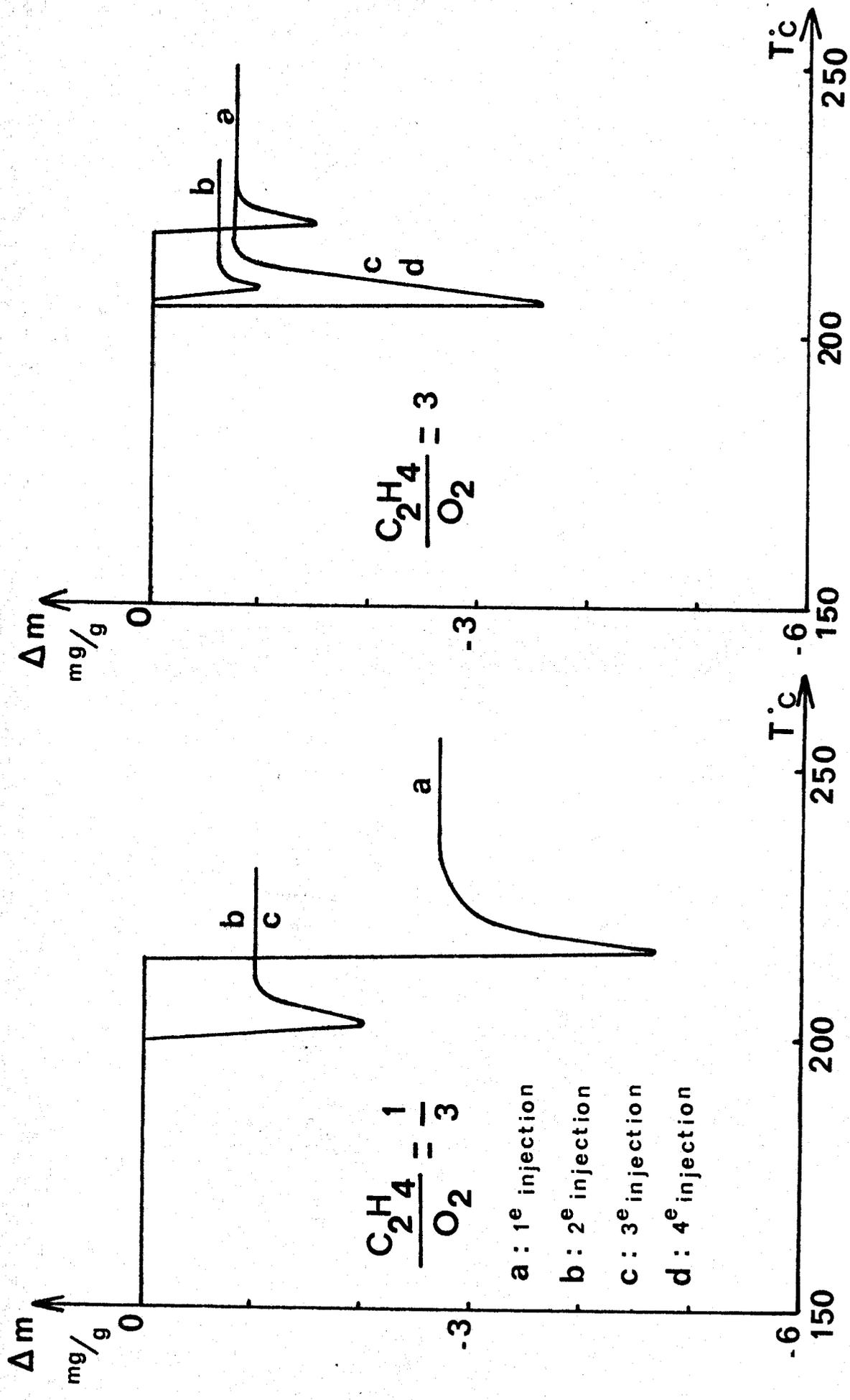


Figure 37

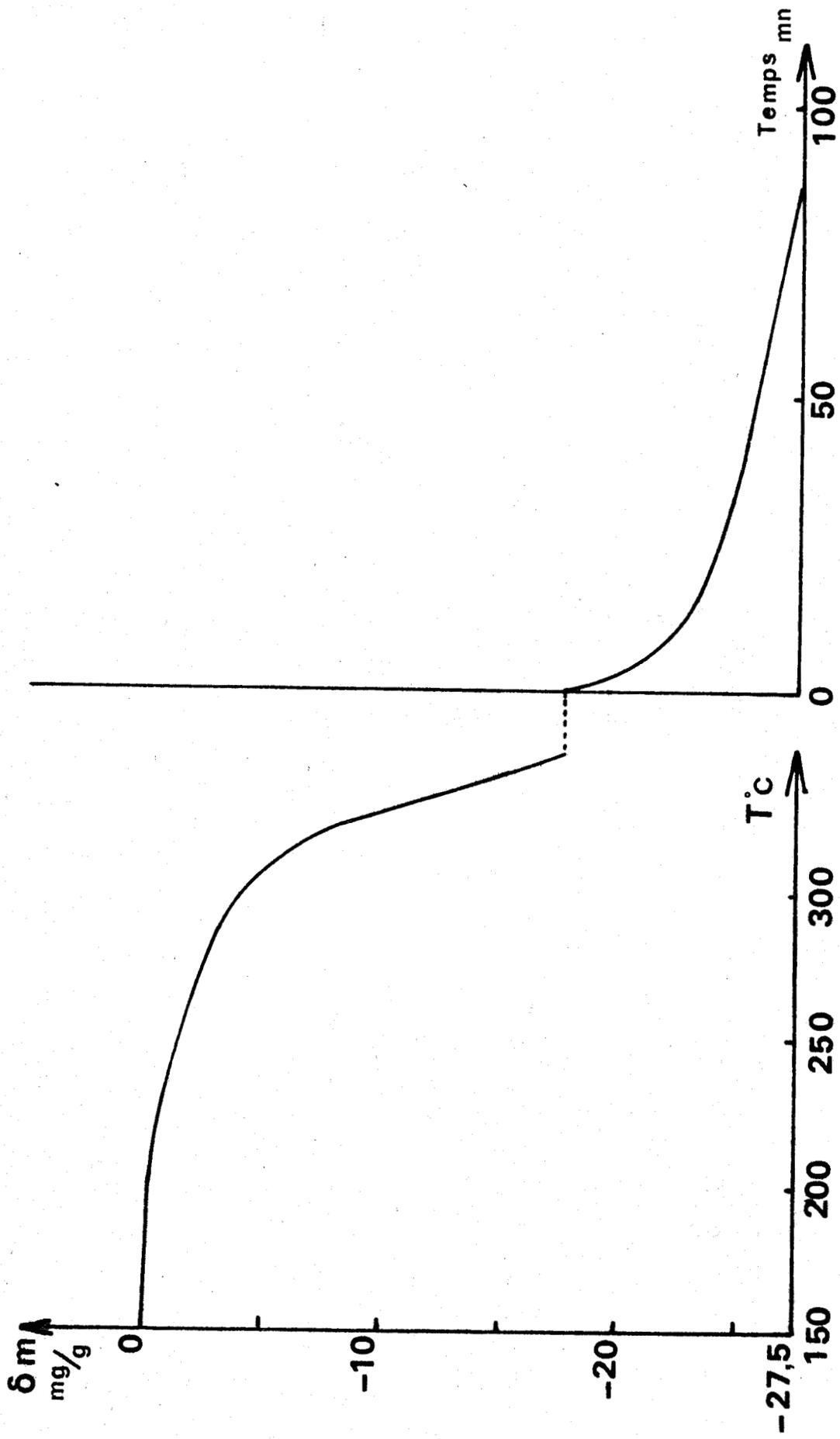


Figure 38

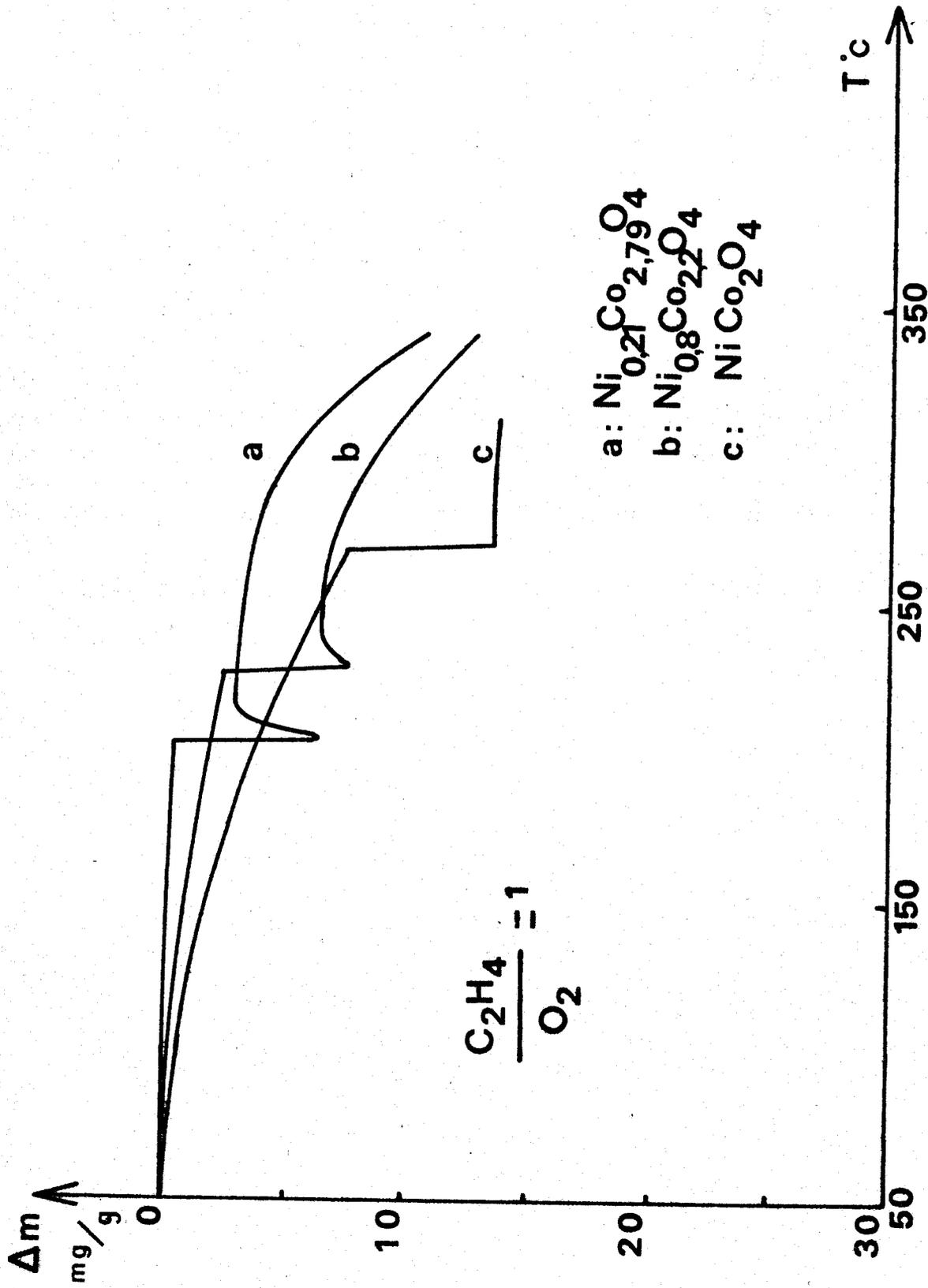


Figure 39

TABLEAU 8

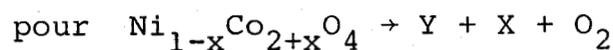
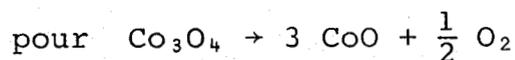
Echantillon	$T_R$ °C	$-\delta m$ mg/g	$+\delta m$ mg/g
$Ni_{0,21}Co_{2,79}O_4$	204	6,45	3,5
$Ni_{0,8}Co_{2,2}O_4$	228	4,9	1
$Ni Co_2O_4$	270	6	0

Les faits expérimentaux et en particulier la perte d'activité après  $T_R$  s'interprètent comme ceux relatifs à  $Co_3O_4$ .

Les échantillons présentent après  $T_R$  un aspect hétérogène, l'analyse radiocristallographique révèle la présence de deux phases : spinelle et protoxyde mixte.

### Conclusion

L'emballement de la réaction se traduit donc au niveau du catalyseur par une réduction locale :



Y phase du type spinelle

X protoxyde de cobalt II et nickel II

La perte d'activité du catalyseur, qui résulte également du phénomène, est due à la formation d'un solide inactif, soit par adsorption des produits de la réaction, soit par réduction.

La thermogravimétrie nous permet par conséquent de déterminer la limite supérieure de température :  $T_R$  du domaine "significatif". La figure 40 représente l'évolution de  $T_R$  en fonction

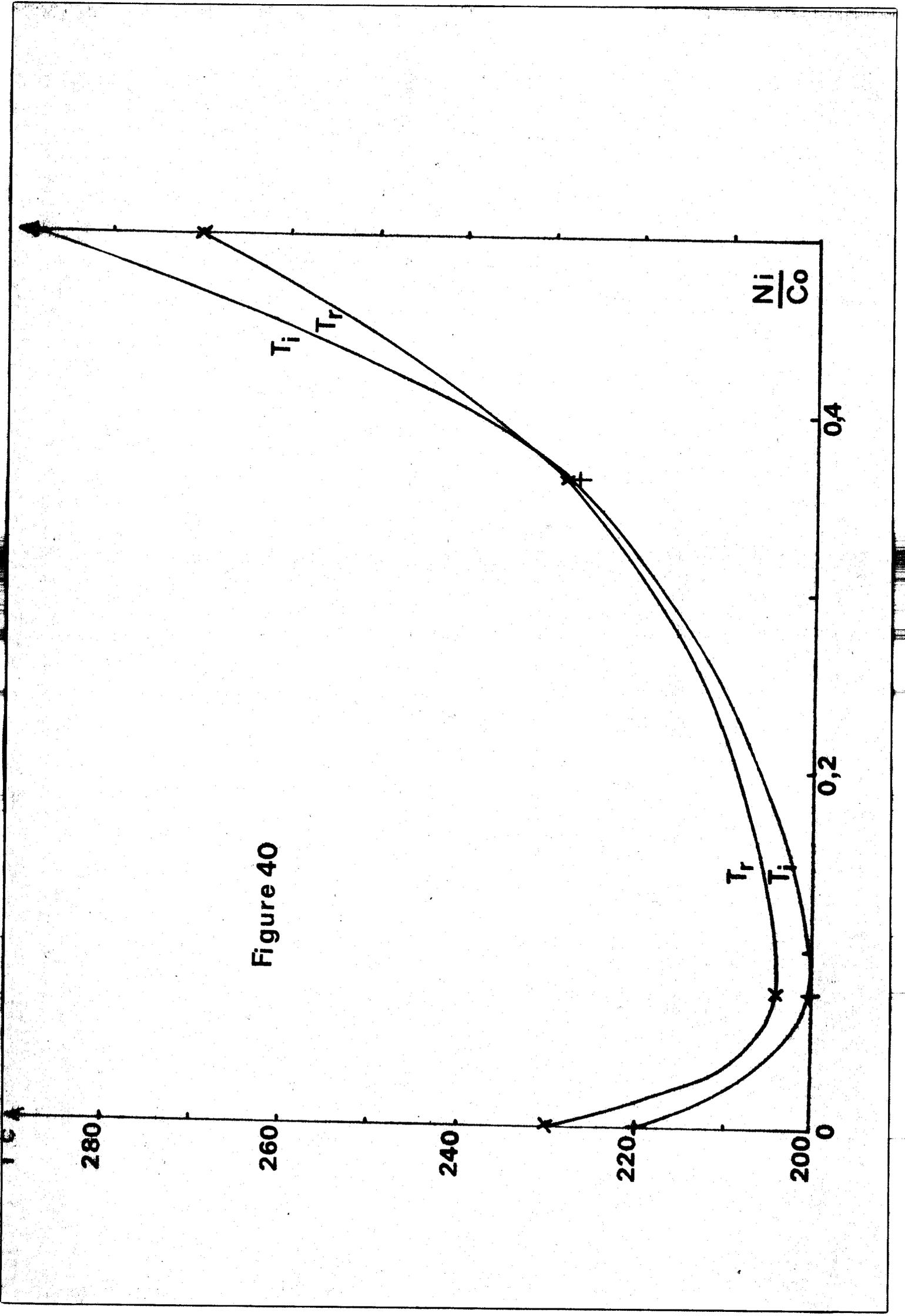
du rapport Ni/Co des échantillons (courbe 1), nous avons également reporté les variations de  $T_i$  (courbe 2).  $T_i$  étant par définition la température d'accroissement brutal d'activité catalytique des échantillons. Il est logique d'avoir des courbes similaires pour l'évolution de  $T_i$  et  $T_R$  en fonction de Ni/Co car ces températures sont toutes deux en relation avec le changement de contrôle du processus réactionnel.

### II.3 - Comparaison des catalyseurs

Le domaine "significatif" n'est pas, dans notre zone de travail limité par la réaction thermique, par contre le phénomène d'emballement de la réaction nous impose de comparer les catalyseurs avant  $T_R$ . L'examen des courbes  $\tau = f(T)$  de la figure 32 indique que tous les échantillons, à l'exception de  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ , présentent des "activités" sensiblement identiques entre 170 et 195°C. L'activité de  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  est nulle dans cette zone, la courbe C de la figure 39 montre que cet oxyde est l'objet d'une réduction importante et ne peut de ce fait être comparé valablement. La substitution par le nickel d'une partie du cobalt de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  n'affecte donc pas ce que nous avons convenu d'appeler l'activité des échantillons ;  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ;  $\text{Ni}_{0,21}\text{Co}_{2,79}\text{O}_4$  ;  $\text{Ni}_{0,48}\text{Co}_{2,52}\text{O}_4$  ;  $\text{Ni}_{0,55}\text{Co}_{2,45}\text{O}_4$  ;  $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{2,2}\text{O}_4$ .

Avant le phénomène d'emballement les activités des différents  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sont distinctes :  $a_B > a_A \gg a_C$ . Le composé C "exacétate" présente une aire spécifique (12 m<sup>2</sup>/g) nettement inférieure à celle des composés B et A, il semble que cette caractéristique texturale, résultat du mode de préparation, soit la cause de cette faible activité.

Les comparaisons sont effectuées à partir de résultats obtenus au microréacteur pulsé chromatographique, de ce fait, l'absence totale d'effets diffusionnels ne peut être prouvée et les pressions partielles des réactifs ne peuvent être définies. Cette technique ne permet qu'une ébauche du mécanisme réactionnel mais présente l'avantage d'obtenir des mesures d'activité instantanées.



## II.4 - Influence des réactifs sur l'activité

### - interaction C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> - catalyseur

Nous avons testé le comportement à 250°C des spinelles Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et Ni<sub>0,8</sub>Co<sub>2,2</sub>O<sub>4</sub> en l'absence d'oxygène dans le mélange réactionnel. Les pressions partielles d'éthylène et d'azote sont respectivement 152 torr et 608 torr.

sélectivité : les produits formés sont toujours le gaz carbonique et l'eau

activité : les taux de transformation atteints sont très faibles.

TABLEAU 9

Nombre d'injections	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> τ %	Ni <sub>0,8</sub> Co <sub>2,2</sub> O <sub>4</sub> τ %
1	0,15	0,5
2	0	0,1
3	0	0,1
4	0	0,06
5	0	0

La différence entre les taux atteints en l'absence et en présence d'oxygène montre que les phénomènes catalytiques font intervenir uniquement les oxygènes de surface, en effet, la participation des oxygènes de la masse du catalyseur implique des taux de transformation identiques (46).

- influence de la pression partielle des réactifs sur l'activité

L'étude des spinelles substitués n'a pas été envisagée car ils sont réduits par certains mélanges réactionnels.

Les conditions de travail sont choisies pour atteindre des taux de transformation importants (minimum de l'ordre de 10 %). La masse de catalyseur est toujours de 50 mg.

Les tableaux 10, 11 et 12 rassemblent les résultats des expériences effectuées respectivement à 230, 250, 270°C sous pression partielle d'éthylène variable.

TABLEAU 10

$P_{C_2H_4}$ (torr)	$P_{O_2}$ (torr)	$P_{N_2}$ (torr)	$\tau$ %	S
76	137	547	17	170
152	137	471	16	320
228	137	395	13	387
304	137	319	12	480
380	137	243	11,5	575
456	137	167	9	540

S : surface du pic de  $CO_2$  en unités arbitraires.

TABLEAU 11

$P_{C_2H_4}$ (torr)	$P_{O_2}$ (torr)	$P_{N_2}$ (torr)	$\tau$ %	S
76	137	547	28	280
152	137	471	19	380
228	137	395	12,5	375
304	137	319	10,5	420
380	137	243	12,5	625
456	137	167	9,5	570

TABLEAU 12

$P_{C_2H_4}$ (torr)	$P_{O_2}$ (torr)	$P_{N_2}$ (torr)	$\tau$ %	S
76	137	547	30	300
152	137	471	21	420
228	137	395	13	390
304	137	319	13,5	540
380	137	243	13	650
456	137	167	9,5	570

Les tableaux 13, 14 et 15 rassemblent les résultats des expériences effectuées respectivement à 230, 250 et 270°C sous pression partielle d'oxygène variable.

TABLEAU 13

$P_{O_2}$ (torr)	$P_{C_2H_4}$ (torr)	$P_{N_2}$ (torr)	$\tau$ %	S
76	152	532		
137	152	471	19,2	345
228	152	380	38	1140
304	152	304	48,8	1950
380	152	228	62,5	2800

TABLEAU 14

$P_{O_2}$ (torr)	$P_{C_2H_4}$ (torr)	$P_{N_2}$ (torr)	$\tau$ %	s
76	152	532	9	90
137	152	471	21,2	381
228	152	380	41	1230
304	152	304	57,2	2288
380	152	228	63,5	3175

TABLEAU 15

$P_{O_2}$ (torr)	$P_{C_2H_4}$ (torr)	$P_{N_2}$ (torr)	$\tau$ %	S
76	152	532	8	80
137	152	471	21,8	393
228	152	380	42,5	1275
304	152	304	59,3	2370
380	152	228	67,7	3385

Les courbes 1 et 2 de la figure 41 représentent respectivement les évolutions de la quantité de CO<sub>2</sub> formé (exprimée par la surface S du pic d'analyse chromatographique et du taux de transformation  $\tau$  en fonction de la pression d'éthylène. Pour la même température de 270°C, nous avons reporté les variations de S (courbe 1) et de  $\tau$  (courbe 2) en fonction de la pression d'oxygène (fig. 42).

Les influences des deux réactifs sur le taux de transformation sont opposées : une augmentation de pression d'oxygène favorise la réaction d'oxydation totale de l'éthylène, par contre la conversion diminue en fonction de la pression d'éthylène.

La quantité de CO<sub>2</sub> formé s'accroît fortement en fonction de la pression d'oxygène, mais elle tend rapidement vers une limite avec la pression d'éthylène.

L'influence des réactifs est donc en accord avec les faits relevés pour la plupart des réactions d'oxydation des oléfines, néanmoins, nos résultats constituent une simple approche du mécanisme réactionnel étant donné l'importance des phénomènes diffusionnels.

### III - CONCLUSIONS

L'étude au microréacteur pulsé chromatographique de l'oxydation catalytique de l'éthylène en présence des spinelles mixtes Ni<sub>1-x</sub>Co<sub>2+x</sub>O<sub>4</sub> a permis de mettre en évidence :

- le caractère catalyseur d'oxydation totale des oxydes.
- l'activité similaire de tous les échantillons, à l'exception de NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, dans le domaine "significatif".
- l'existence d'un phénomène d'emballement et ses conséquences : modification d'énergie d'activation apparente, réduction rapide des catalyseurs.

La proposition d'un mécanisme réactionnel n'est toutefois pas envisageable à l'aide de ces seules expériences et il est nécessaire d'effectuer des mesures d'activité plus rigoureuses au réacteur dynamique différentiel.

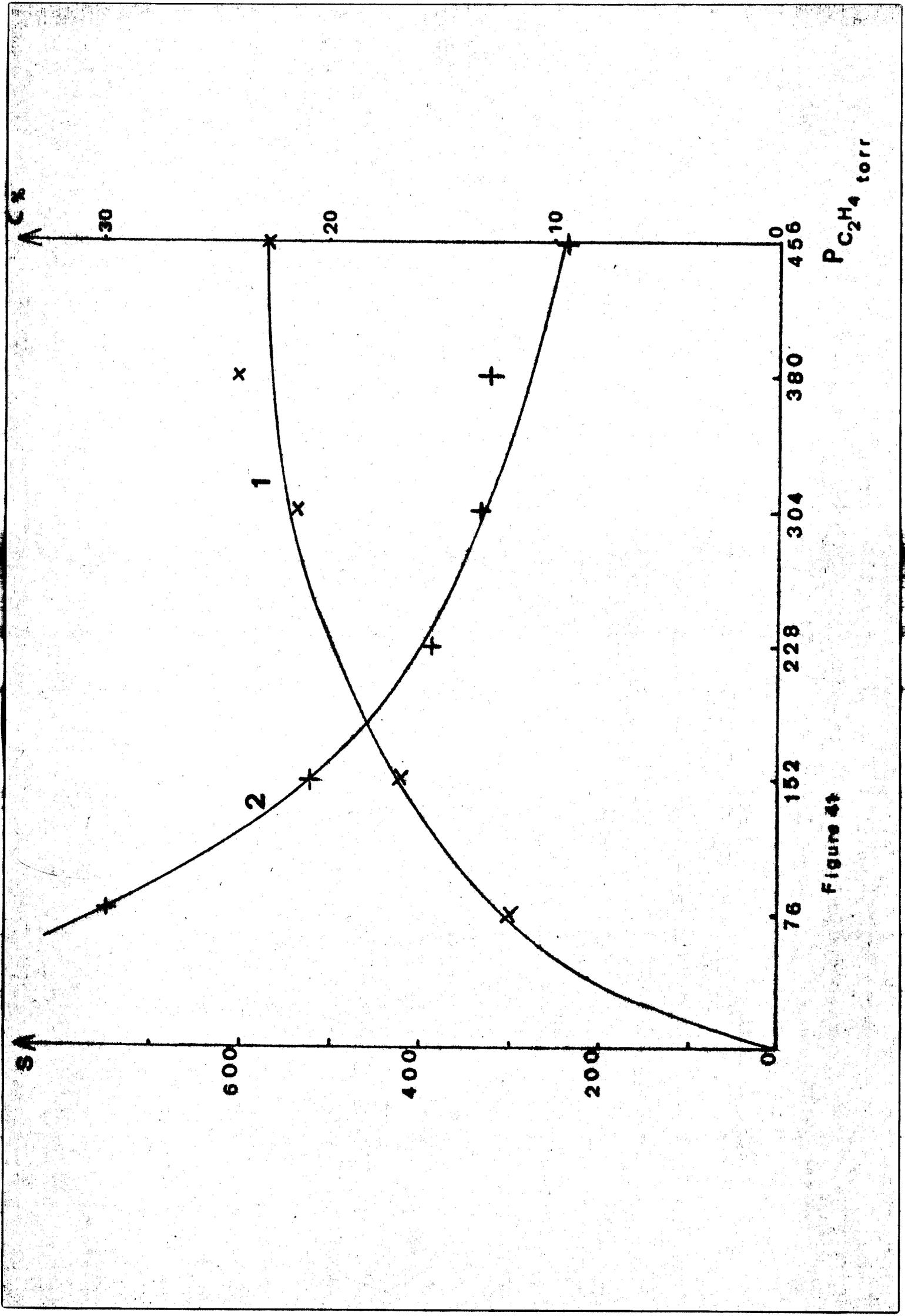
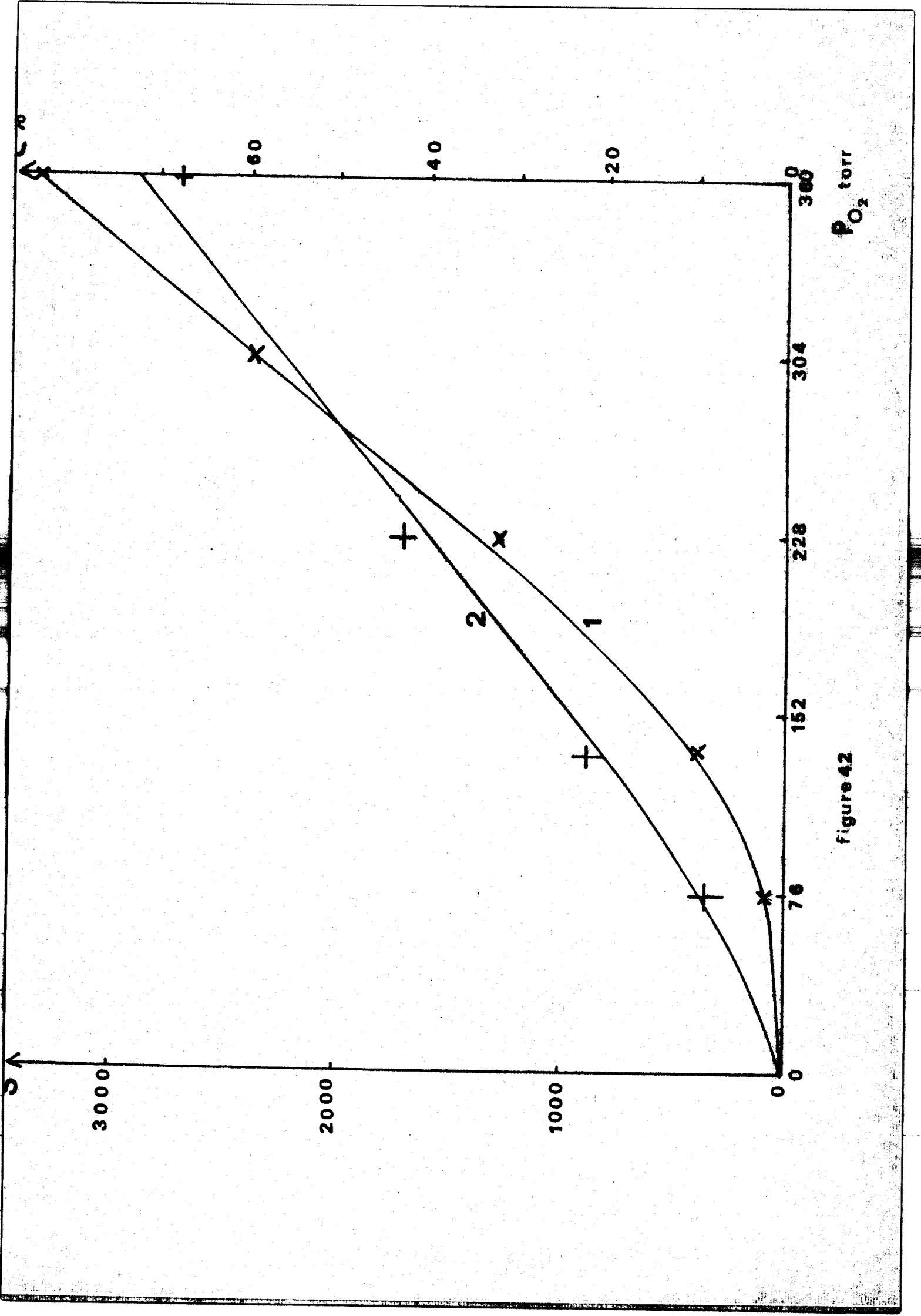


Figure 4t



$P_{O_2}$  torr

figure 42

## ETUDE AU REACTEUR DYNAMIQUE DIFFERENTIEL

### I - PRINCIPE

Le réacteur dynamique différentiel permet la mesure de l'activité catalytique d'un échantillon.

Dans ce réacteur, la vitesse d'injection des réactifs est telle que la composition du fluide varie peu de l'entrée à la sortie. Les concentrations peuvent alors être considérées comme constantes en tout point du réacteur et à chaque instant identiques à celles du fluide entrant.

### II - APPAREILLAGE ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

#### II.1 - Appareillage

Le circuit d'alimentation des gaz est identique à celui précédemment décrit dans la technique du microréacteur pulsé chromatographique. L'installation est toutefois complétée par un système de préchauffage du mélange gazeux afin de minimiser la différence de température entre le solide et le courant gazeux.

Le microréacteur catalytique du type SCHWAB (47), est muni d'une partie spiralée pour une meilleure homogénéisation de la température du flux gazeux. Le catalyseur est déposé en couche mince sur le verre fritté. Un puits thermométrique dont l'extrémité est placée au niveau du catalyseur permet un repérage précis de la température d'expérience. Le réacteur se trouve placé dans un four régulé à  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

#### II.2 - Conditions expérimentales

##### - échantillon

50 mg d'oxyde  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pulvérulent sont déposés en couche mince sur le verre fritté, de façon à minimiser les effets diffusionnels. Le catalyseur est renouvelé après chaque test pour éviter un vieillissement ou une désactivation de l'échantillon.

- analyse

A la sortie du réacteur, le gaz carbonique est piégé par barbotage dans une solution de soude qui est ensuite dosée en retour par l'acide chlorhydrique.

Cette méthode d'analyse a été préférée à la technique chromatographique peu précise lorsque le taux de transformation est très faible (inférieur à 1 %).

- conduite des mesures

Pour obtenir une valeur de la vitesse de réaction, proche de la vitesse réelle, les conditions de travail doivent être telles que les gradients de concentration et de température à la surface du solide soient négligeables (48).

En conséquence, le débit total du mélange gazeux est fixé à 200 ml/mn et le domaine de température entre 190 et 210°C. Dans ces conditions, l'absence de réaction thermique a été vérifiée (49) ; le taux de transformation reste toujours très inférieur à 1 %.

II.3 - Résultats

- étude des ordres de réaction

. Ordre de réaction par rapport à l'éthylène.

La pression partielle d'oxygène est maintenue à 137 torr et celle de l'éthylène varie entre 76 et 304 torr. La pression totale du mélange gazeux est égale à 760 torr et la température du réacteur fixée à 190°C.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

$P_{C_2H_4}$ (torr)	76	152	228	304
Activité spécifique $\times 10^3$ (en mole.h <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> )	0,30	0,31	0,29	0,31

Dans nos conditions opératoires, la pression partielle de l'éthylène est sans influence sur l'activité catalytique.

. Ordre de réaction par rapport à l'oxygène.

La pression partielle de l'éthylène est fixée à 152 torr, celle de l'oxygène varie entre 76 et 304 torr.

La figure 43 représente la variation de l'activité spécifique en fonction de  $P_{O_2}$ . La courbe admet une transformée linéaire bilogarithmique :  $\log a = f(\log P_{O_2})$  (fig. 44). L'ordre par rapport à l'oxygène déterminé à partir de la pente de la droite est voisin de 1/3.

- énergie apparente d'activation

La pente de la droite  $\log a = f\left(\frac{1}{T}\right)$  (fig. 45), tracée dans le domaine 190 - 210°C, conduit à la valeur de l'énergie apparente d'activation  $E = 25,5$  Kcal/mole.

Le tableau 16 rassemble les résultats de l'étude au réacteur dynamique différentiel de l'oxydation de l'éthylène sur le catalyseur  $Co_3O_4$ .

TABLEAU 16

T°C	P <sub>totale</sub> (torr)	P <sub>O<sub>2</sub></sub> (torr)	P <sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> (torr)	Ordres de réaction		Energie apparente d'activation (Kcal/mole)
				O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	
190	760	76-304	152	0,333		25,5
190	760	137	76-304		0	
190-210	760	137	152			

III - MECANISME PROPOSE

Le schéma de MARS et VAN KREVELEN (50) pour les réactions d'oxydation est de la forme :

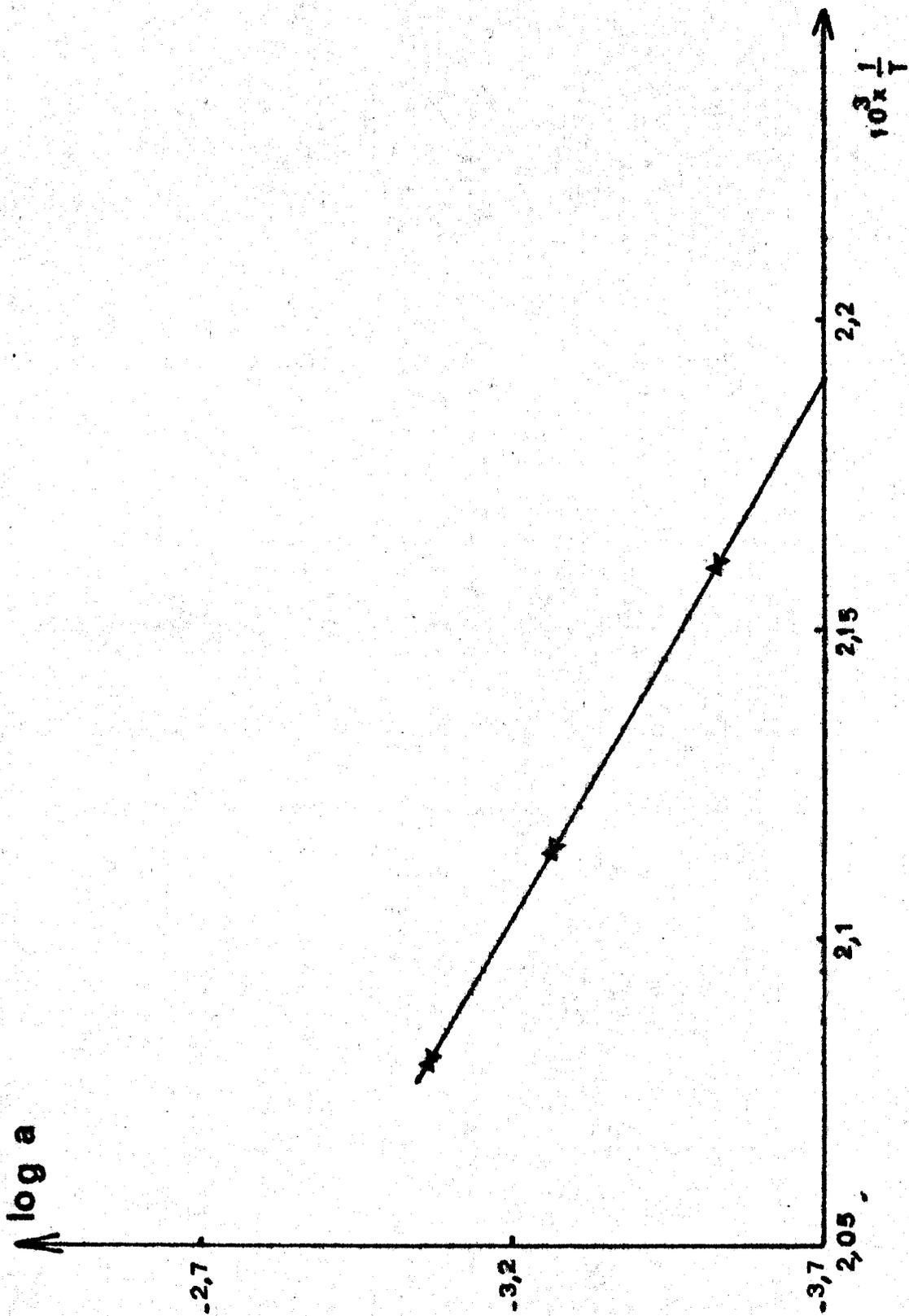


figure 46

catalyseur oxydé + hydrocarbure → catalyseur réduit + produits

catalyseur réduit + oxygène → catalyseur oxydé.

Dans le cas de l'oxydation de l'éthylène sur  $\text{Co}_3\text{O}_4$  l'hypothèse d'un tel mécanisme implique l'écriture des étapes de réduction et d'oxydation selon respectivement :



$S_{\text{red}}$  : site réduit

$S_{\text{ox}}$  : site oxydé

Equations de vitesse des deux étapes :

$$v_{\text{red}} = K_1 P_{\text{C}_2\text{H}_4}^{\alpha} (S_{\text{ox}})$$

$$v_{\text{ox}} = K_2 P_{\text{O}_2}^{\beta} (S_{\text{red}})$$

A l'état stationnaire les deux vitesses sont égales d'où :

$$K_1 P_{\text{C}_2\text{H}_4}^{\alpha} [(S) - (S_{\text{red}})] = K_2 P_{\text{O}_2}^{\beta} (S_{\text{red}})$$

avec  $S$  l'ensemble des sites oxydés et réduits.

$$(S_{\text{red}}) = \frac{K_1 P_{\text{C}_2\text{H}_4}^{\alpha} (S)}{K_2 P_{\text{O}_2}^{\beta} + K_1 P_{\text{C}_2\text{H}_4}^{\alpha}}$$

$$v_{\text{red}} = v_{\text{ox}} = \frac{K_2 P_{\text{O}_2}^{\beta} K_1 P_{\text{C}_2\text{H}_4}^{\alpha} (S)}{K_2 P_{\text{O}_2}^{\beta} + K_1 P_{\text{C}_2\text{H}_4}^{\alpha}} = v$$

$$\text{soit } \frac{1}{v} = \frac{1}{K_1 P_{C_2H_4}^\alpha (S)} + \frac{1}{K_2 P_{O_2}^\beta (S)}$$

avec  $v$  la vitesse de réaction.

Les valeurs expérimentales des ordres de réaction et en particulier l'ordre zéro par rapport à l'éthylène, indiquent que tous les sites sont réduits et que la vitesse de réoxydation du catalyseur détermine l'activité. Dans l'hypothèse d'un schéma du type Mars et Van Krevelen, les conditions expérimentales correspondent à un cas limite du mécanisme :  $K_1 P_{C_2H_4}^\alpha (S)$  étant très supérieur à  $K_2 P_{O_2}^\beta (S)$ .

DISCUSSION

Pour les "catalyseurs oxydes métalliques" de nombreux Auteurs ont tenté d'établir des corrélations entre l'activité et :

- la chaleur de formation (51)
- la réductibilité (52)
- la chaleur de formation et le caractère d du métal de l'oxyde (53).
- la chaleur de formation et les ordres de réaction (54)

Dans le cas des catalyseurs d'oxydation totale, les travaux sont en accord : l'activité est d'autant plus grande que la chaleur de formation de l'oxyde (rapportée à un atome d'oxygène) est plus faible. Les ordres de réaction par rapport à l'oléfine et à l'oxygène sont respectivement décroissants et croissants en fonction de l'activité. Toutefois, ROITER (55), GERMAIN (46) schématisent les réactions d'oxydation par une étape de liaison et une étape de libération et montrent que pour une réaction donnée, il existe un catalyseur optimal pour lequel la chaleur de liaison est égale à la chaleur de libération.

Nos travaux sur  $Co_3O_4$  s'inscrivent partiellement sur ces types de corrélation. Les ordres de réaction nul par rapport à l'éthylène et de 0,333 par rapport à l'oxygène correspondent bien à un catalyseur d'activité élevée. Par contre, il n'existe pas de relation entre ce que nous avons convenu d'appeler l'activité des oxydes  $Ni_{1-x}Co_{2+x}O_4$  et leur réductibilité ou chaleur de formation. Selon la théorie de ROITER,  $Co_3O_4$  est donc le catalyseur optimal et il est impossible d'améliorer son activité par substitution d'une partie du cobalt par le nickel.

L'étude du mécanisme réactionnel, proposé en conclusion du chapitre, doit permettre de dépasser le stade du raisonnement sur le solide global. A cette fin, nous tentons d'introduire la notion d'activité par site, et le problème réside dans la connaissance

des sites : d'oxydation et de réduction.

Les travaux de BEAUFILS et Collaborateurs (56), (57), (58) montrent :

- d'une part que les ions  $\text{Co}^{3+}$  sont responsables de l'activité des spinelles normaux  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_4$  dans la réaction d'oxydation du méthane. Il existe pour  $\text{Co}_3\text{O}_4$  une corrélation entre l'activité et l'écart à la stoechiométrie de l'oxyde.

- d'autre part que l'ion  $\text{Co}^{3+}$  intervient dans le mécanisme d'adsorption du butène.

L'intervention de l'ion  $\text{Co}^{3+}$  dans les réactions d'oxydation des alcanes et des alcènes semble acquise, néanmoins subsiste le problème de sa localisation en site tétraédrique ou octaédrique.

Dans notre cas, l'activité de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est identique à celle des spinelles  $\text{Ni}_{0,21}\text{Co}_{2,79}\text{O}_4$  ;  $\text{Ni}_{0,48}\text{Co}_{2,52}\text{O}_4$  ;  $\text{Ni}_{0,55}\text{Co}_{2,45}\text{O}_4$  ;  $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{2,2}\text{O}_4$ , qui présentent tous un degré d'inversion. Ceci apporte un élément nouveau, en effet, si l'activité est strictement fonction de la quantité d'ions  $\text{Co}^{3+}$  en site tétraédrique, une croissance de l'activité avec la substitution doit être observée. La substitution du cobalt par le nickel ne modifie pas le nombre d'ions  $\text{Co}^{3+}$  dans la molécule, seule la répartition de ces ions dans les sites est modifiée. L'activité semble donc attribuable aux ions  $\text{Co}^{3+}$  indépendamment de leur position.

Cette hypothèse nous conduit à intégrer l'ion  $\text{Co}^{3+}$  dans le mécanisme réactionnel, ceci nous oblige à étudier les interactions entre les oxydes et les réactifs afin de préciser les concepts : état oxydé - état réduit.

72

CHAPITRE IV

NATURE DES SITES

ETUDE DES TRANSFERTS ELECTRONIQUES

73

L'étude d'une réaction de catalyse hétérogène nécessite un examen tout particulier de l'interaction des réactifs avec la surface des catalyseurs.

Parmi les nombreuses méthodes d'investigation des catalyseurs utilisables, nous avons retenu la microthermogravimétrie et la conductivité électrique afin de vérifier l'existence d'états oxydés et réduits, de déterminer la nature des sites et de préciser les transferts électroniques.

L'examen systématique de tous les échantillons n'est pas envisageable. Notre choix s'est porté sur les oxydes  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et  $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{2,2}\text{O}_4$ , représentatifs respectivement de la famille des spinelles à structure normale et des spinelles à structure partiellement inverse.

Les expériences de microthermogravimétrie sont toujours complétées par des mesures de conductivité électrique lorsque les caractéristiques du solide le permettent.

## I - MONTAGES EXPERIMENTAUX

### I.1 - Production et mesure du vide

Le groupe de pompage comprend une pompe à palettes à deux étages et une pompe secondaire à diffusion (huile ou mercure).

La pression est mesurée à l'aide de deux manomètres :

- un tube en U dans le domaine 10 - 760 torr
- une jauge à compression de  $10^{-5}$  à 10 torr.

Différents pièges à azote liquide sont disposés dans le circuit pour recueillir les vapeurs d'huile ou de mercure.

### I.2 - Introduction des gaz

L'introduction d'un gaz sous très faible pression est assurée par l'intermédiaire d'une rampe munie d'un système de vannes et de ballons.

### I.3 - Dispositifs d'analyse

- électrobalance CAHN (modèle R.H.)

La microbalance sous sa forme commercialisée présente un inconvénient majeur : la dissymétrie. La tare se trouve en effet

hors du four d'où un déséquilibre thermique avec l'échantillon et il en résulte des erreurs systématiques. Dans le montage, modifié au laboratoire (59), un four de dimensions importantes à double bobinage (afin d'éviter la création d'un champ électromagnétique axial) permet de maintenir la tare et l'échantillon à des températures pratiquement identiques (fig. 46). Le four réalisé assure une zone de température homogène à la fois latéralement et longitudinalement.

Néanmoins, deux causes d'erreurs subsistent :

- l'une due à la différence de température entre l'échantillon et la masse de référence qui peut se traduire par la formule mathématique :

$$\frac{M}{R} \left( \frac{V_t}{T_t} - \frac{V_e}{T_e} \right) P' = W$$

P' : pression dans l'enceinte

M : masse moléculaire de l'adsorbat

V<sub>t</sub>, T<sub>t</sub> : volume et température de la tare

V<sub>e</sub>, T<sub>e</sub> : volume et température de l'échantillon

W : importance de l'erreur

- l'autre cause d'erreur appelée communément "transpiration thermomoléculaire" est à considérer dans le domaine de pression 10 torr - 10<sup>-5</sup> torr. En effet, à la suite du gradient de température entre l'échantillon et le fléau de la balance, des molécules de gaz s'écoulent le long du fil de suspension et produisent une force ascendante. Le phénomène croît avec la température et peut prendre des proportions importantes : 100 à 200 µg à 500°C.

- cellule de conductivité

Les mesures de conductivité, effectuées sur des solides sous forme de poudre, sont réalisées dans une cellule en verre pyrex du type B. ARGHIROPOULOS (60) (fig. 47).

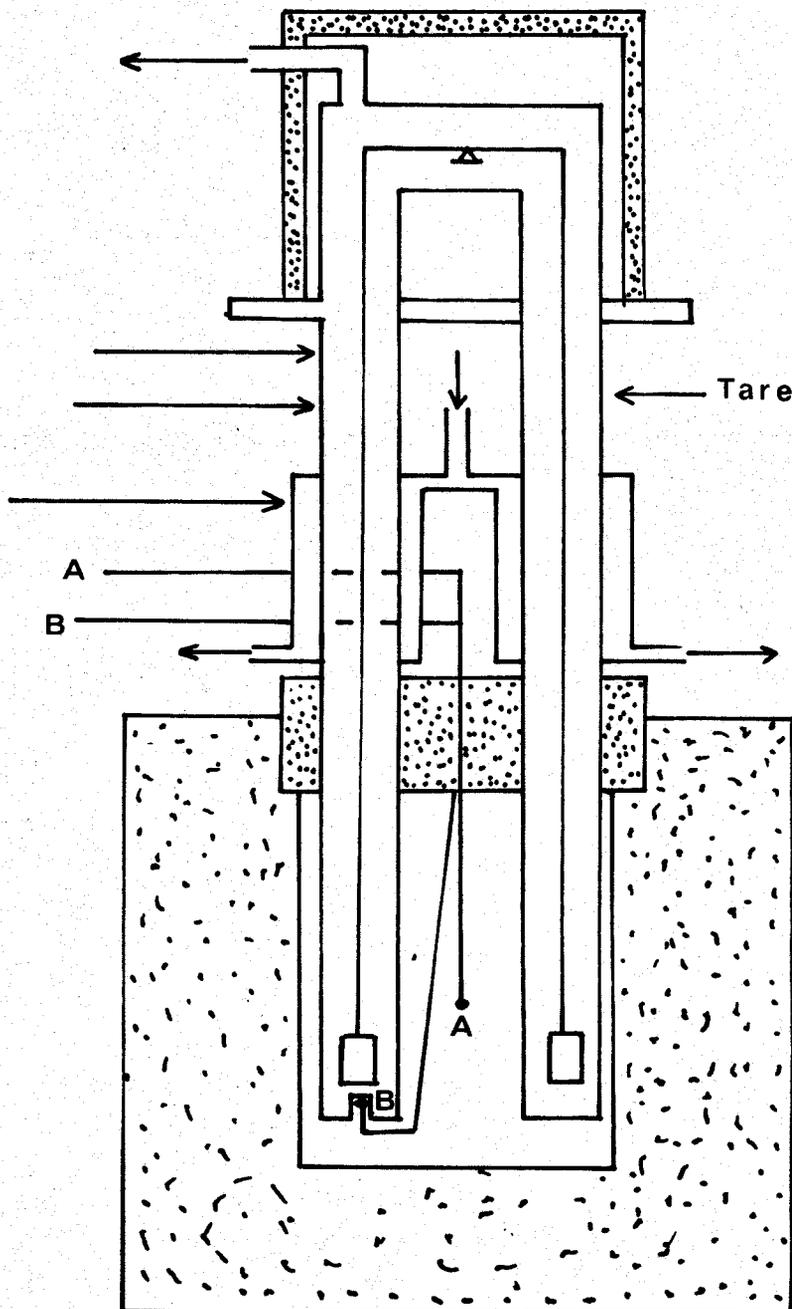
Circuit vide et gaz

Tube échantillon

Ø 46mm

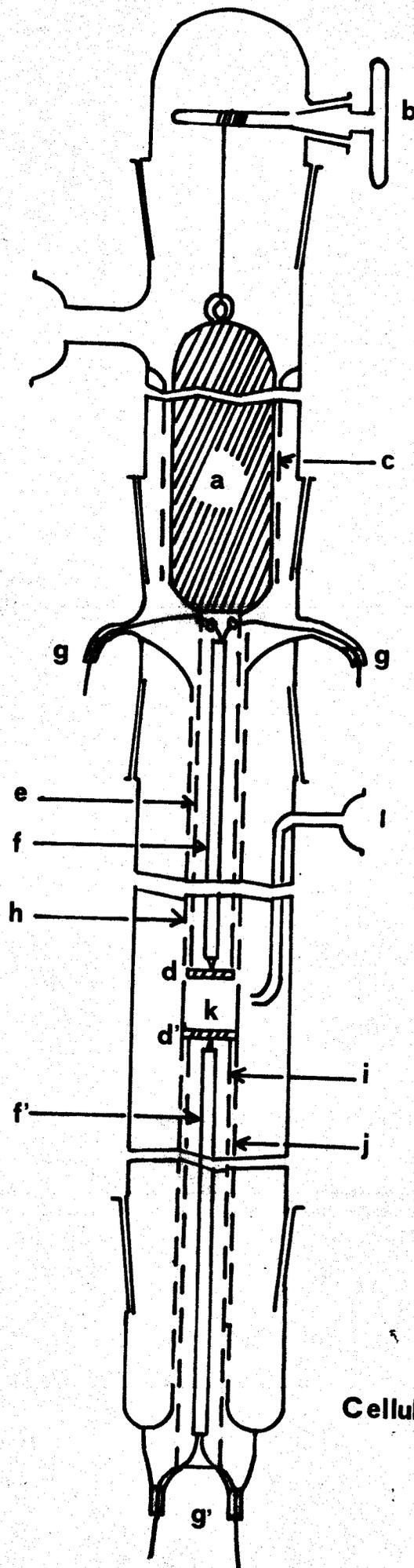
Réfrigérants  
Régulation du four

T.échantillon



Coupe: Four et Balance

Figure46



Cellule de conductivité

Figure 47

Une pression de  $800 \text{ g/cm}^2$  est appliquée par l'intermédiaire d'un piston (e) sur l'électrode de platine supérieure (d). Un tube scellé (a), rempli de mercure et relié à la clé de levage (b) par un fil d'acier, coulisse dans le guide (c) et vient appuyer sur le piston. Un couple platine - platine rhodié est soudé sur l'électrode ; les deux fils, protégés à l'intérieur du piston par une gaine de silice (f) sortent de la cellule par les tubes latéraux (g). L'étanchéité de la cellule est assurée par remplissage des deux tubes avec une colle polymère extrêmement dense. Le piston (e) peut coulisser dans le guide (h).

L'électrode inférieure (d'), identique à la précédente, est supportée par un tube (i) introduit dans le guide (j) de diamètre légèrement supérieur. L'ensemble forme une petite cavité (k) destinée à recevoir la poudre à étudier qui sera comprimée entre deux électrodes. Un second thermocouple est soudé sur l'électrode inférieure, les deux fils, protégés par une gaine de silice (f') sortent par les deux tubes (g').

Le tube (l) permet l'introduction de gaz frais au voisinage de la poudre.

Les guides (h) et (j) ainsi que les tubes (e) et (i) sont percés de trous d'évacuation.

La partie centrale de la cellule est placée dans un four électrique à double enroulement dont la température est réglée par un programmateur SETARAM RT 3000 C. La température au niveau de la poudre est mesurée grâce à l'un des deux thermocouples platine - platine rhodié.

La résistance entre les deux électrodes est déterminée à l'aide d'un ultramégohmètre LEMOUZY UM 18 B, dont la gamme de mesure est de  $5 \cdot 10^6$  à  $10^{15} \Omega$  pour une tension d'attaque inférieure à 50 V. Cette tension est appliquée uniquement pendant les mesures de façon à éviter toute polarisation importante de la poudre.

De manière à minimiser les résistances de contact parasites et à isoler la cellule, les fils de sortie sont reliés à

l'appareil de mesure à l'aide des contacts à mercure. Par ailleurs, une toile métallique, enroulée autour de la cellule et reliée à la borne "garde" de l'ultraméghomètre, joue le rôle de cage de Faraday.

Lorsque la résistance de l'échantillon devient inférieure à  $5 \cdot 10^6 \Omega$ , elle est mesurée à l'aide d'un voltmètre électronique dont la tension d'attaque est de 1,5 V.

## II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

### II.1 - Adsorption de l'oxygène et de l'éthylène sur $\text{Co}_3\text{O}_4$

#### - adsorption de l'oxygène

L'interaction  $\text{O}_2 - \text{Co}_3\text{O}_4$  a fait l'objet d'un nombre restreint de travaux. WAGNER et KOCH (61) ont montré que la conductivité électrique de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  à  $20^\circ\text{C}$  est fonction du prétraitement et émis les hypothèses suivantes :

- l'oxyde  $\text{Co}_3\text{O}_4$  stoechiométrique a une conductivité nulle.

- par contre, l'oxyde  $\text{Co}_3\text{O}_4$  surstoechiométrique possède une conductivité, la création de  $\text{Co}^{3+}$  en position tétraédrique permet des échanges électroniques entre  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Co}^{3+}$  dans un même site.

LINDE (62) puis BLIZNAKOV (63) étudient l'adsorption d'oxygène sur  $\text{Co}_3\text{O}_4$  entre 0 et  $300^\circ\text{C}$  sous une pression  $P_{\text{O}_2} = 1$  torr. Dans les deux cas, la préparation est effectuée à  $800^\circ\text{C}$  pour obtenir un échantillon stoechiométrique. L'anomalie présentée par l'isobare  $m_{(\text{ads})} = f(T)$ , dans le domaine des températures élevées, ne peut s'expliquer que par dissolution croissante d'oxygène dans le réseau en fonction de la température.

Les mesures de conductivité effectuées par BLIZNAKOV indiquent que  $\text{Co}_3\text{O}_4$  possède une conductivité non nulle à  $20^\circ\text{C}$  donc n'est pas exempt d'oxygène surstoechiométrique. Les deux auteurs s'accordent sur le caractère non homogène de la surface, phénomène mis en évidence par examen de la cinétique d'adsorption.

Les interactions  $O_2 - Co_3O_4$ , examinées actuellement à l'aide des mesures d'échange isotopique par BORESKOV (64) confirment l'hétérogénéité de la surface. La définition précise du spécimen se révèle donc très importante : l'échantillon de  $Co_3O_4$  a été prélevé sur la masse qui a fait ultérieurement l'objet du test catalytique. L'oxyde est préalablement dégazé "in situ" à la température de  $350^\circ C$  pendant 8 heures sous  $10^{-5}$  torr.

#### - microthermogravimétrie

La figure 48 représente les isothermes  $m_{ads} = f(P)_T$  tracées dans le domaine de pression 0 - 10 torr, pour des températures comprises entre  $20^\circ C$  et  $188^\circ C$ . Au dessus de  $190^\circ C$  les variations sont trop faibles pour être déterminées avec précision. L'allure des différentes isothermes est similaire : l'adsorption est importante jusqu'à 1 torr environ puis tend vers un palier.

L'isobare, relative à  $P_{O_2} = 10$  torr (fig. 49), met en évidence une décroissance de la quantité adsorbée en fonction de la température, phénomène caractéristique d'un processus exothermique.

#### Interprétation des courbes

L'aspect énergétique de la surface se caractérise, soit par l'étude théorique de l'isotherme d'adsorption, soit par celle de la cinétique d'adsorption (à pression et à température données).

Les courbes  $\log m_{ads} = f(\log P_{O_2})$  sont des droites (fig. 50), la loi de FREUNDLICH :  $m_{ads} = k P_{O_2}^{1/n}$  est vérifiée donc il est possible de considérer que la chaleur d'adsorption varie d'une manière logarithmique avec le recouvrement de la surface de  $Co_3O_4$ .

L'application de la loi de CLAUSIUS - CLAPEYRON à la droite  $\log P_{O_2} = f(1/T)$  (fig. 51) tracée à taux de recouvrement constant ( $\approx 2\%$ ) conduit à la chaleur isostérique :

$$q = - \Delta H = 18 \text{ Kcal/mole}$$

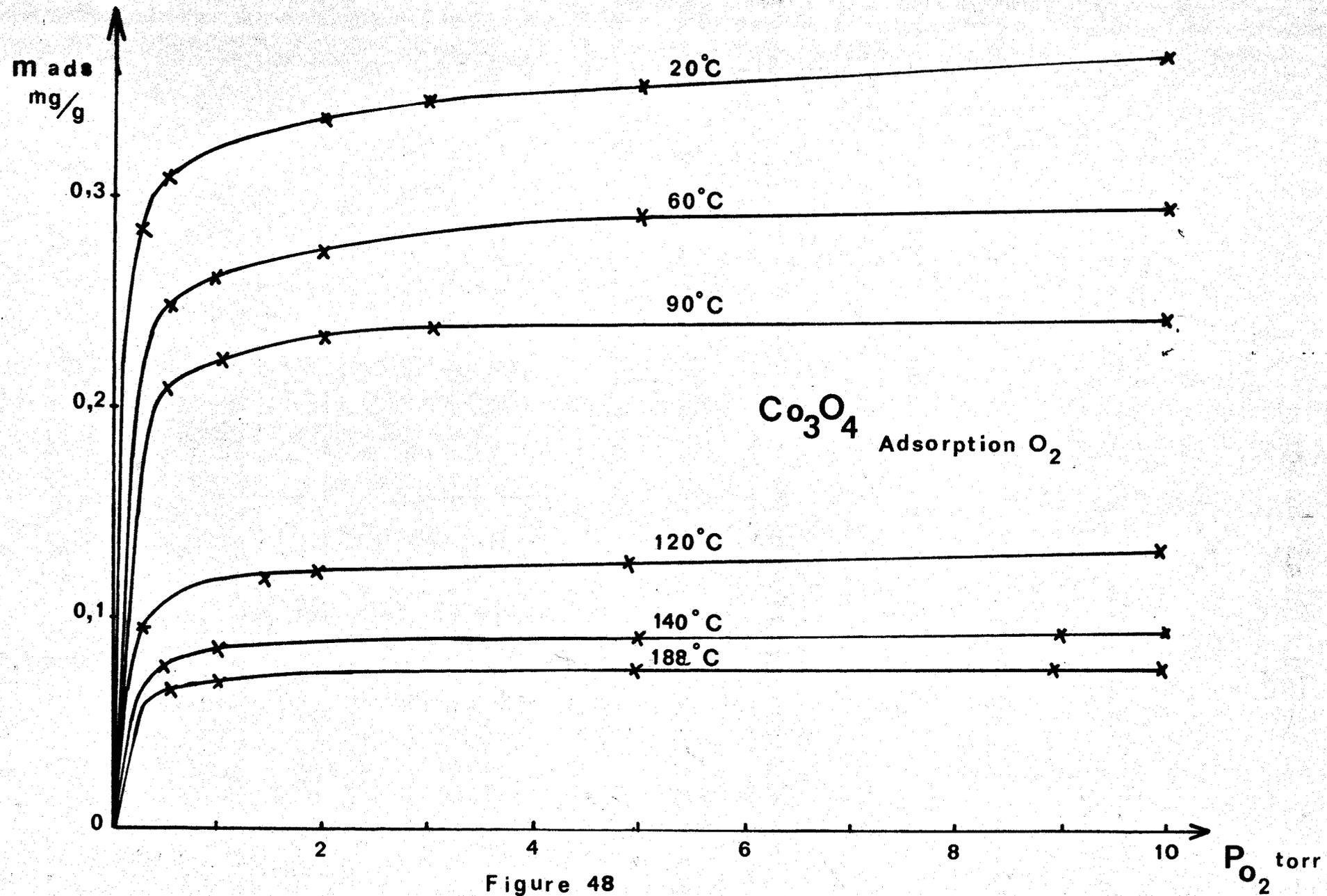
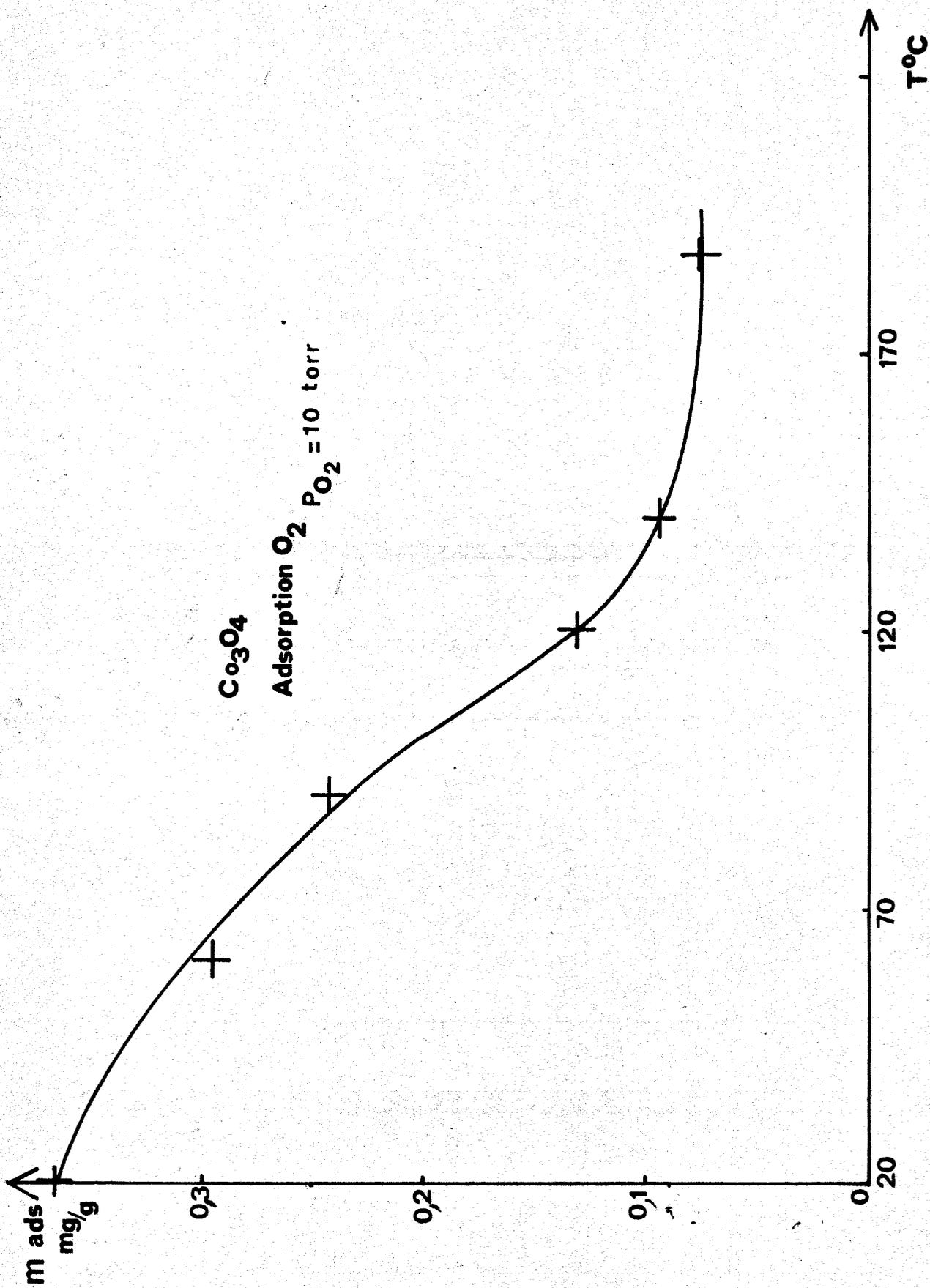


Figure 48



**Figure 49**

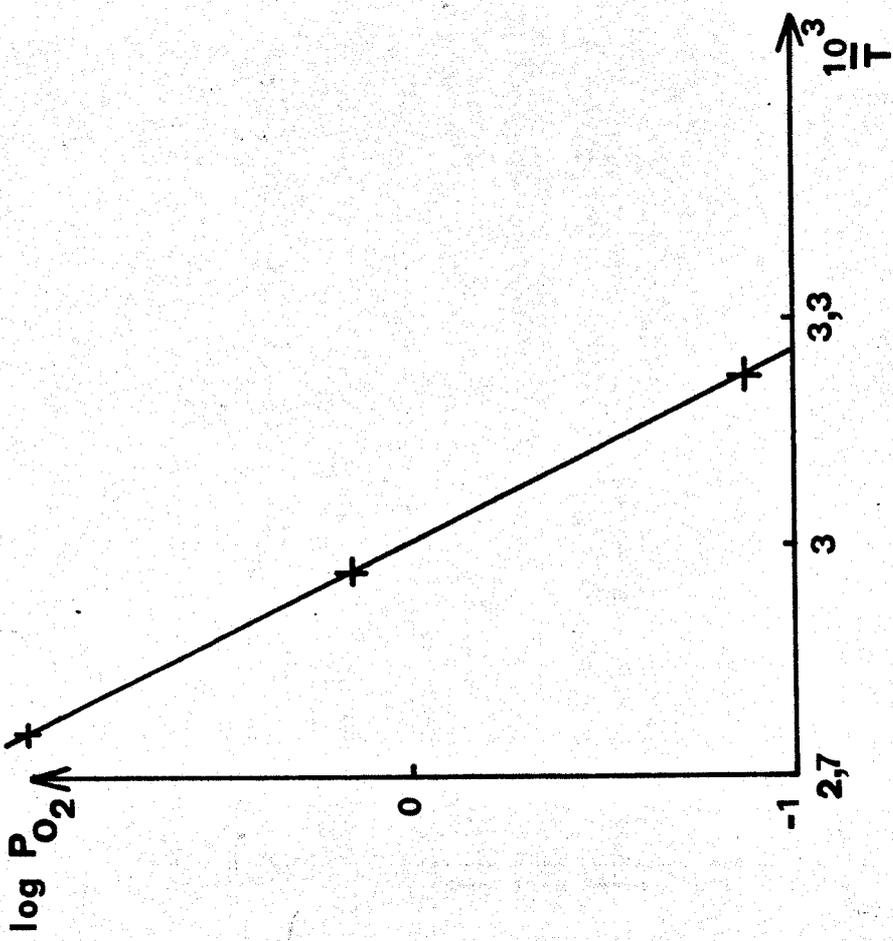


figure 51

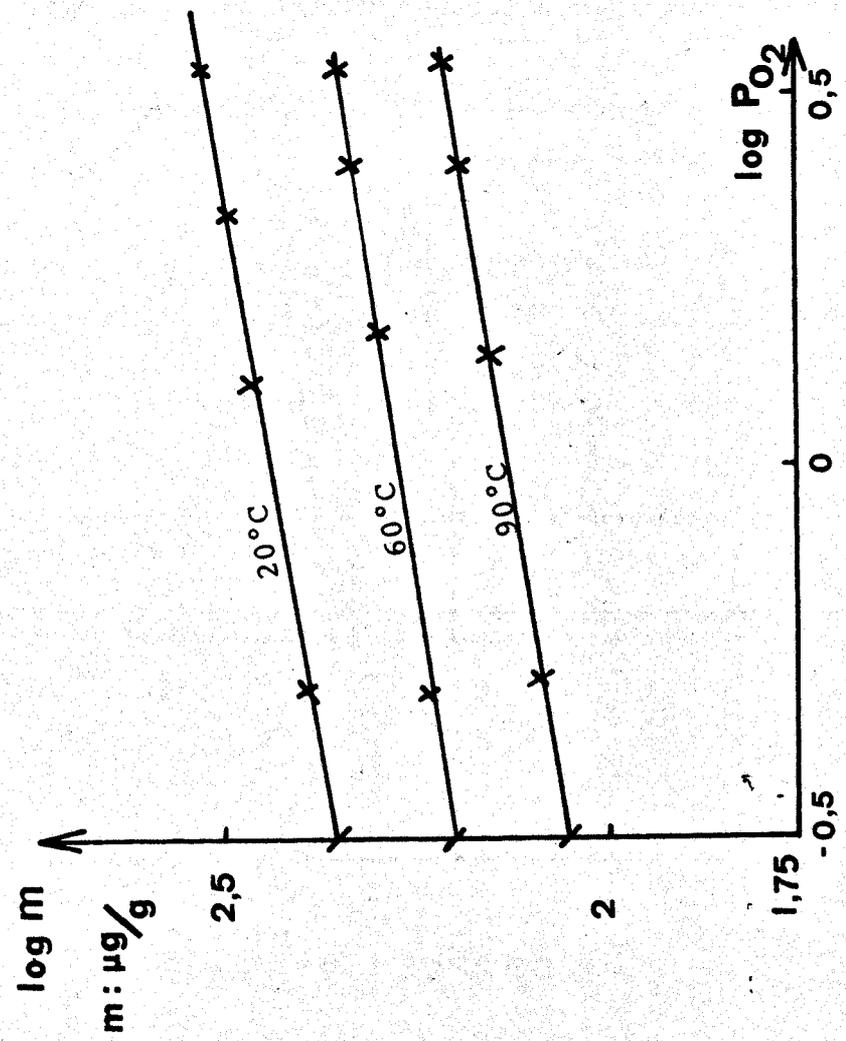


figure 50

### Etude cinétique.

La vitesse d'adsorption est lente, croît avec la température, mais par contre elle est peu influencée par pression (fig. 52).

L'obtention de transformées linéaires du type  $\log m_{\text{ads}} = f(\log t)_{T,P}$  (fig. 53) implique une adsorption activée sur une surface non uniforme. De plus, cette adsorption est caractérisée par une forme exponentielle de la fonction de distribution de l'énergie (65).

### - conductivité électrique

Les variations relatives de conductivité  $\delta\sigma/\sigma_0$  sont portées en fonction de la pression d'oxygène pour des températures constantes et comprises entre 116°C et 244°C (fig. 54), donc inférieures à la température de TAMMAN estimée à 350°C, ce qui à priori limite les phénomènes à la surface de l'oxyde.

$$\delta\sigma = \sigma - \sigma_0$$

$\sigma$  : conductivité mesurée sous une pression donnée

$\sigma_0$  : conductivité mesurée sous vide secondaire :  $10^{-5}$  torr à la même température.

Le rapport  $\delta\sigma/\sigma_0$  est strictement positif, en accord avec le caractère semi conducteur p de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

L'isobare ( $P_{\text{O}_2} = 1$  torr) est similaire à celle obtenue par gravimétrie, sa forme est caractéristique d'un processus de chimisorption (fig. 55).

### Interprétation des courbes.

Les isothermes obéissent à la loi de FREUNDLICH (fig. 56), une relation linéaire existant entre  $\log \delta\sigma/\sigma_0$  et  $\log P_{\text{O}_2}$ .

La variation de conductivité d'un semi conducteur en fonction de la pression d'oxygène est de la forme :

$$\sigma = \sigma_0 P_{\text{O}_2}^\alpha$$

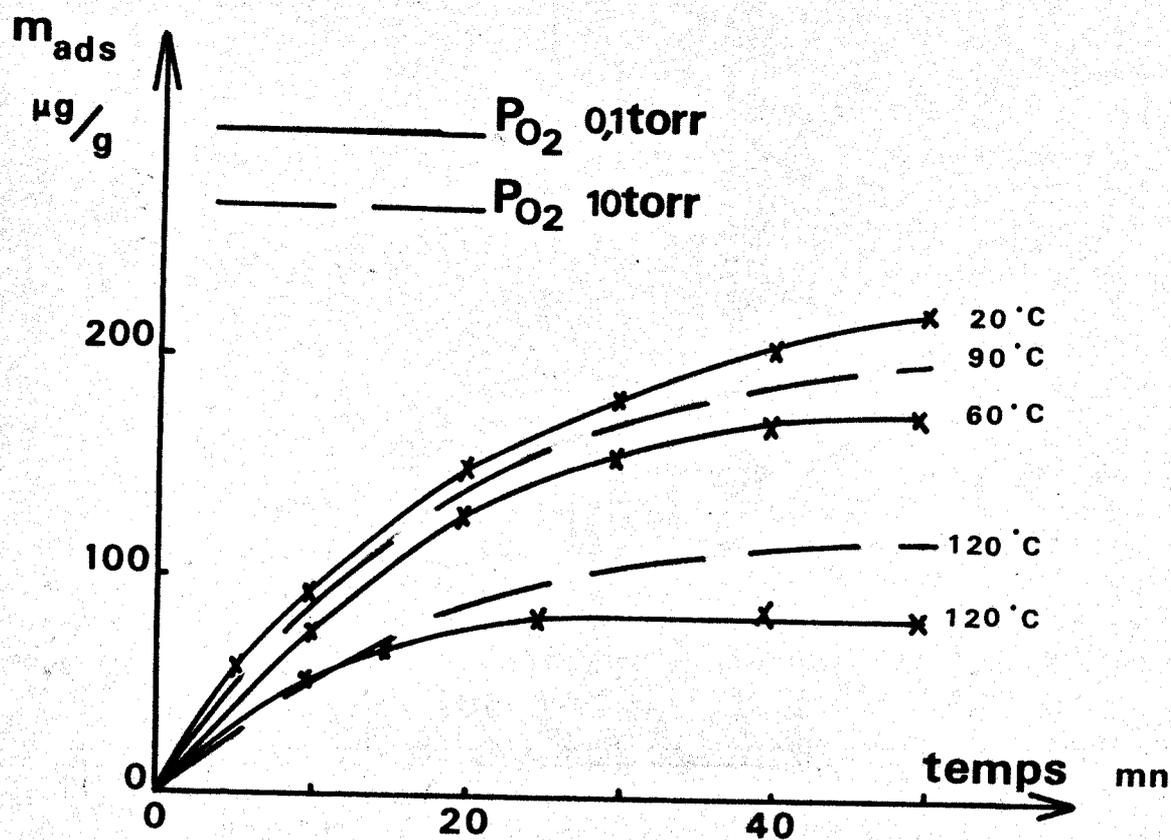


Figure 52

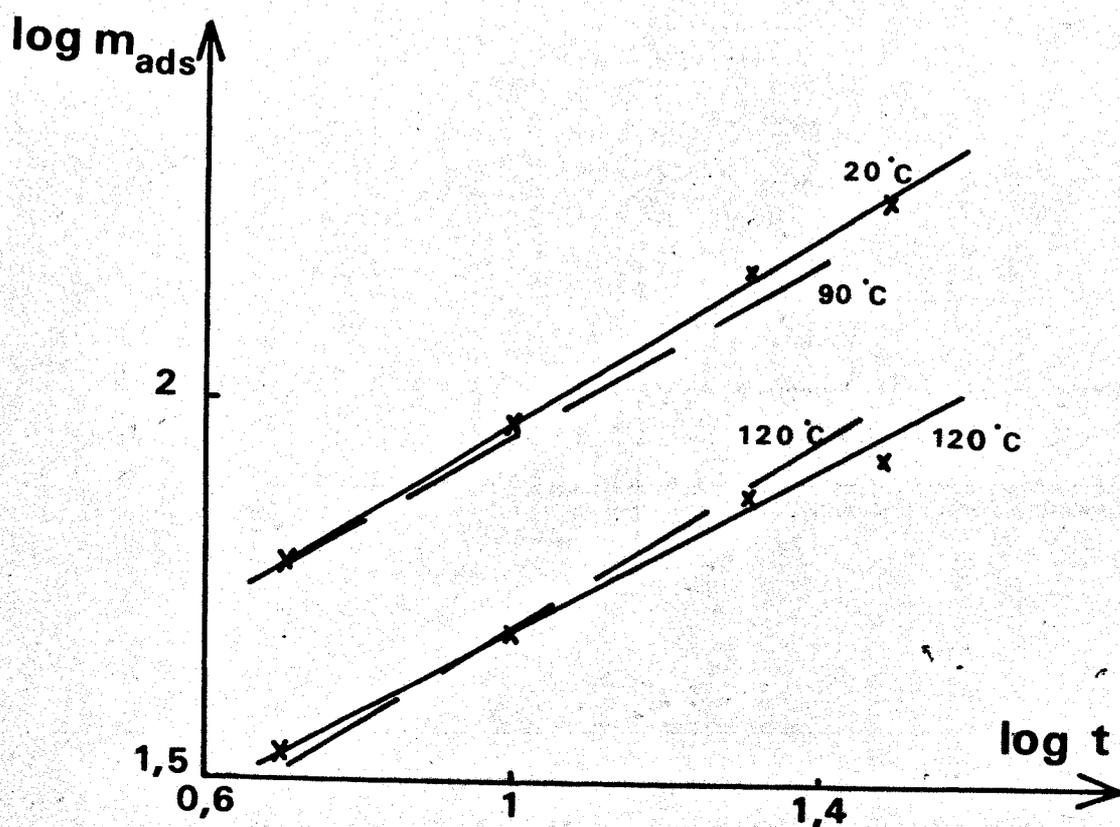


Figure 53

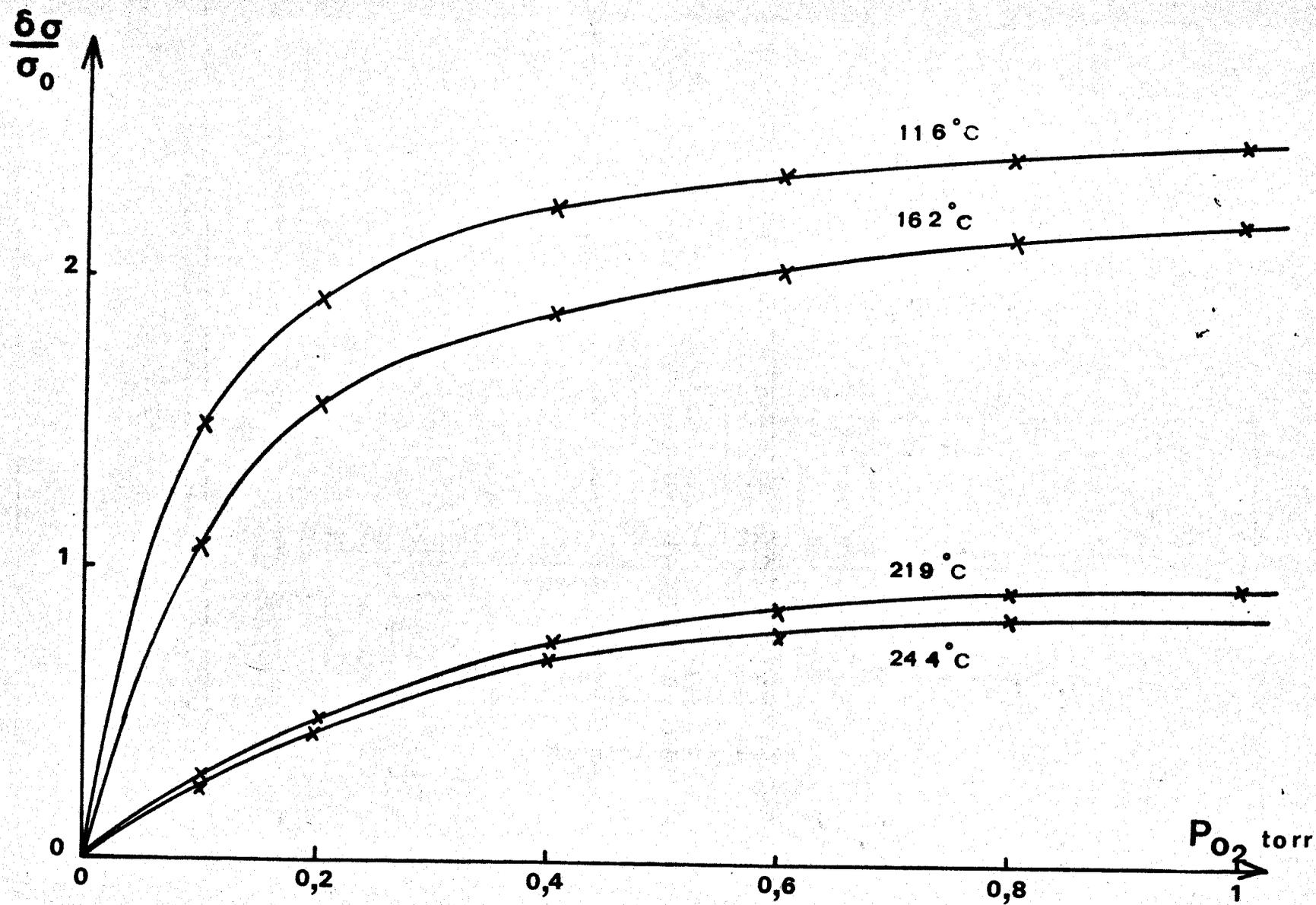


figure 54

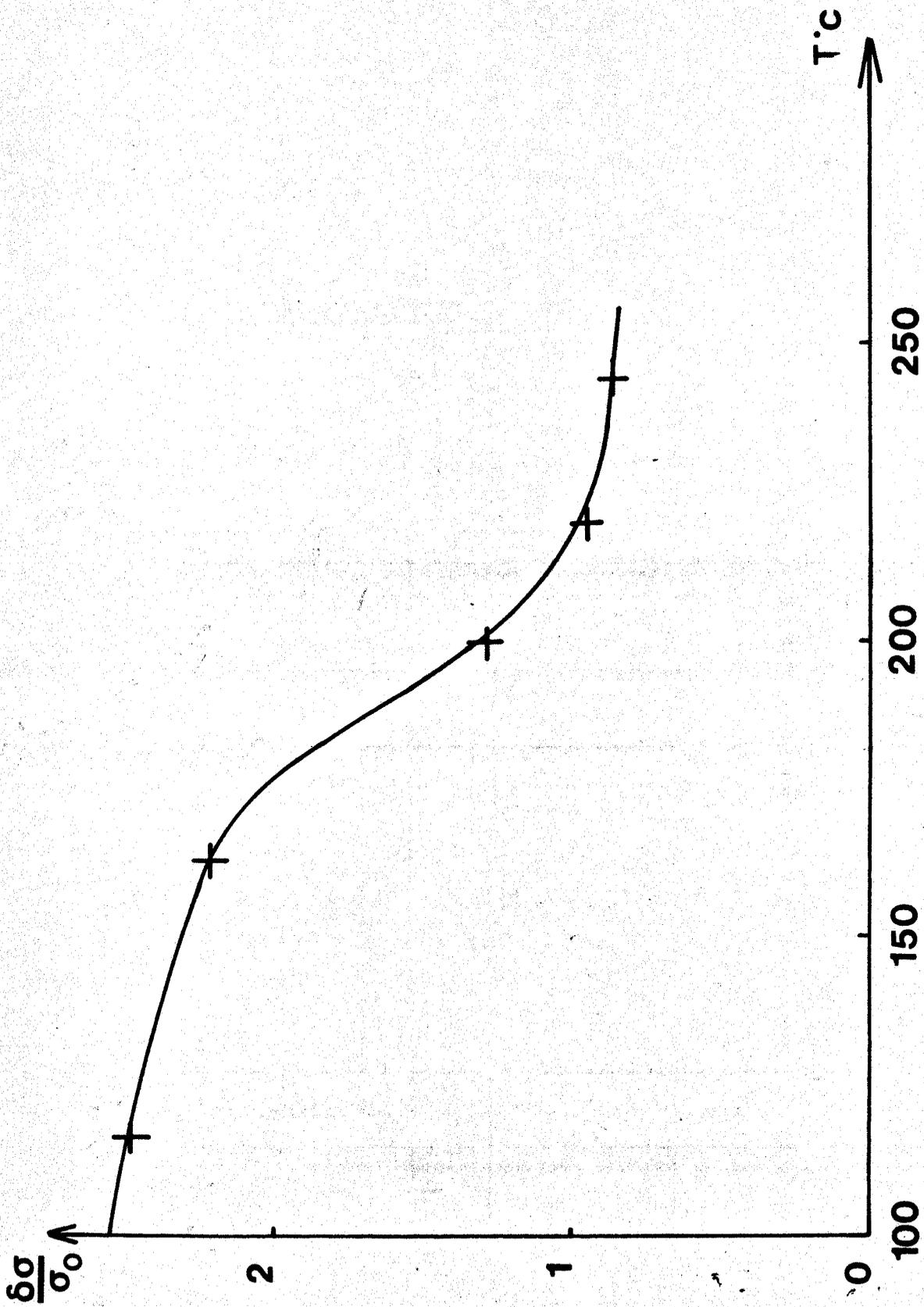
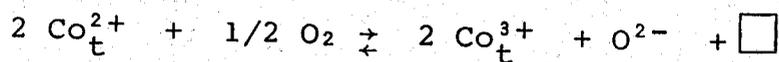


figure 55

La valeur de  $\alpha$  déterminée à partir des courbes  $\log \sigma = f(\log P_{O_2})$  est de 0,18 (fig. 57). L'oxydation du cobalt II en position tétraédrique peut être schématisée par l'équation :



$$K = \frac{|Co_t^{3+}|^2 |O^{2-}| |\square|}{|Co_t^{2+}|^2 O_2^{1/2}}$$

avec :  $Co_t^{2+}$  ion cobalt II en site tétraédrique

$Co_t^{3+}$  ion cobalt III en site tétraédrique

$\square$  lacune cationique

si :  $|Co_t^{2+}| = Cte$

$|O^{2-}| = Cte$

A chaque lacune correspondent deux ions  $Co_t^{3+}$

d'où :  $K' = \frac{|Co_t^{3+}|^3}{O_2^{1/2}}$

La conductivité étant proportionnelle à la concentration en  $Co^{3+}$  en site tétraédrique  $\sigma = k P_{O_2}^{1/6}$ .

Cette valeur de  $\alpha$  est en accord avec celle déterminée expérimentalement.

En résumé, les isothermes et les mesures cinétiques mettent en évidence le caractère hétérogène de la surface de l'échantillon  $Co_3O_4$  qui a fait l'objet de l'étude. L'oxygène semble chimisorbé sous la forme  $O^{2-}$ .

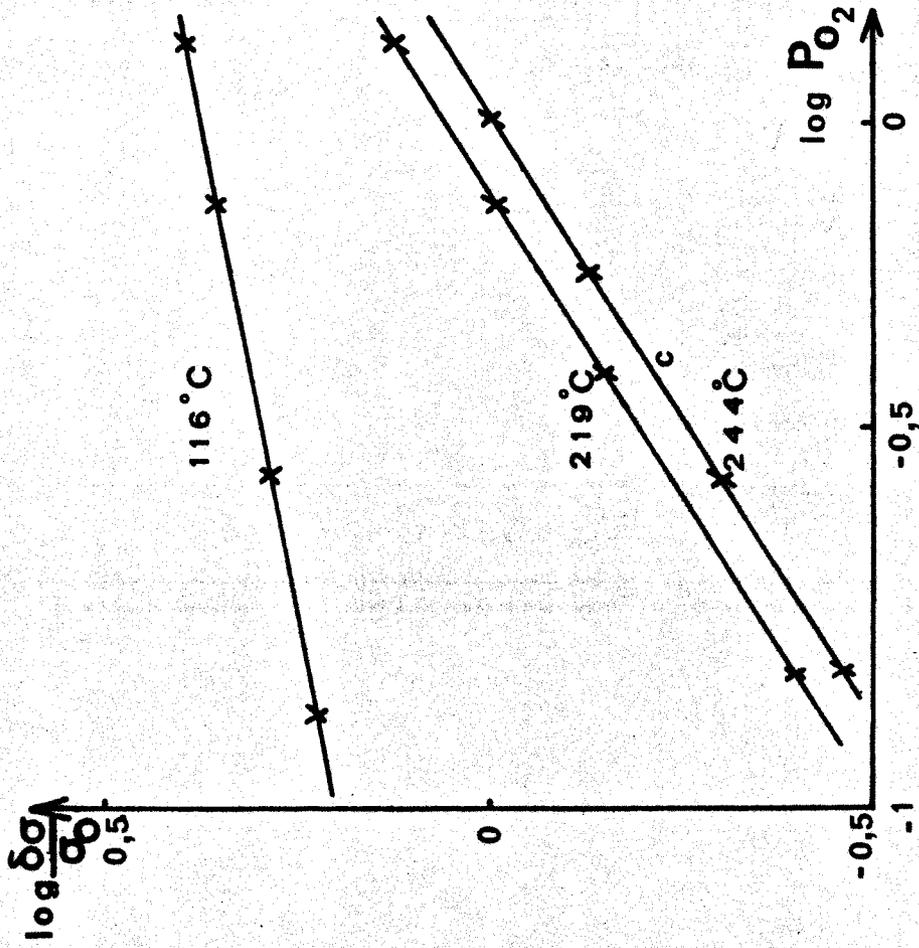


figure 56

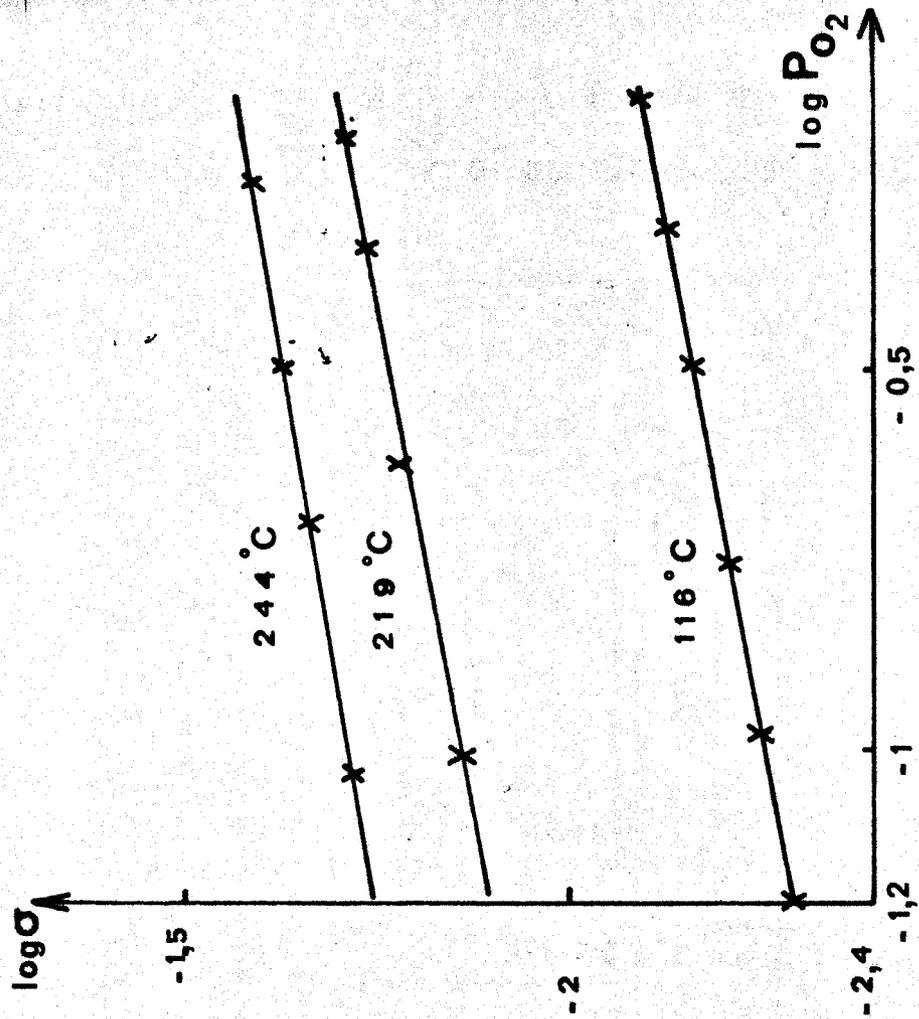


figure 57

81

- adsorption de l'éthylène

- microthermogravimétrie

La figure 58 rassemble les isothermes tracées dans les domaines de température 20°C - 104°C et de pression 0 - 10 torr. L'éthylène est adsorbé à la surface de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  entre 20°C et 70°C, aux températures plus élevées (92°C à 104°C) l'oxyde est réduit pour des pressions d'éthylène supérieures à 0,3 torr.

Les isobares ( $P_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0,5$  torr et 10 torr) présentent une cassure à 70°C ce qui confirme l'existence des deux domaines définis précédemment (fig. 59).

Interprétation des courbes.

L'équation de FREUNDLICH est vérifiée aux températures de 20°C et 48°C (fig. 60) donc la chaleur d'adsorption varie de manière logarithmique avec le taux de recouvrement de la surface.

Etude cinétique.

La vitesse d'adsorption croît lentement avec la température (fig. 61).

Les transformées linéaires obtenues  $\log m_{\text{ads}} = f(\log t)$  sont caractéristiques d'une distribution exponentielle de l'énergie d'activation de chimisorption (fig. 62).

- conductivité électrique

La conductivité de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  diminue lors de l'admission d'éthylène, ce qui confirme le caractère semi conducteur p de l'échantillon étudié.

Le rapport  $\delta\sigma/\sigma_0$  est strictement négatif, quelles que soient la température ( $20^\circ\text{C} < T < 250^\circ\text{C}$ ) et la pression, et tend vers la valeur - 1 pour  $P_{\text{C}_2\text{H}_4} = 1$  torr. Par conséquent, la concentration des ions  $\text{Co}^{3+}$  en site tétraédrique tend vers zéro pour de très faibles valeurs de la pression d'éthylène. La formation d'une phase sous stoechiométrique en oxygène, de structure spinelle à lacune anionique, n'est pas envisageable car la conductivité ne passe pas du type p à n.

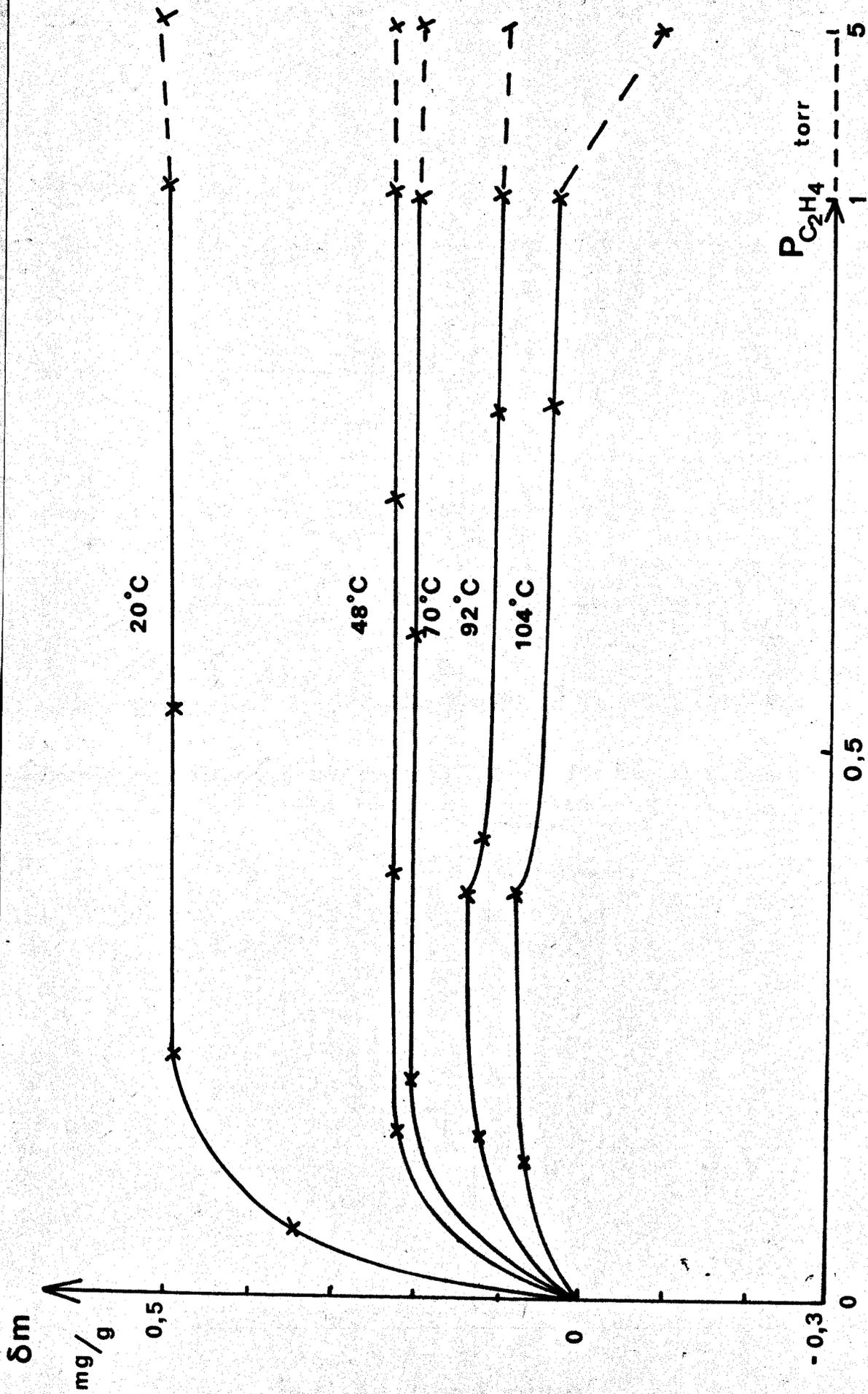


figure 58

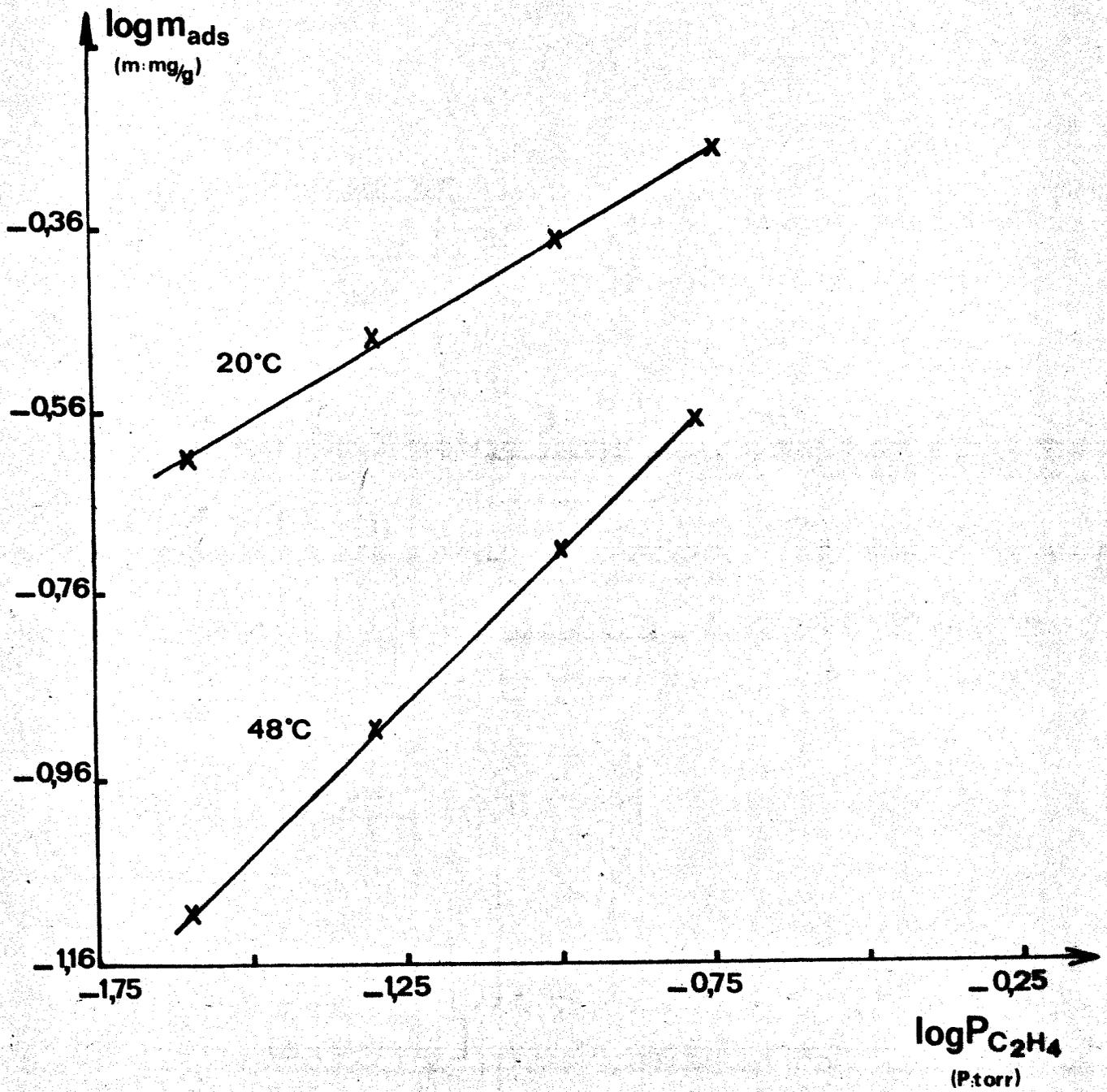


Figure 60

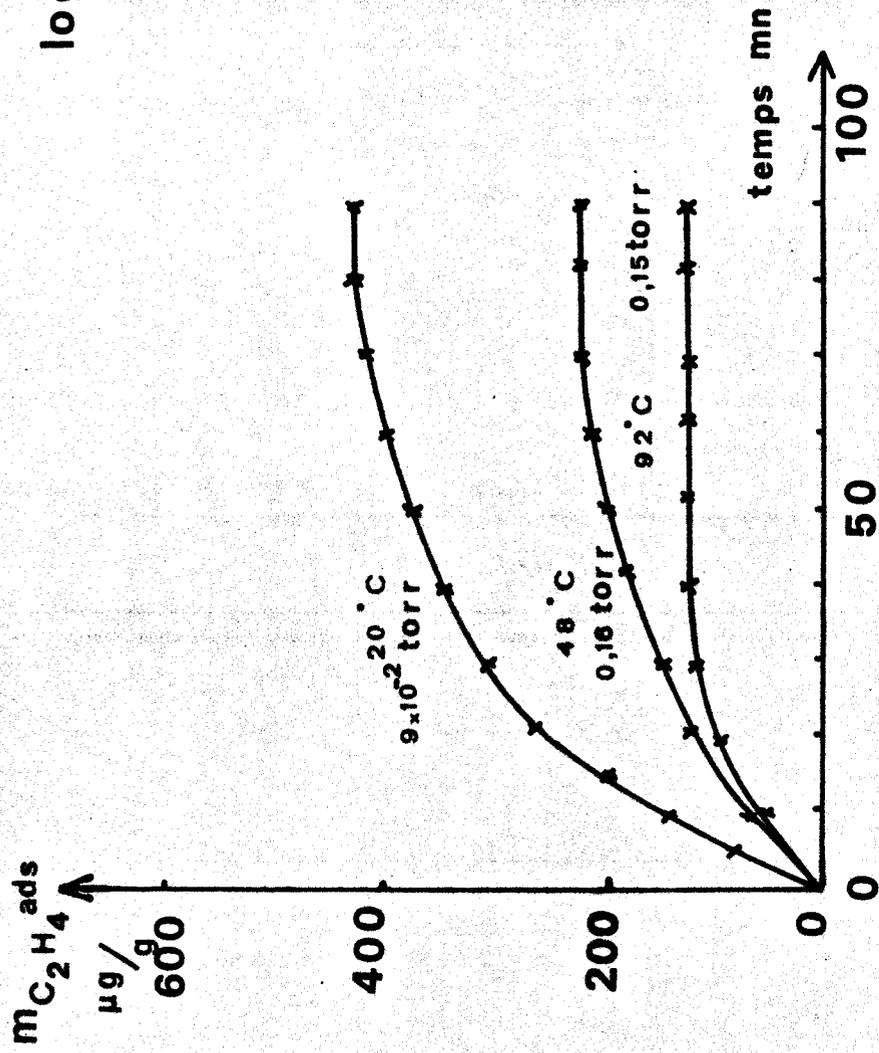


figure 61

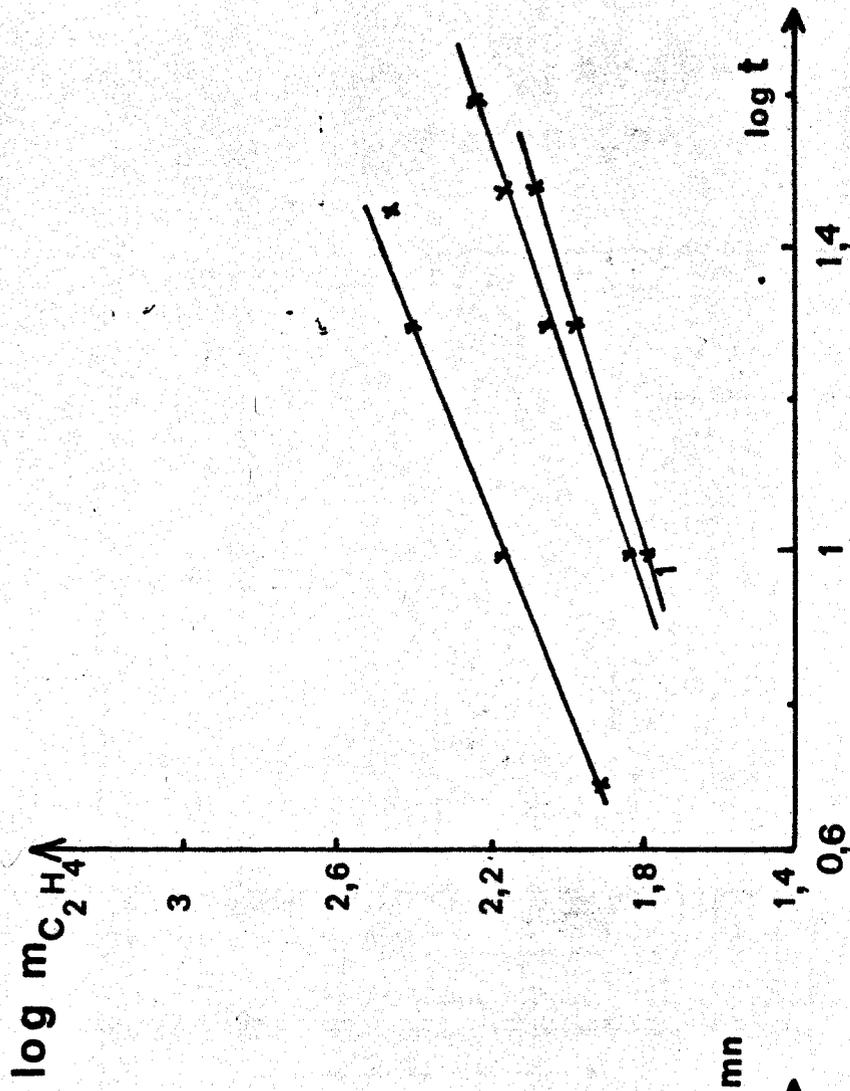


figure 62

Conclusion

La réduction du solide par l'éthylène implique donc deux étapes, la réduction des ions  $Co_t^{3+}$  en ions  $Co_t^{2+}$ , la réduction des ions  $Co^{3+}$  en site octaédrique avec formation de la phase  $CoO$  en surface.

II.2 - Adsorption de l'oxygène et de l'éthylène sur  $Ni_{0,8}Co_{2,2}O_4$

Des tests systématiques nous ont permis de définir les conditions optimales de dégazage : température de  $150^{\circ}C$ , durée de 8 heures et pression de  $10^{-5}$  torr.

L'étude est réalisée uniquement par microthermogravimétrie car la conductivité des spinelles mixtes est élevée et sa variation lors de l'adsorption est toujours négligeable.

- adsorption d'oxygène

Les courbes de la figure 63, tracées dans l'intervalle de température  $20^{\circ}C - 118^{\circ}C$ , mettent en évidence deux types d'isothermes.

De  $20$  à  $60^{\circ}C$ , la saturation est atteinte pour une pression de 1 torr. Par contre, aux températures supérieures, la masse adsorbée croît en fonction de la pression d'oxygène dans l'intervalle  $0 - 10$  torr.

L'isobare (fig. 64)  $P_{O_2} = 1$  torr fait apparaître deux domaines, l'un correspondant à la zone de faux équilibre  $T < 65^{\circ}C$ , l'autre de chimisorption.

Interprétation des courbes.

Dans le domaine de chimisorption, les isothermes sont du type FREUNDLICH, elles admettent les transformées linéaires  $\log m_{ads} = K + \frac{1}{n} \log P_{O_2}$  (fig. 65). La surface de l'oxyde étudié est donc hétérogène, la chaleur d'adsorption varie de manière logarithmique en fonction du taux de recouvrement.

$\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{2.2}\text{O}_4$  adsorption  $\text{O}_2$

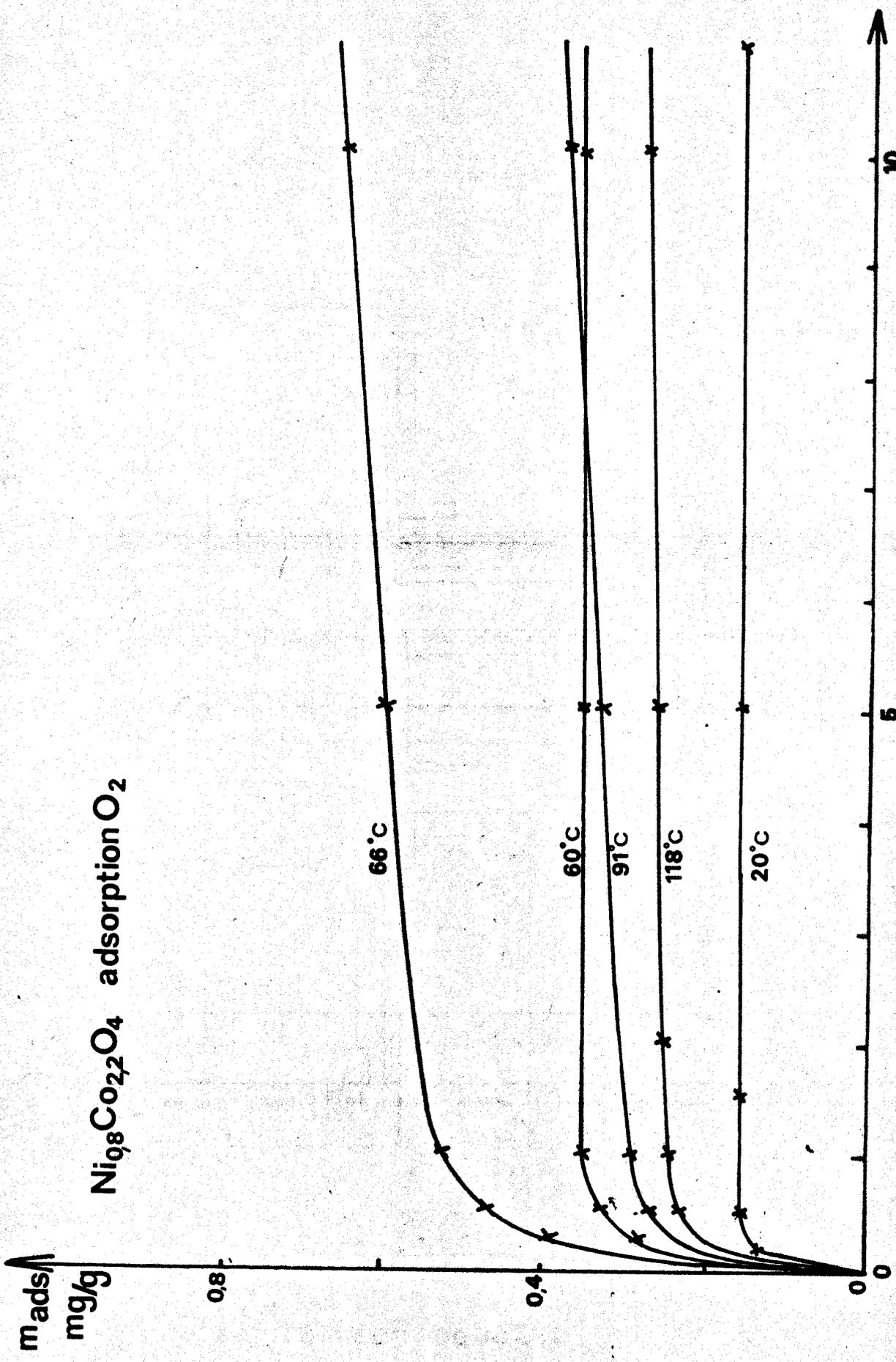


Figure 63

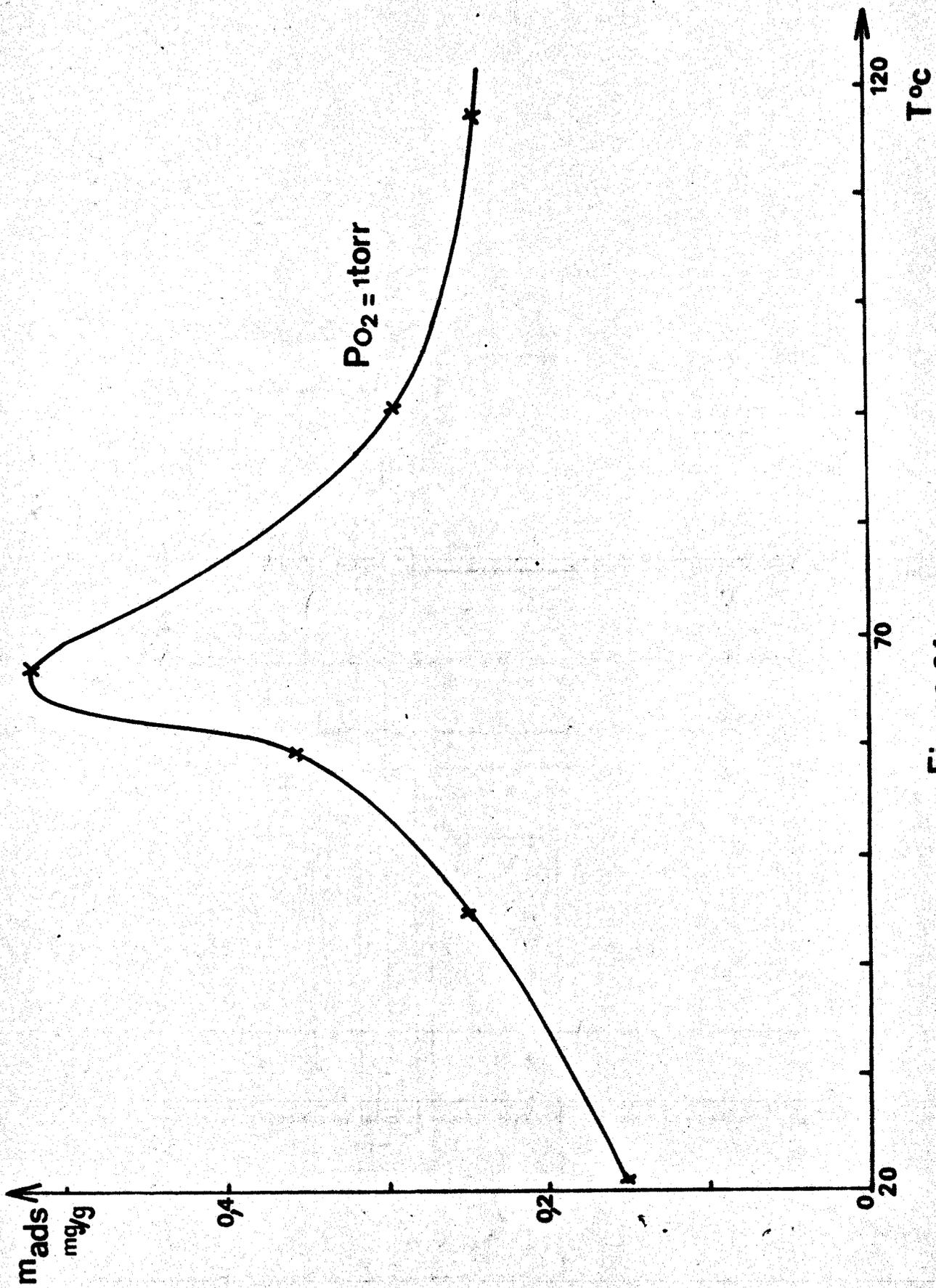


Figure 64

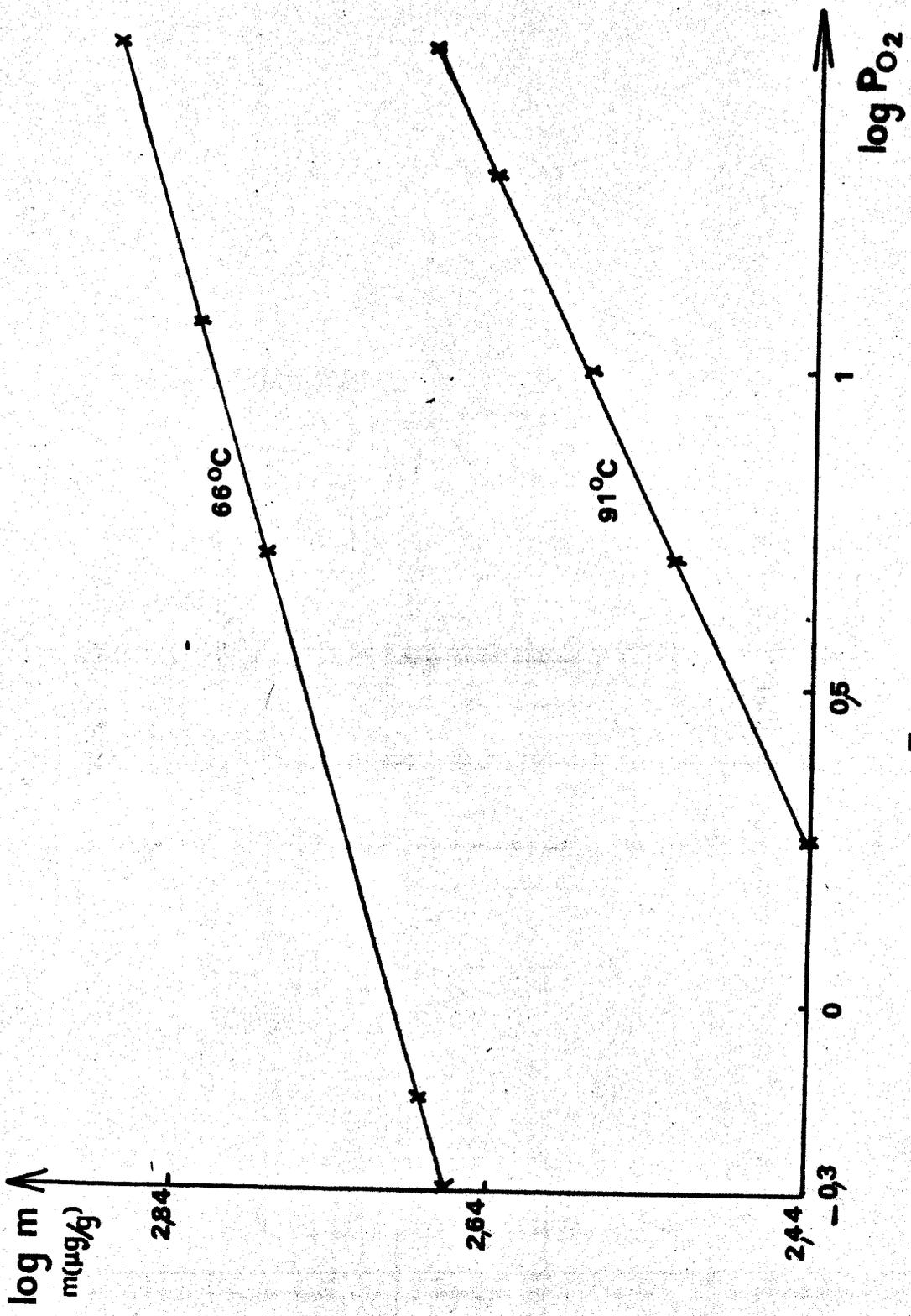


Figure 65

### Etude cinétique.

Le phénomène d'adsorption est encore plus lent que celui rencontré lors de l'étude de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (fig. 66). Les transformées linéaires  $\log m = f(\log \text{ temps})$  impliquent une distribution exponentielle de l'énergie d'activation de chimisorption (fig. 67).

#### - adsorption d'éthylène

La réduction du spinelle apparaît sur les isothermes tracées dans l'intervalle de température de  $20^\circ\text{C}$  à  $133^\circ\text{C}$ , (fig. 68). Conformément à l'étude menée sur la stabilité, cette réduction est plus facile que celle de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  :

$\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{2,2}\text{O}_4$  réduction dès  $54^\circ\text{C}$  et  $P_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0,24$  torr.

$\text{Co}_3\text{O}_4$  réduction dès  $92^\circ\text{C}$  et  $P_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0,35$  torr.

L'isobare (fig. 69),  $P_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0,1$  torr, fait apparaître trois zones :

- la première dans l'intervalle de température  $20^\circ\text{C} - 54^\circ\text{C}$  est caractéristique du domaine de "faux équilibre".
- la seconde de  $54^\circ\text{C}$  à  $100^\circ\text{C}$  concerne la chimisorption
- la troisième, aux températures supérieures à  $100^\circ\text{C}$ , correspond à la réduction du spinelle.

Le nombre restreint de points expérimentaux dans le domaine des très basses pressions, ne permet pas de caractériser l'aspect énergétique de la surface à l'aide de l'étude des isothermes de chimisorption.

### Etude cinétique.

Les courbes (fig. 70) relatives aux basses températures ( $54$  et  $73^\circ\text{C}$ ) admettent des transformées linéaires bilogarithmiques (fig. 71) ce qui implique une distribution exponentielle de l'énergie d'activation de chimisorption. Pour des températures supérieures ( $133^\circ\text{C}$ ) la courbe est d'allure sigmoïde caractéristique de la réduction du spinelle (66).

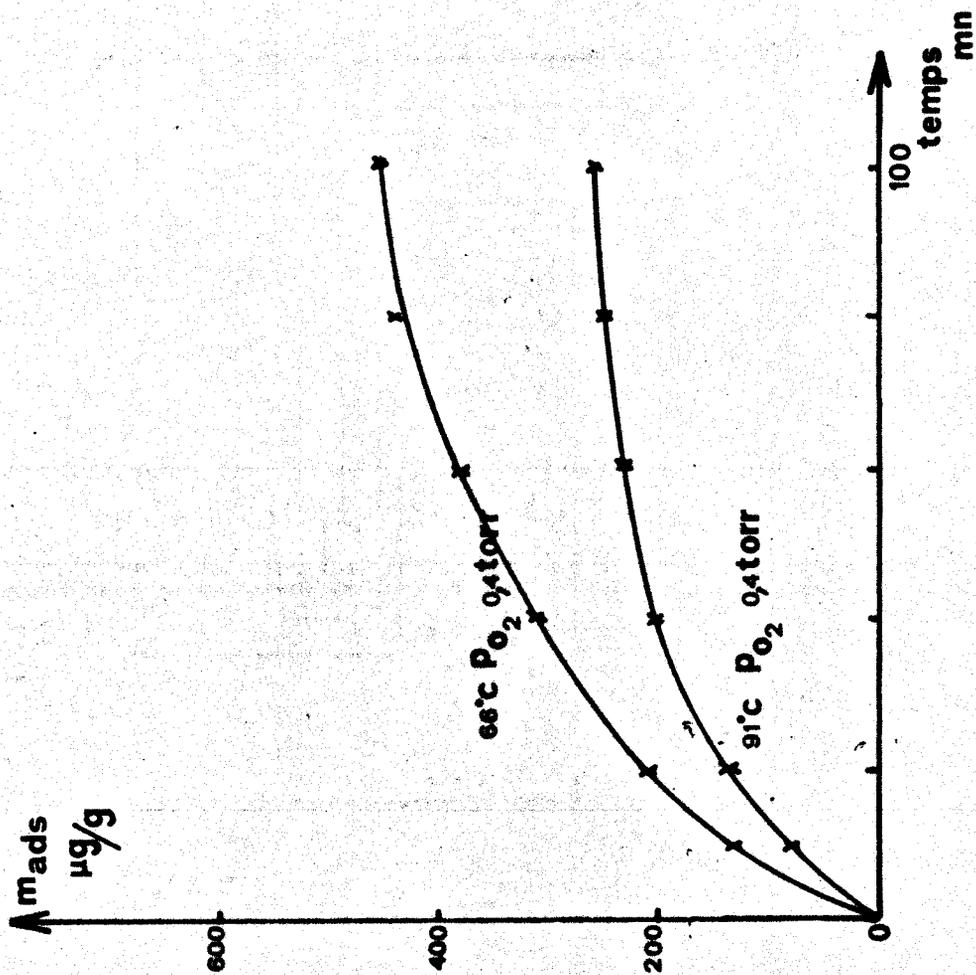


Figure 66

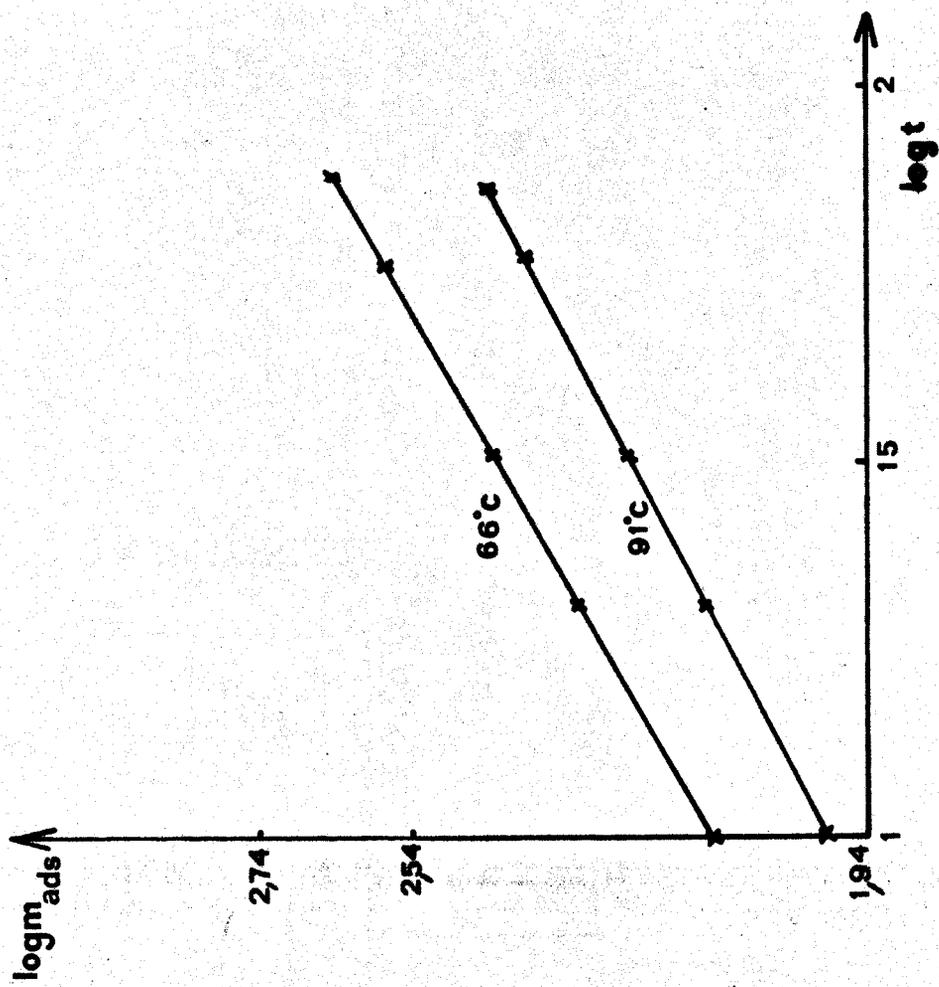


Figure 67

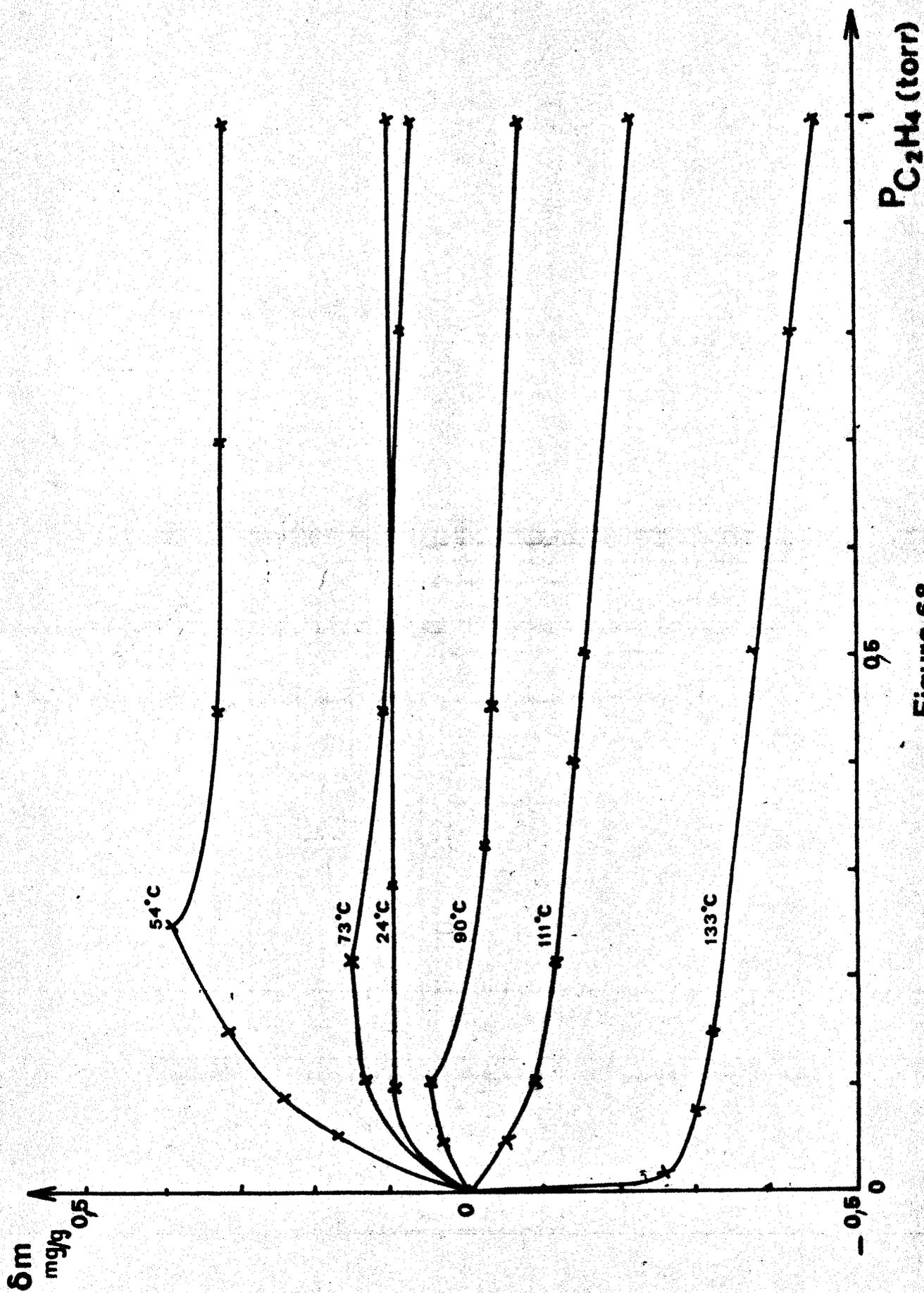


Figure 68

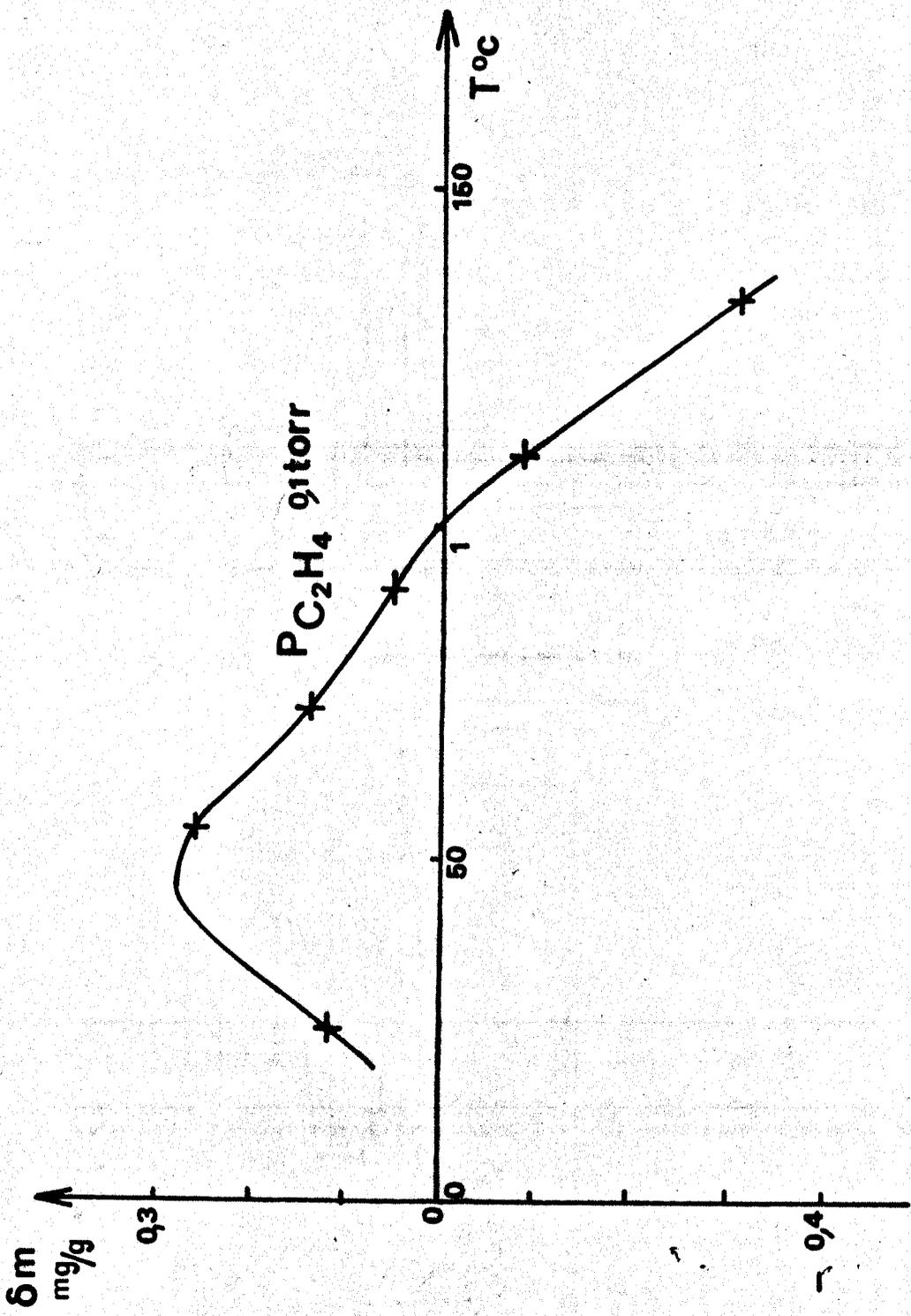


Figure 69

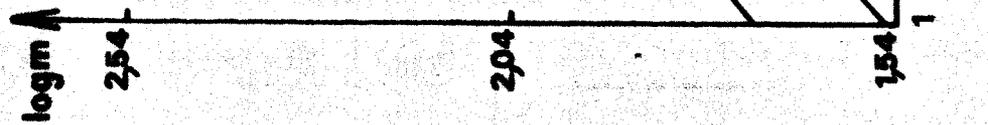


Figure 70

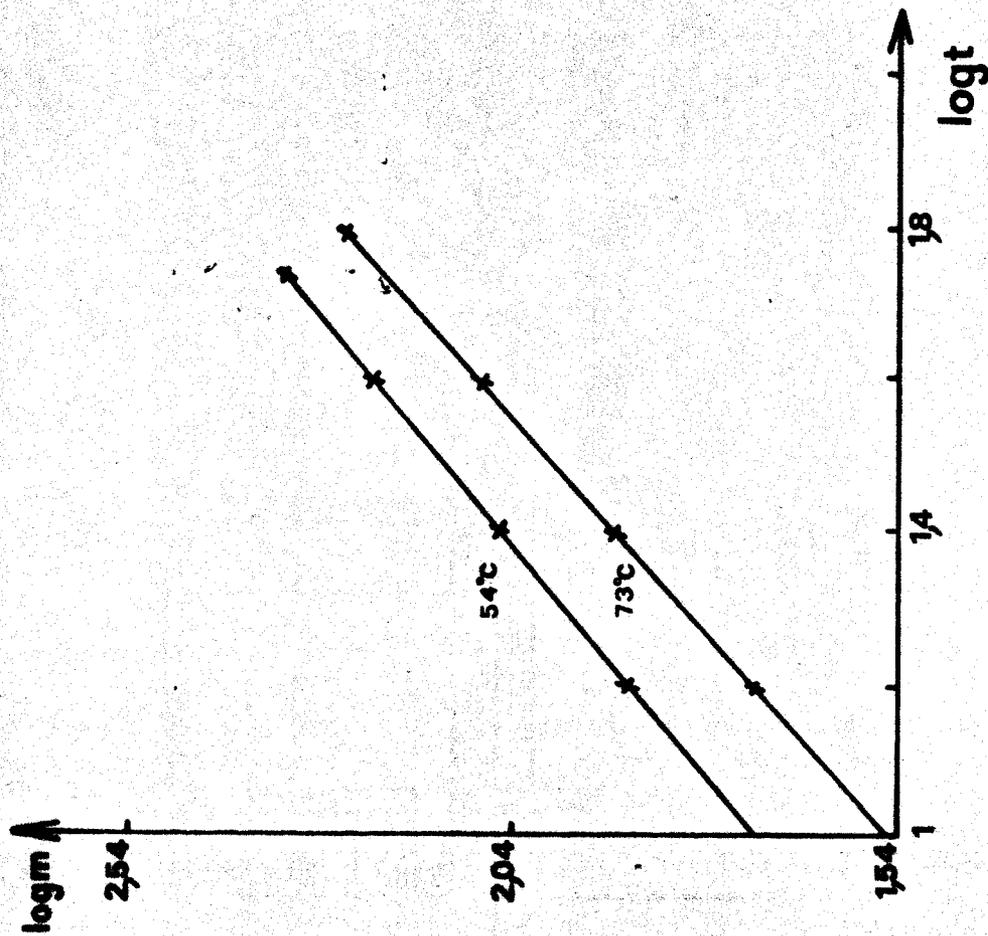


Figure 71

### III - DISCUSSION ET CONCLUSIONS

Cette partie du travail concerne l'étude des interactions entre les réactifs et les spinelles  $Co_3O_4$  et  $Ni_{0,8}Co_{2,2}O_4$ .

L'adsorption d'oxygène est de nature chimique avec toutefois, aux températures inférieures à 65°C, l'existence d'un domaine de faux équilibre pour  $Ni_{0,8}Co_{2,2}O_4$ .

L'admission d'éthylène à la surface de chacun des deux oxydes se traduit par des phénomènes de chimisorption dans la zone basse température et au delà par une réduction de la masse catalytique.

La nature exacte des transferts électroniques et des sites oxydés et réduits ne peut cependant être déterminée. En effet les résultats obtenus avec  $Ni_{0,8}Co_{2,2}O_4$  restent globaux car les propriétés semi conductrices du spinelle ne permettent pas de préciser le sens des transferts électroniques. Néanmoins, la perte d'oxygène du solide sous l'influence de  $C_2H_4$  implique une réduction d'ions  $Co^{3+}$  répartis en sites tétraédriques et octaédriques.

Les phénomènes sont mieux définis à la surface de  $Co_3O_4$ . La formation d'un site oxydé s'accompagne d'un transfert d'électrons entre les ions  $Co^{2+}$  en site tétraédrique et l'oxygène adsorbé. Le site oxydé pouvant être symbolisé par l'entité :  $2 Co_t^{3+}, \square, O^{2-}$ .

L'adsorption d'éthylène sur l'oxyde se traduit par un transfert électronique de l'hydrocarbure vers le solide provoquant la réduction des ions  $Co_t^{3+}$  en  $Co_t^{2+}$ . Les renseignements fournis par la conductivité ne sont pas suffisants pour déterminer la nature exacte du site d'adsorption de  $C_2H_4$  et du site réduit. En particulier le rôle du  $Co^{3+}$  en site octaédrique ne peut être précisé à ce stade.

L'hypothèse de l'existence d'états oxydés et réduits avait été émise pour tenter d'expliquer les résultats obtenus lors des mesures d'activité catalytique. Les travaux développés dans ce chapitre montrent bien l'existence des états oxydés et réduits sous l'influence des réactifs.

L'établissement d'un mécanisme du type MARS et VAN KREVELEN, qui fait intervenir le catalyseur sous forme oxydée ou réduite, s'avère possible. Il devient alors indispensable de vérifier le comportement des solides, non seulement en présence du mélange réactionnel, mais aussi lorsqu'ils se présentent initialement sous l'une ou l'autre des formes présumées.

CHAPITRE V

ETUDE DU MECANISME REACTIONNEL

Les informations obtenues sur la nature des sites sont assez limitées, mais ceci ne constitue pas un obstacle majeur pour approfondir notre connaissance du mécanisme réactionnel.

Les données expérimentales nécessaires sont acquises à l'aide des techniques décrites au chapitre précédent et de la spectroscopie infra-rouge.

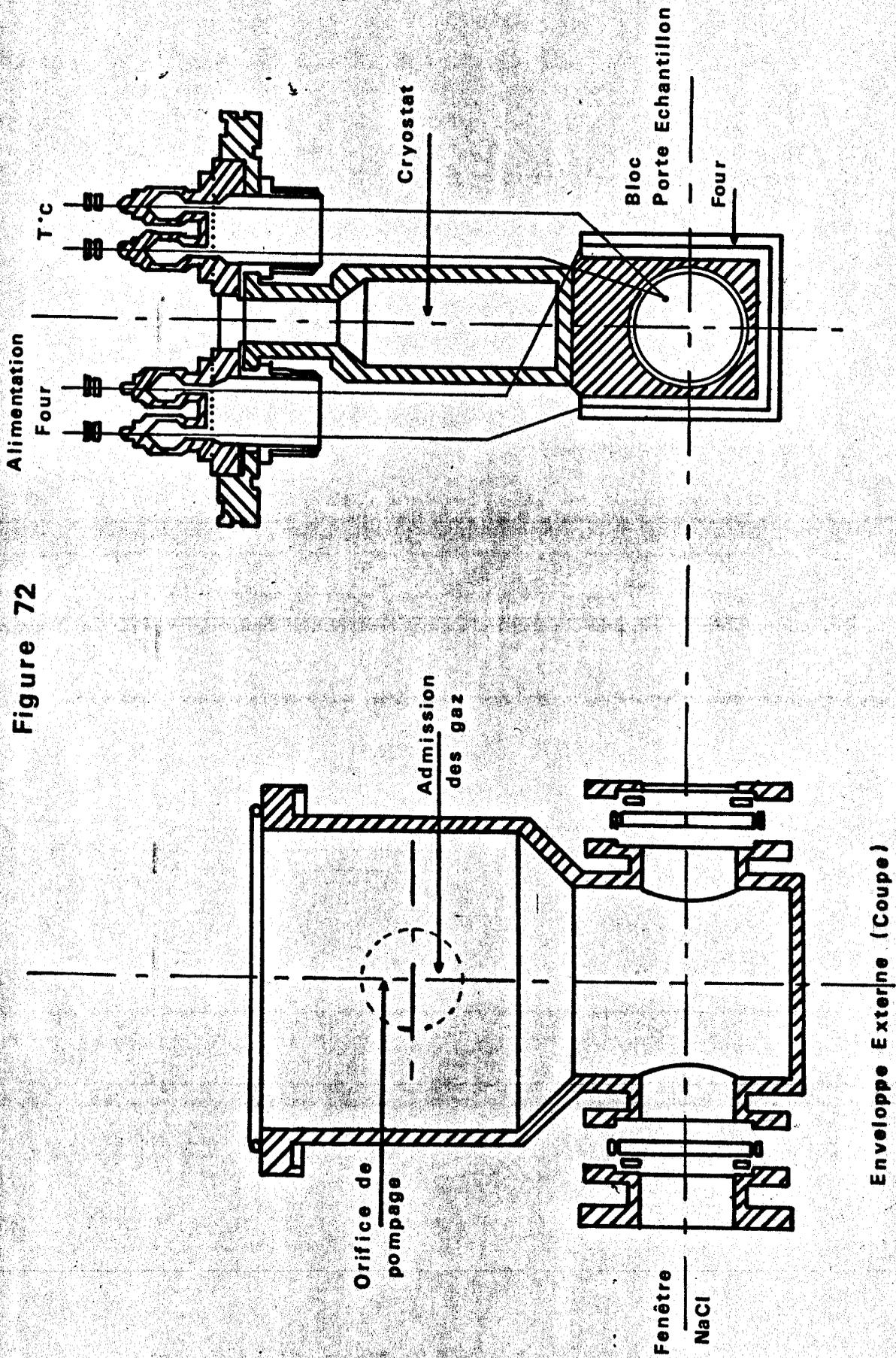
L'appareillage est constitué d'un spectrophotomètre BECKMAN I.R. 20 A X à double faisceau dont la gamme spectrale s'étend de 4000 à 300  $\text{cm}^{-1}$  et d'une cellule réalisée au laboratoire (67) (fig. 72). Cette enceinte réalisée en acier inoxydable est sans influence sur la réaction dans le domaine de travail. Elle est reliée à une installation d'ultravide et à une rampe à gaz.

Le catalyseur, mis en suspension dans l'éther, est déposé sur une pastille de NaCl qui après évaporation est introduite dans le porte échantillon. Le repérage de la température est assuré par le thermocouple fixé au niveau du solide.

Les spectres des produits étudiés subissent des modifications importantes avec la température, leur enregistrement est systématiquement effectué aux températures d'expérience et ambiante.

Nous rappelons que les travaux vont avoir pour but de préciser le mécanisme réactionnel en suivant l'évolution de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et de  $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{2,2}\text{O}_4$ .

Figure 72



CELLULE INFRAROUGE

## I - EVOLUTION DE $\text{Co}_3\text{O}_4$

### I.1 - Etat oxydé

Après adsorption préalable d'oxygène sur  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sous 10 torr à la température d'expérience et évacuation du gaz, l'éthylène est admis progressivement jusqu'à 10 torr. Les pertes de masse, enregistrées pour les températures de 87°C, 132°C, 215°C sont toujours supérieures à celles observées lors de l'action d'éthylène sur  $\text{Co}_3\text{O}_4$  "neuf" (fig. 73).

Nous avons calculé, sans tenir compte de la désorption d'oxygène lors de la mise sous vide, les variations globales de masse sur les thermogrammes réalisés lors des séquences  $\text{O}_2 - \text{Co}_3\text{O}_4$  et  $\text{C}_2\text{H}_4 - \text{Co}_3\text{O}_4$  "oxydé" (fig. 49 et 73).

Les valeurs ainsi déterminées permettent d'affirmer que :

- en deçà de 125°C, la réduction du solide oxydé résulte de la combustion de l'éthylène par les oxygènes préadsorbés.
- au delà de 125°C, la réduction du solide oxydé résulte de la combustion de l'éthylène par les oxygènes préadsorbés et les oxygènes de la surface du réseau (fig. 74).

Les mesures de variation relative de conductivité confirment l'état réduit du catalyseur, lorsqu'il est soumis après traitement sous oxygène à l'action de l'éthylène. En effet, le rapport  $\frac{\delta\sigma}{\sigma_0}$  tend vers la valeur - 0,9 à 210°C lors de l'admission d'éthylène (courbe B de la figure 75).

La formation des produits et de composés intermédiaires d'oxydation de l'hydrocarbure est observée par spectroscopie infra-rouge. L'action de l'éthylène sur le catalyseur oxydé est toutefois

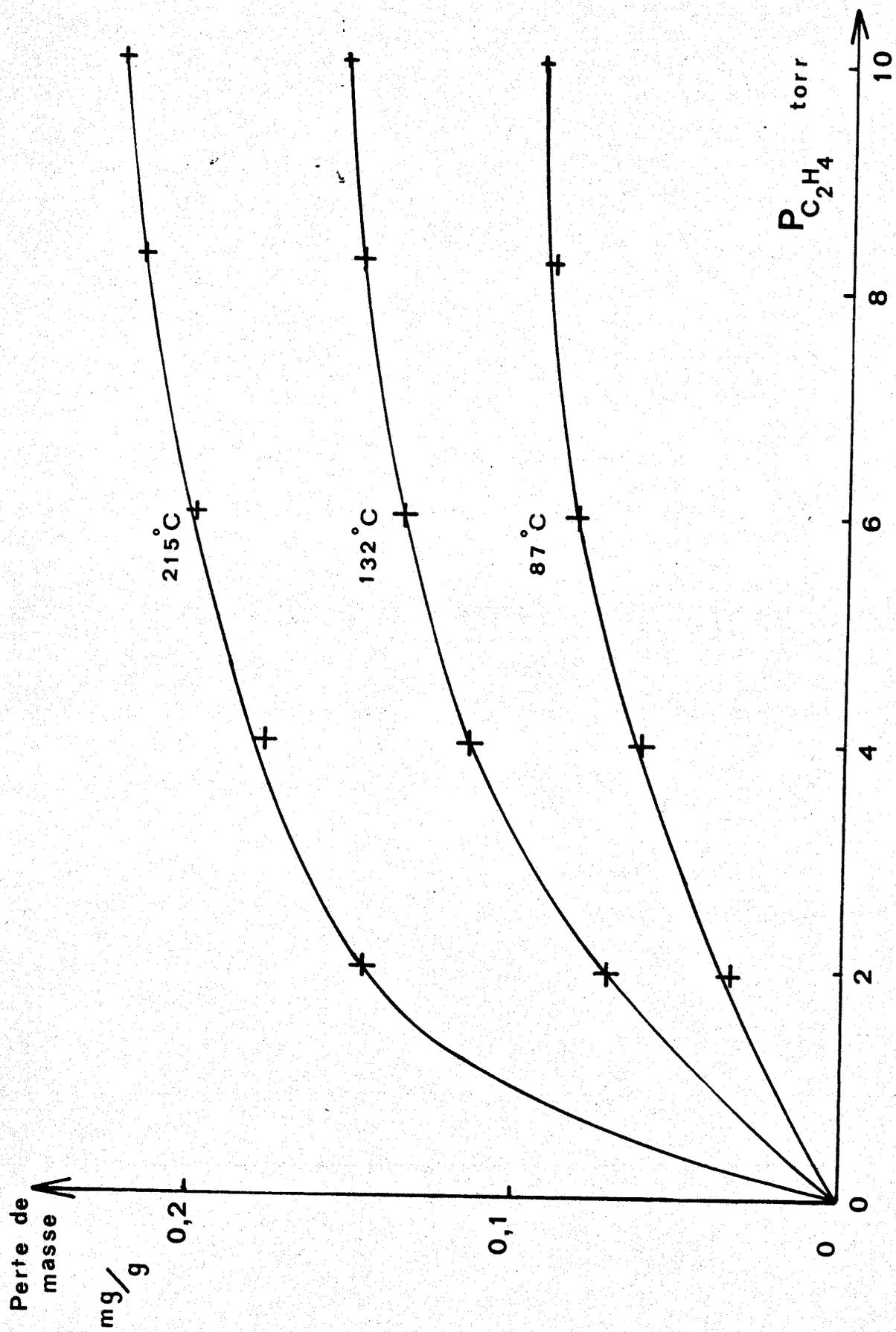


figure 73

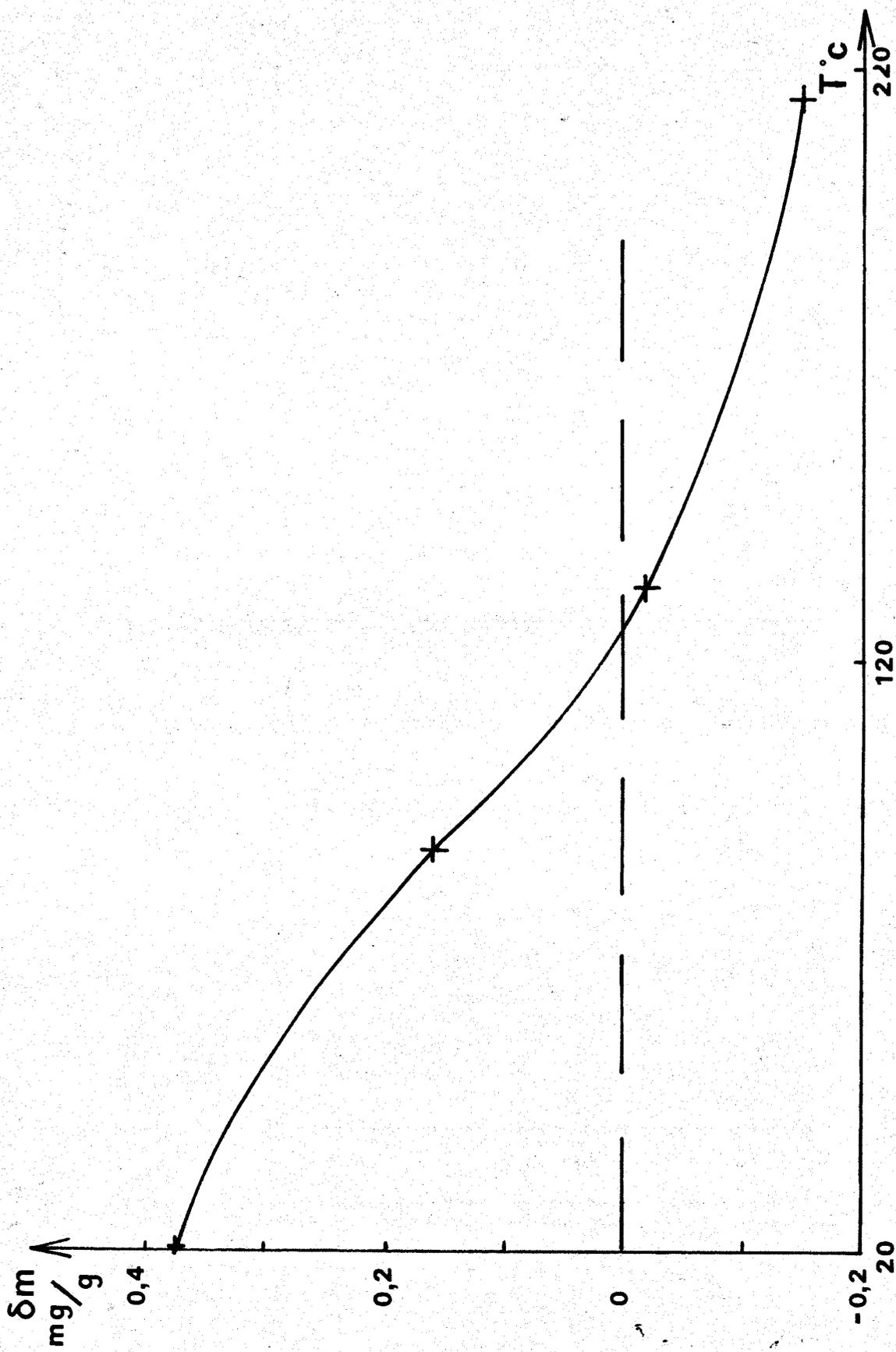


figure74

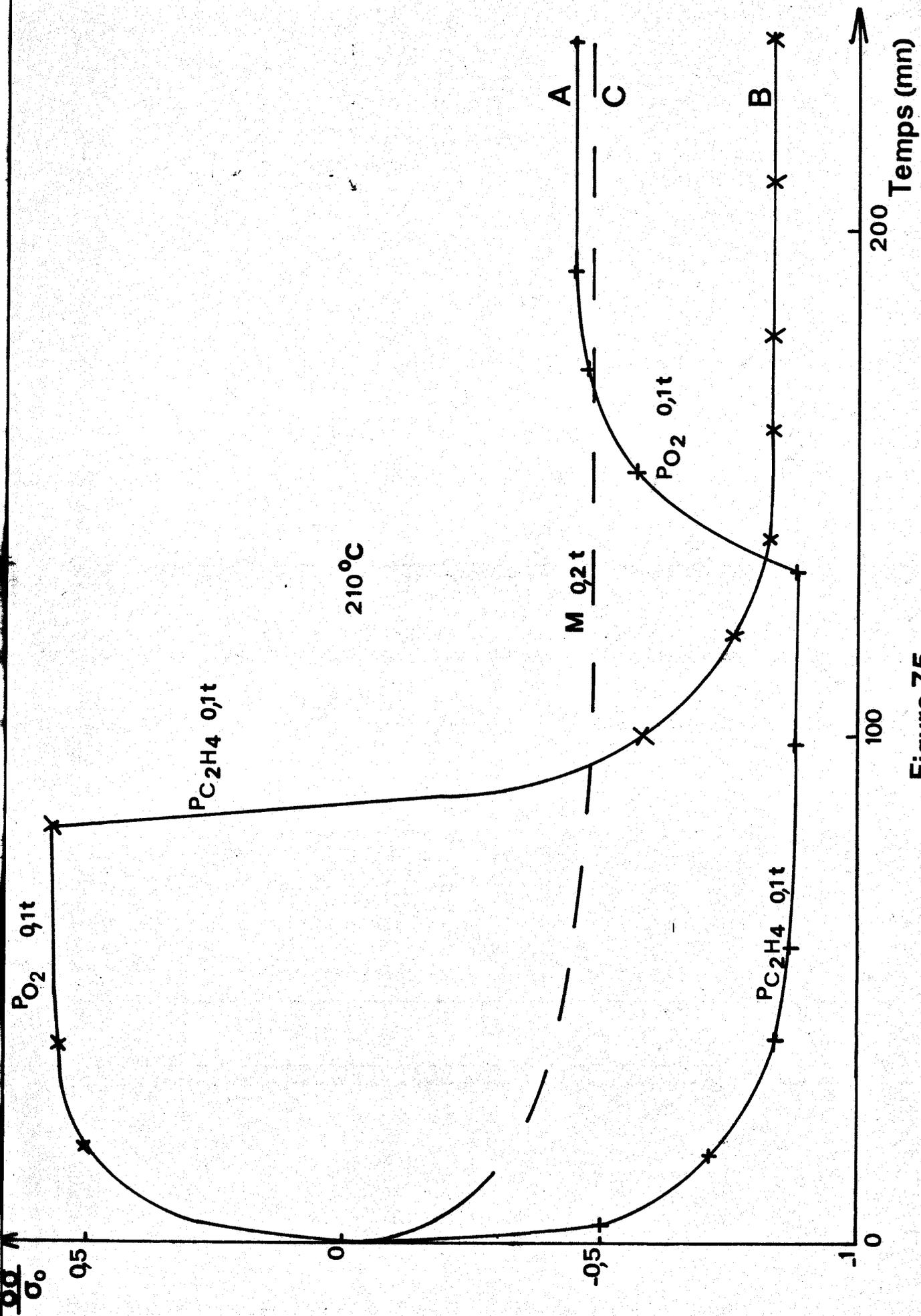


Figure 75

qualitativement identique à celle sur le catalyseur "neuf". Le composé peroxydé - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - O - O, mis en évidence par GEREI (68) lors de l'oxydation de l'éthylène en oxyde d'éthylène, n'est jamais observé dans nos expériences. Ceci permet d'exclure le mécanisme d'adsorption non dissociative de l'éthylène proposé par cet auteur. Les spectres IR, obtenus sous atmosphère d'éthylène dans le domaine 190 - 210°C, sont schématisés sur la figure 76.

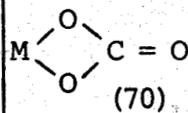
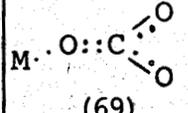
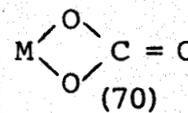
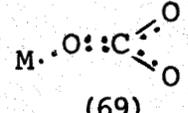
Dans le domaine 4000 - 800 cm<sup>-1</sup> les vibrations caractéristiques de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> gaz constituent trois zones d'absorption caractéristiques :

950 cm<sup>-1</sup> : vibration de déformation hors du plan du groupe CH<sub>2</sub>

1420-1410 cm<sup>-1</sup> : vibration de déformation dans le plan du groupe CH<sub>2</sub>

3040-3010 cm<sup>-1</sup> : vibration de valence du groupe CH<sub>2</sub> en présence d'une double liaison.

Hormis ces bandes, cinq zones d'absorption sont mises en évidence : 2415 - 2305 cm<sup>-1</sup> ; 2243 - 2174 cm<sup>-1</sup> ; 2128 - 2109 cm<sup>-1</sup> ; 1351 - 1345 cm<sup>-1</sup> et 1316 - 1312 cm<sup>-1</sup>. Nous les avons attribuées par comparaison aux travaux antérieurs :

Spectre $\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	2415-2305 (2 maxima)	2243-2174	2128-2109	1351-1345	1316-1312
Attribution	2329 CO <sub>2</sub> (69) ads 2350 CO <sub>2</sub> gaz	M..O=C..O (69)	M-C≡O (69)	 (70)  (69)	 (70)  (69)

## I.2 - Etat réduit

L'existence de deux domaines : l'un de chimisorption, l'autre de réduction (fig. 59) est apparue lors de l'étude des interactions C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> - Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

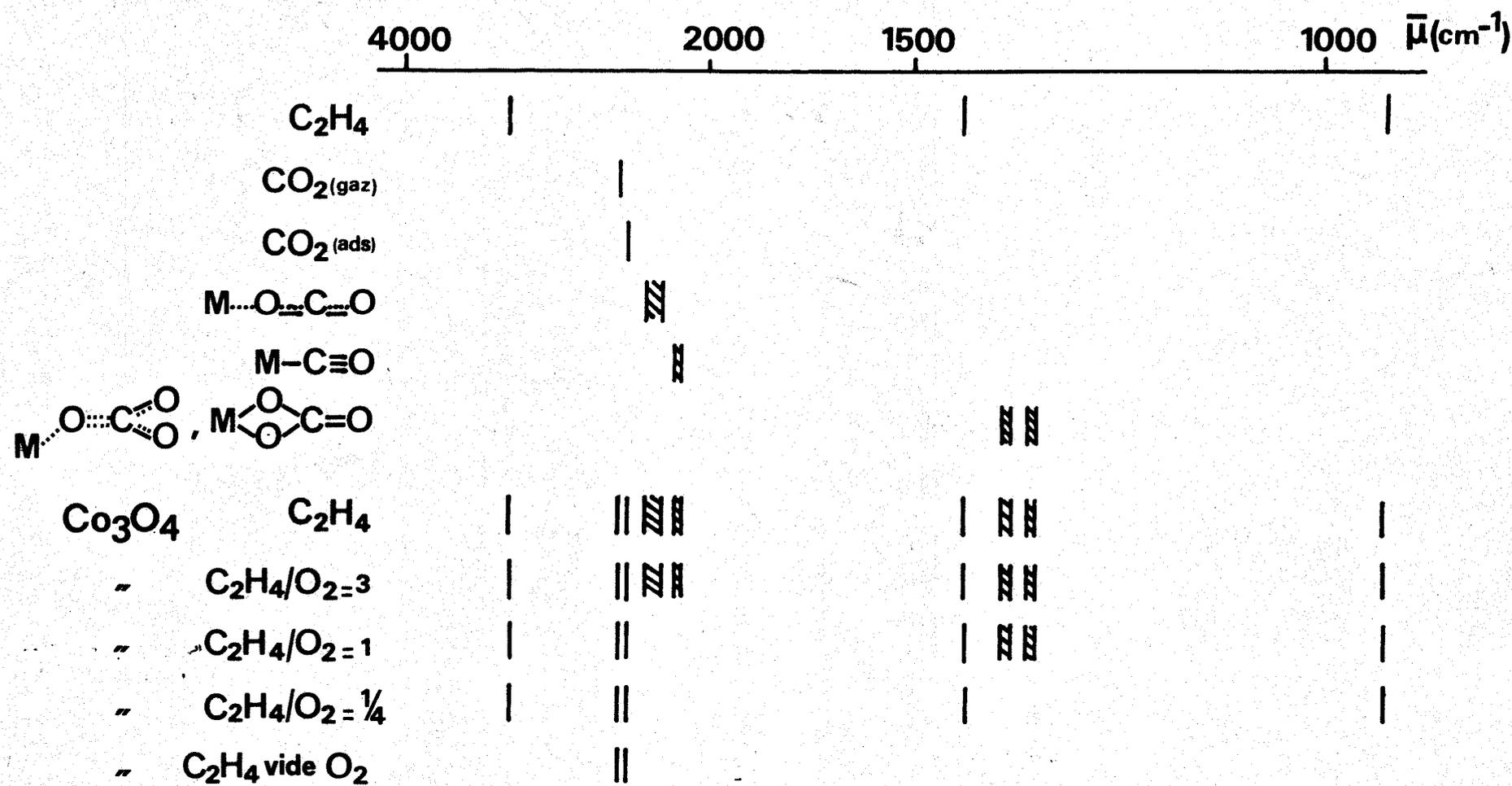


FIGURE 76

Nous avons suivi le comportement de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dans chacun des deux domaines mais la zone de température correspondant au domaine "significatif" a été examinée tout particulièrement.

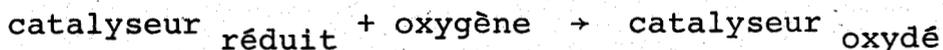
Quelle que soit la température d'expérience, les mesures gravimétriques sont effectuées systématiquement :

- après traitement sous 10 torr d'éthylène,
- puis mise sous vide,
- et admission d'oxygène sous 10 torr.

L'isobare (courbe B de la figure 77) montre l'existence de deux domaines : adsorption puis réoxydation.

Nous avons reporté la courbe A obtenue lors de l'admission d'oxygène sur un catalyseur "neuf". Dans la zone d'adsorption, les quantités d'oxygène fixées selon les processus A ou B sont très différentes, la désorption d'éthylène est donc incomplète dans la séquence B.

La réoxydation du catalyseur, selon une des étapes du mécanisme proposé :



est confirmée par mesure de conductivité électrique.

Selon la courbe A de la figure 75, le rapport  $\frac{\delta\sigma}{\sigma_0}$  devient négatif lors de l'admission d'éthylène (0,1 torr). L'hydrocarbure est évacué dès que  $\frac{\delta\sigma}{\sigma_0}$  demeure constant et peu différent de - 0,9 ; le catalyseur est alors dans un état réduit. L'admission d'oxygène (0,1 torr) conduit à une augmentation de  $\frac{\delta\sigma}{\sigma_0}$  mais le rapport tend vers - 0,45.  $\frac{\delta\sigma}{\sigma_0}$  ne reprend pas une valeur positive donc l'état "catalyseur oxydé" ne peut être compris qu'oxydé par rapport à l'état "catalyseur réduit". L'obtention d'un catalyseur oxydé par rapport aux catalyseur "neuf" est fonction de la pression d'éthylène.

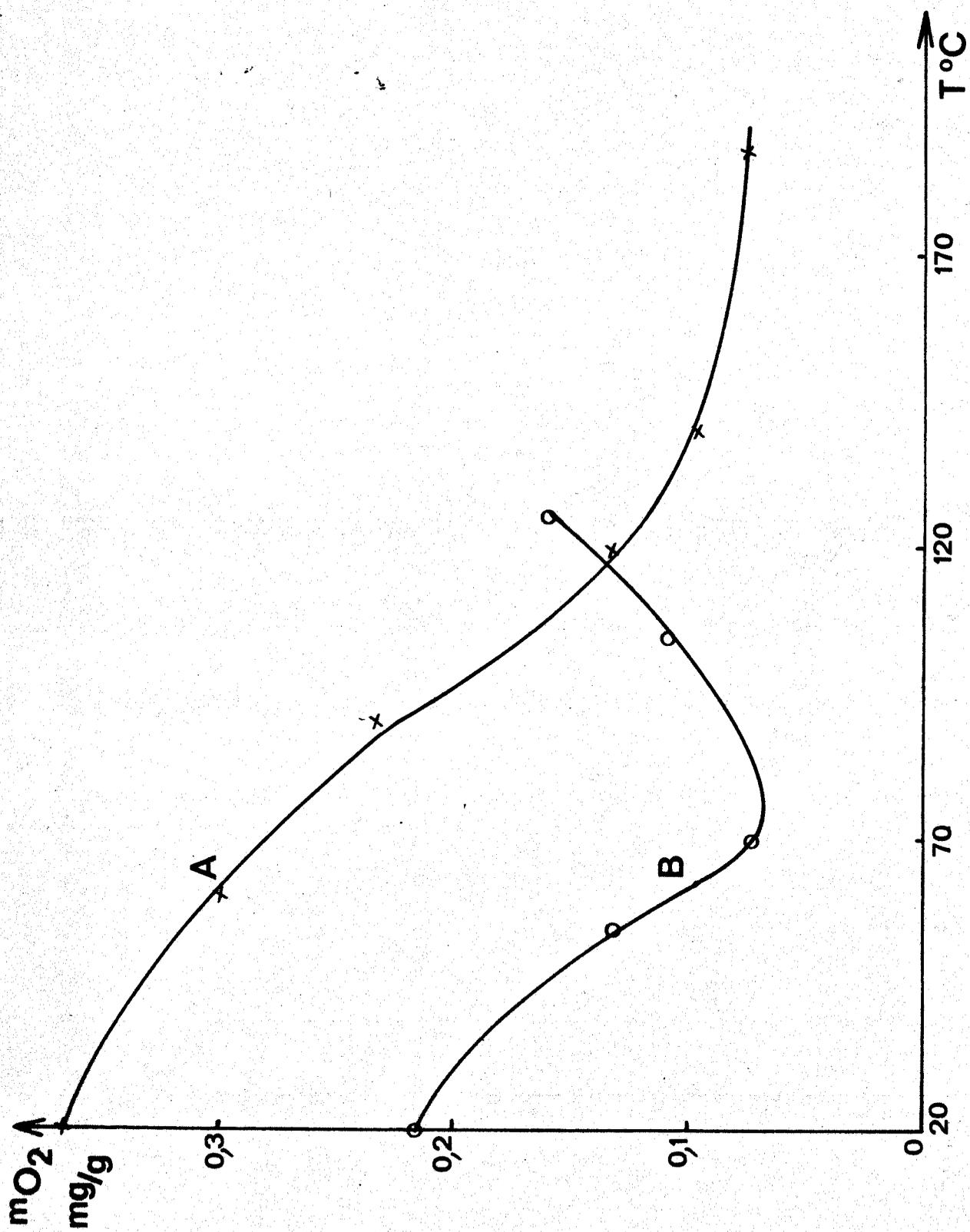


Figure 77

94

La spectroscopie IR révèle la présence d'espèces oxydées monocarbonées à la surface de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  lors de l'action de l'éthylène. Ces espèces disparaissent lors de la mise sous vide de l'enceinte. L'admission d'oxygène provoque la formation d'une bande d'absorption dans la zone  $2415 - 2305 \text{ cm}^{-1}$  (fig. 76) attribuable à la présence de  $\text{CO}_2$  sous forme adsorbée et gazeuse. Ceci implique l'existence à la surface de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  "réduit" d'éthylène, ou d'intermédiaire réactionnel, adsorbé de manière irréversible.

### I.3 - Action de mélanges éthylène oxygène

Les variations relatives de conductivité  $\frac{\delta\sigma}{\sigma_0}$ , observées lors de l'admission à  $210^\circ\text{C}$  des réactifs à la surface du solide, prouvent que l'état de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est fonction du caractère oxydo-réducteur du mélange.

Le couple est défini par le rapport des pressions des constituants et par la pression totale du mélange gazeux.

L'action sur  $\text{Co}_3\text{O}_4$  d'un mélange équimoléculaire de pression totale 0,2 torr, se traduit par une variation négative de  $\frac{\delta\sigma}{\sigma_0}$ , le rapport tendant vers une valeur proche de celle observée lors de la séquence  $\text{C}_2\text{H}_4 - \text{O}_2$  (courbe C, figure 75). Le rapport  $\frac{\delta\sigma}{\sigma_0}$  décroît, pour une pression totale constante, lorsque le rapport  $\frac{\text{C}_2\text{H}_4}{\text{O}_2}$  augmente (fig. 78). Ceci implique que la réduction du catalyseur est fonction du pouvoir réducteur du mélange.

La comparaison des courbes tracées sous  $P = 0,2$  torr (fig. 78) et celles relatives à  $P = 60$  torr (fig. 79), montre que le rapport  $\frac{\delta\sigma}{\sigma_0}$  diminue avec la pression totale (pour une même valeur de  $\frac{\text{C}_2\text{H}_4}{\text{O}_2}$ ). La forme des courbes de la figure 79 indique que la cinétique initiale de réduction est très rapide. En effet, avant d'atteindre l'état stationnaire, pour lequel les vitesses d'oxydation et de réduction sont égales, le rapport  $\frac{\delta\sigma}{\sigma_0}$  tend vers une valeur inférieure à celle qui caractérise l'état stationnaire.

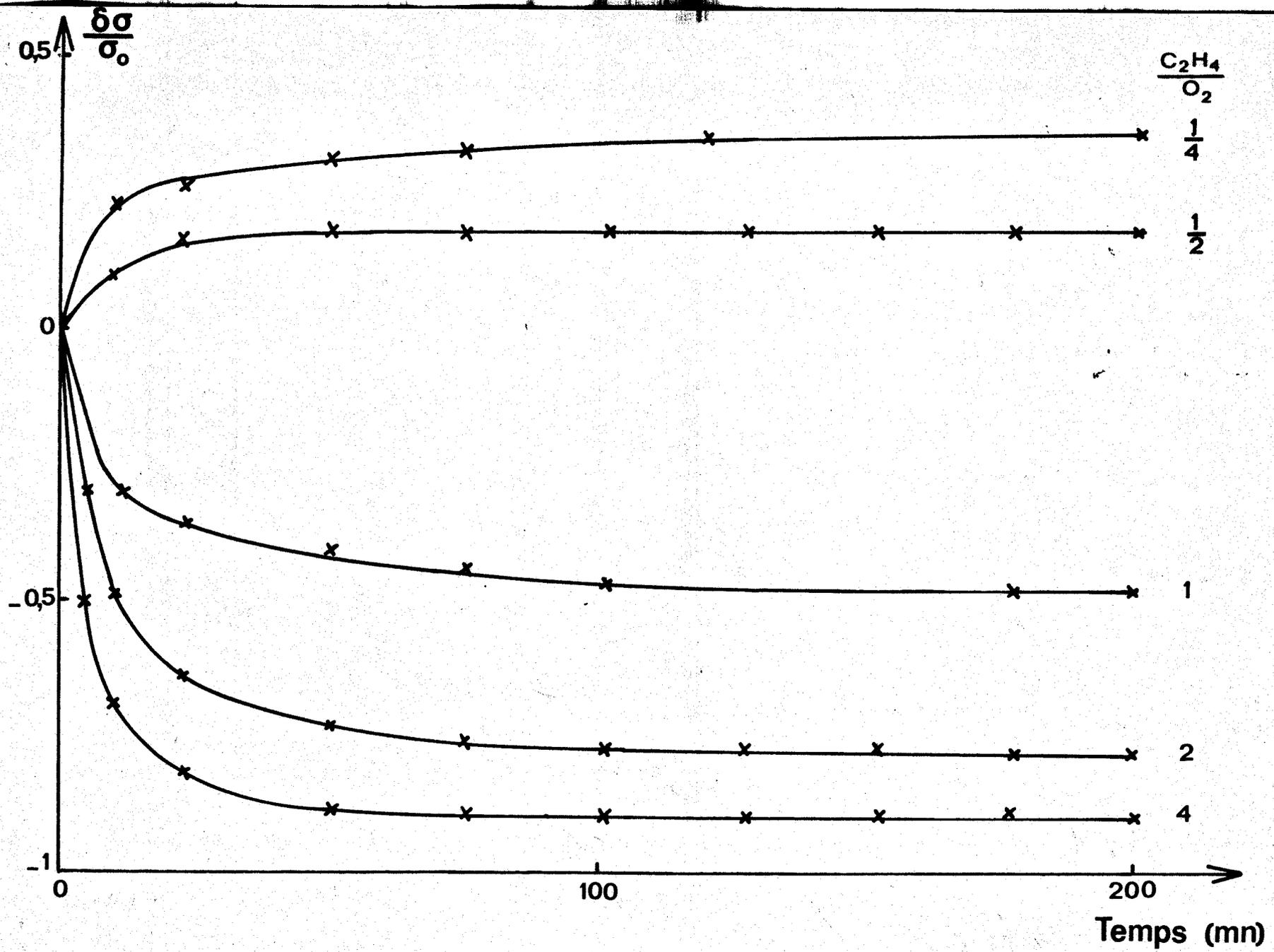


Figure 78

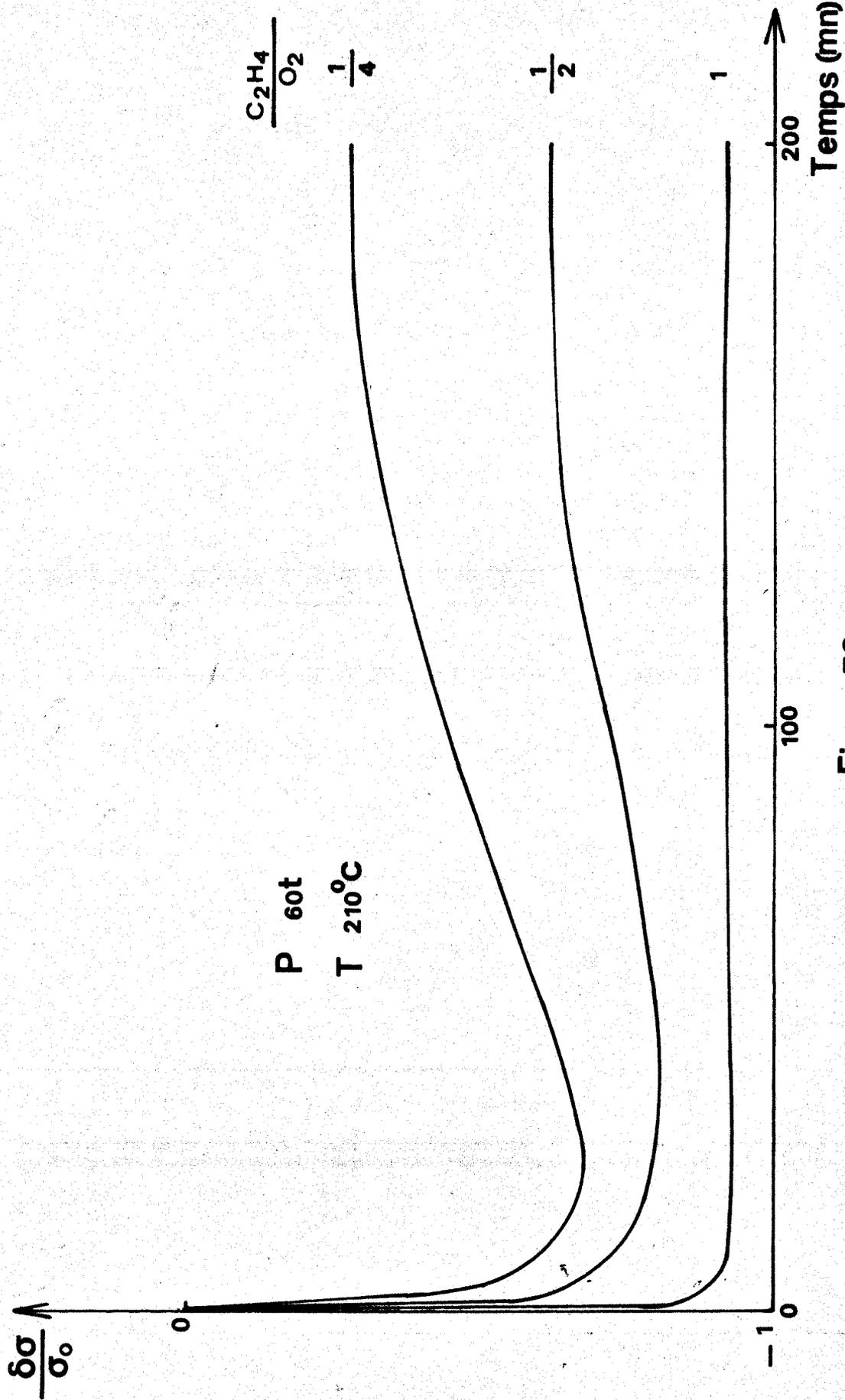
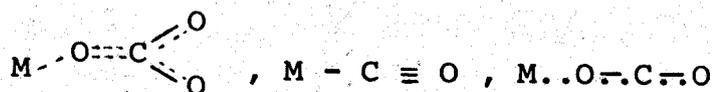


Figure 79

La spectroscopie I.R. nous permet d'identifier les produits d'oxydation de l'éthylène à l'état adsorbé ou gazeux. La réaction thermique débutant au delà de 260°C, les phénomènes peuvent être considérés comme purement catalytiques. L'évolution des produits en fonction du rapport C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> apparait sur les spectres de la figure 76.

- C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> = 3 les bandes d'absorption sont attribuables à CO<sub>2</sub>

faiblement adsorbé, CO<sub>2</sub> gaz et aux espèces : M  $\begin{matrix} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{matrix}$  C = O ou



- C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> = 1 les bandes d'absorption sont identiques aux précédentes mais celles des espèces M - C ≡ O , M .. O - C - O ne sont pas observées.

- C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> = 1/4 seuls les composés CO<sub>2</sub> adsorbé et CO<sub>2</sub> gazeux sont décelés.

#### I.4 - Discussion

Les états, présumés lors des mesures d'activité, ont été confirmés par cette étude de l'évolution de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

"L'état réduit" de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> n'est pas une simple réduction des Co<sup>3+</sup>, en site tétraédrique, liés à la présence d'oxygène surstoéchiométrique.

"L'état oxydé" n'est défini que par rapport à l'état atteint primitivement sous l'influence de l'hydrocarbure.

L'étude réalisée en présence de mélanges gazeux montre que nos conditions opératoires sont toujours réductrices et à l'état stationnaire les échantillons se trouvent systématiquement dans un état réduit par rapport au catalyseur "neuf".

L'interaction entre l'hydrocarbure et le solide s'accompagne, suivant le mécanisme réactionnel proposé, de la formation de produits. Par ce terme de "produits", il convient d'entendre les composés susceptibles de donner lieu à la formation de gaz carbonique et d'eau, dans une étape ultérieure d'oxydation.

L'existence des groupements  $M \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown O \end{array} C = O$  ou  $M \cdots O = C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown O \end{array}$

implique la participation de l'oxygène du solide (71), (72), (73), mais pour les considérer comme des intermédiaires réactionnels, il faut vérifier qu'ils ne résultent pas de l'interaction entre le gaz carbonique, l'oxygène et le solide.

- Interaction  $CO_2 - Co_3O_4$

L'examen des variations relatives de conductivité conduit à admettre l'existence de différentes formes chimisorbées à la surface de  $Co_3O_4$ . (fig. 80)

- à  $155^\circ C$ , le rapport  $\frac{\delta\sigma}{\sigma_0}$  est positif, donc il se forme à la surface une espèce négativement chargée.
- à  $200^\circ C$ , deux zones existent : dans le premier domaine  $\frac{\delta\sigma}{\sigma_0}$  est très légèrement différent de zéro, alors que dans le second,  $\frac{\delta\sigma}{\sigma_0}$  est positif au delà d'une "pression critique".
- à  $277^\circ C$   $\frac{\delta\sigma}{\sigma_0}$  demeure très peu différent de zéro et négatif dans la gamme de pression étudié.

$CO_2$  présente donc un caractère amphotère, résultat en accord avec les prévisions de WOLKENSTEIN (74).

La différenciation des différentes formes du gaz carbonique adsorbé s'avère impossible par spectroscopie infra rouge car un seul massif d'absorption est observable dans le domaine  $2415 - 2290 \text{ cm}^{-1}$ . Cependant, dans l'hypothèse de l'existence d'une seule forme chimisorbée à  $155^\circ C$ , les résultats obtenus en conductivité montrent que :

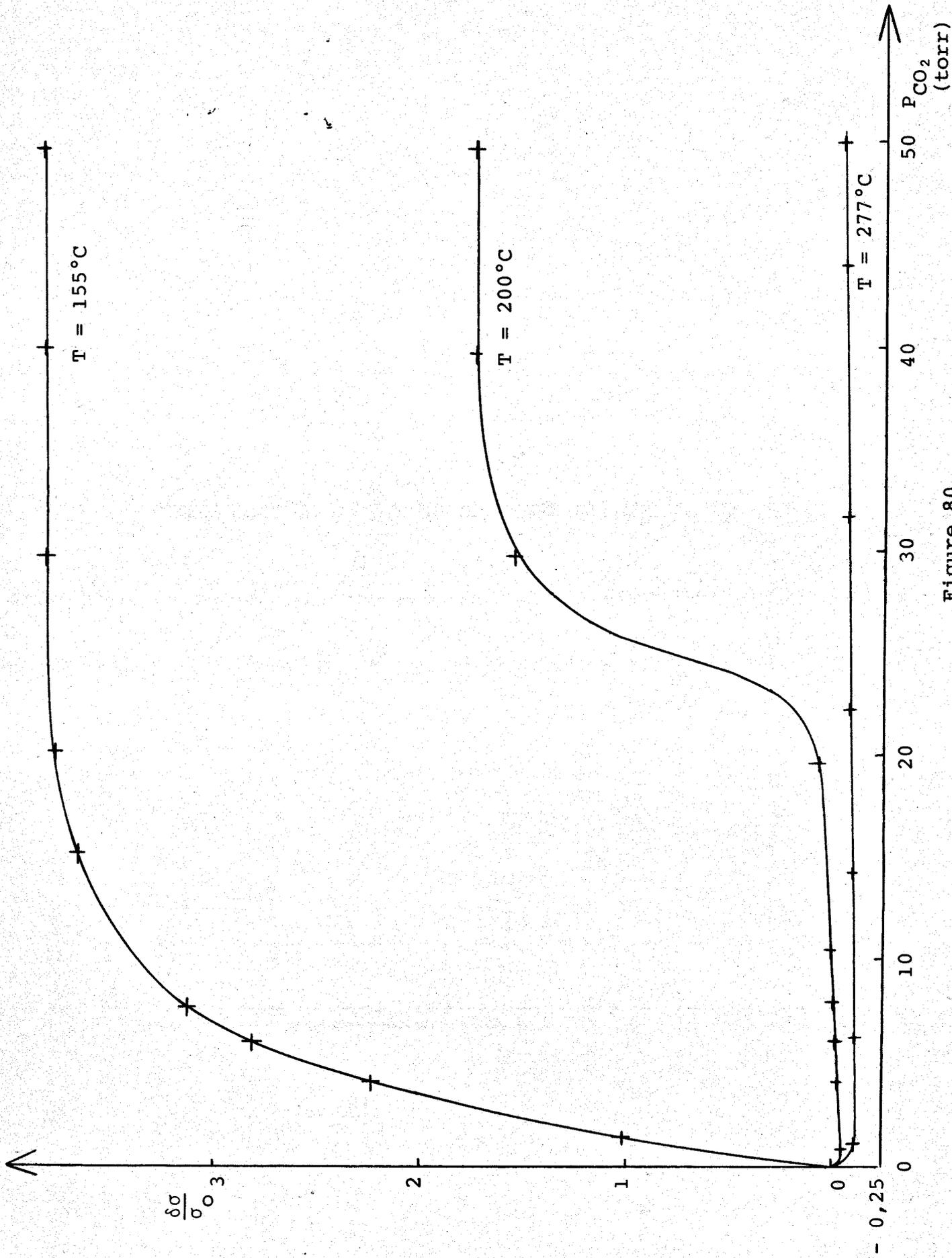
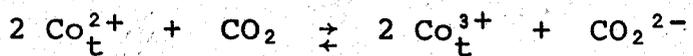


Figure 80

- la loi de FREUNDLICH est vérifiée car la relation entre  $\log \frac{\delta\sigma}{\sigma_0}$  et  $\log P_{CO_2}$  est linéaire (fig. 81)
- $\sigma$  peut se mettre sous la forme  $\sigma = \sigma_0 P_{CO_2}^\alpha$  (avec  $\alpha = 0,34$ ) car il existe également une relation linéaire entre  $\log \sigma$  et  $\log P_{CO_2}$  (fig. 82).

Le mécanisme :



$Co_t^{2+}$  ion  $Co^{2+}$  en site tétraédrique

$Co_t^{3+}$  ion  $Co^{3+}$  en site tétraédrique

$$K = \frac{|CO_2^{2-}| |Co_t^{3+}|^2}{|Co_t^{2+}|^2 CO_2}$$

si  $|Co_t^{2+}| = \text{constante}$

$$K' = \frac{|Co_t^{3+}|^3}{CO_2}$$

avec  $\sigma = k |Co_t^{3+}|$

$$\sigma = k' P_{CO_2}^{1/3}$$

conduit à la valeur 0,33 pour  $\alpha$  ce qui laisse présumer la forme chimisorbée  $CO_2^{2-}$ .

- Interaction  $CO_2 - Co_3O_4$  "oxydé".

La conductivité de l'échantillon prétraité sous oxygène reste constante lors de l'introduction de  $CO_2$  à la température de  $200^\circ C$

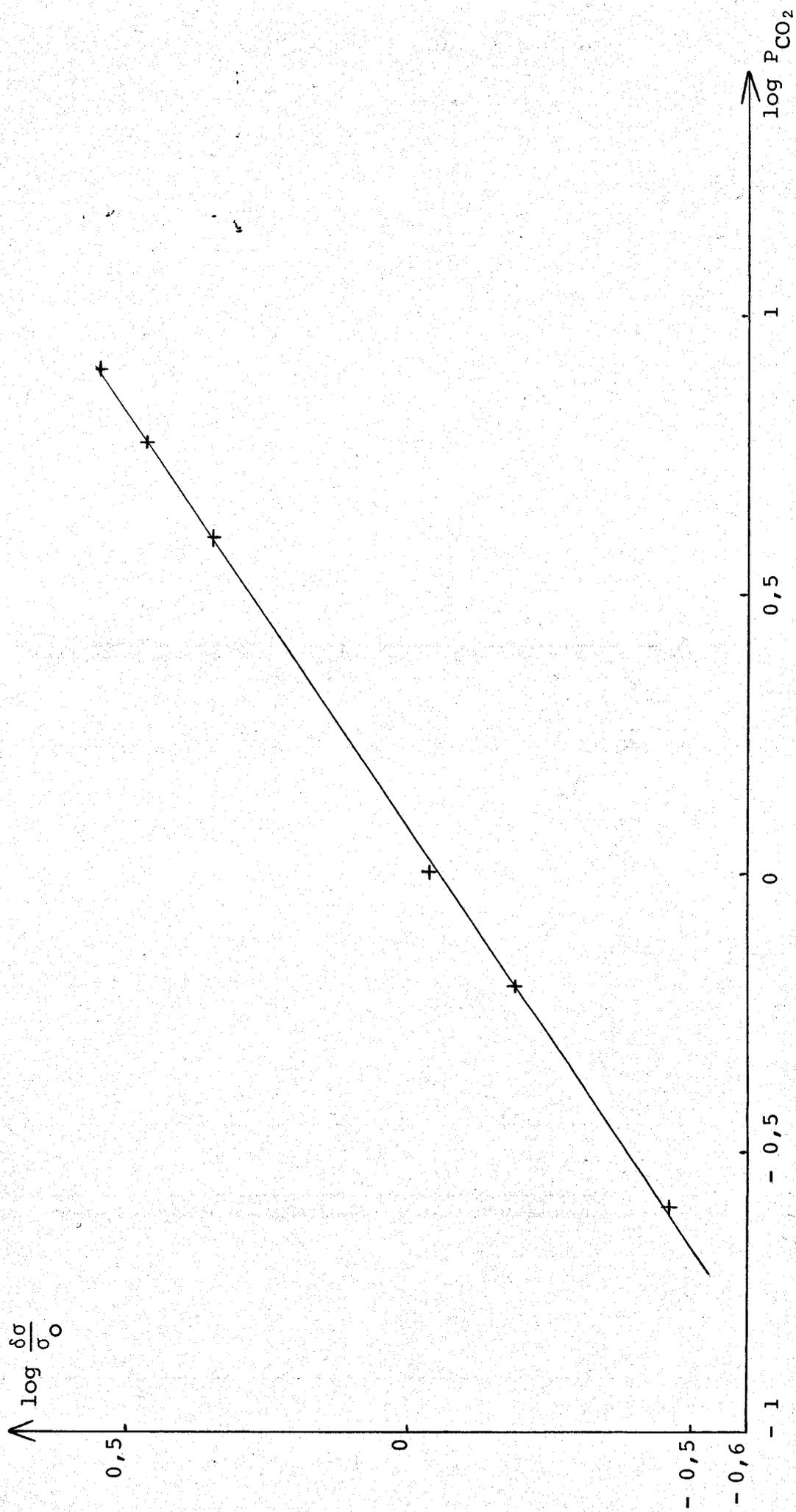


Figure 81

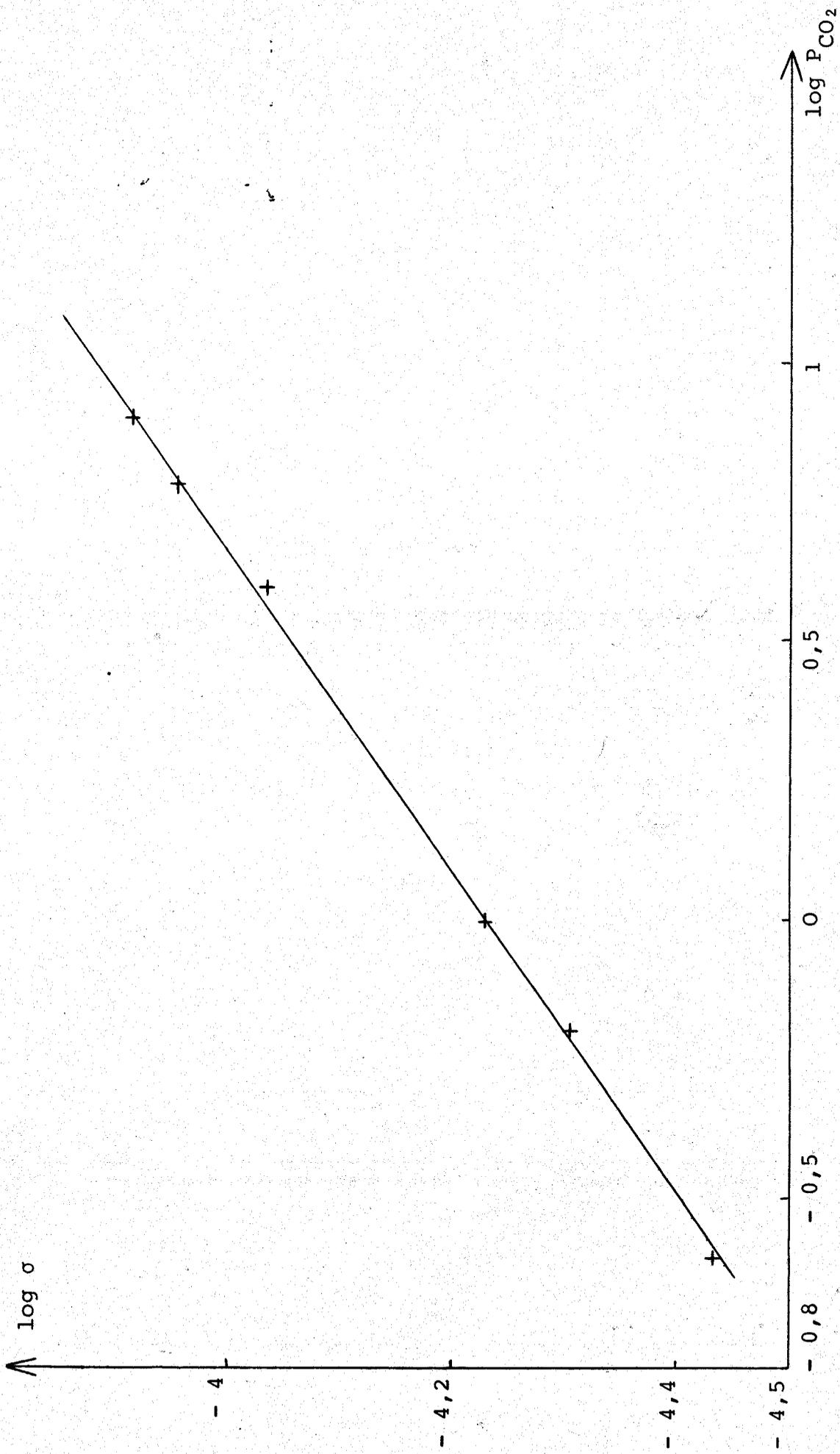


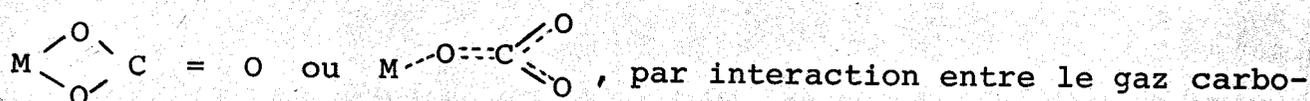
Figure 82

Pour expliquer ce phénomène, il faut envisager la formation de groupements  $\text{CO}_3^{2-}$  résultant de l'action de  $\text{CO}_2$  sur les ions  $\text{O}^{2-}$ , mais de tels groupements n'ont jamais pu être mis en évidence par spectroscopie infra rouge. Donc vraisemblablement il n'y a pas de chimisorption de gaz carbonique sur  $\text{Co}_3\text{O}_4$  "oxydé".

### Interaction $\text{O}_2 - (\text{Co}_3\text{O}_4 - \text{CO}_2)$

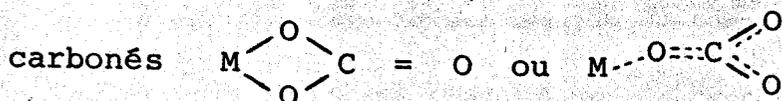
Le gaz carbonique, préadsorbé à  $200^\circ\text{C}$  dans le domaine des basses ou hautes pressions agit comme un inhibiteur vis à vis de l'adsorption ultérieure d'oxygène (fig. 83 et 84). Dans ces conditions expérimentales, les espèces mono et bidentates ne sont pas mises en évidence.

L'ensemble de ces expériences prouve que la formation de



- adsorption avec transfert électronique de l'éthylène vers  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et réduction simultanée de l'oxyde.

- rupture de la molécule de  $\text{C}_2\text{H}_4$  et formation de composés mono-



- destruction de ces espèces par l'oxygène de la phase gaz et réoxydation du spinelle.

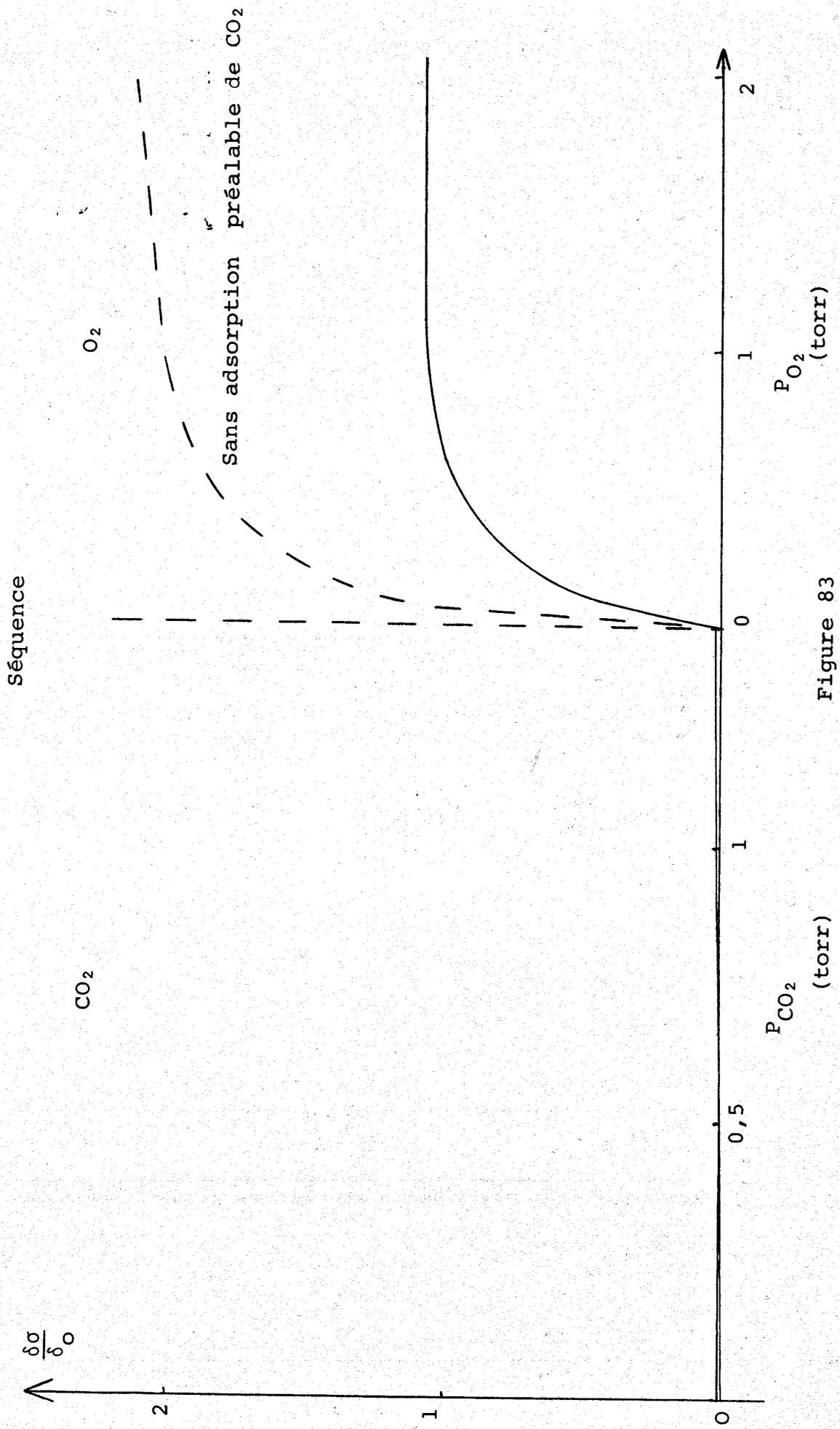


Figure 83

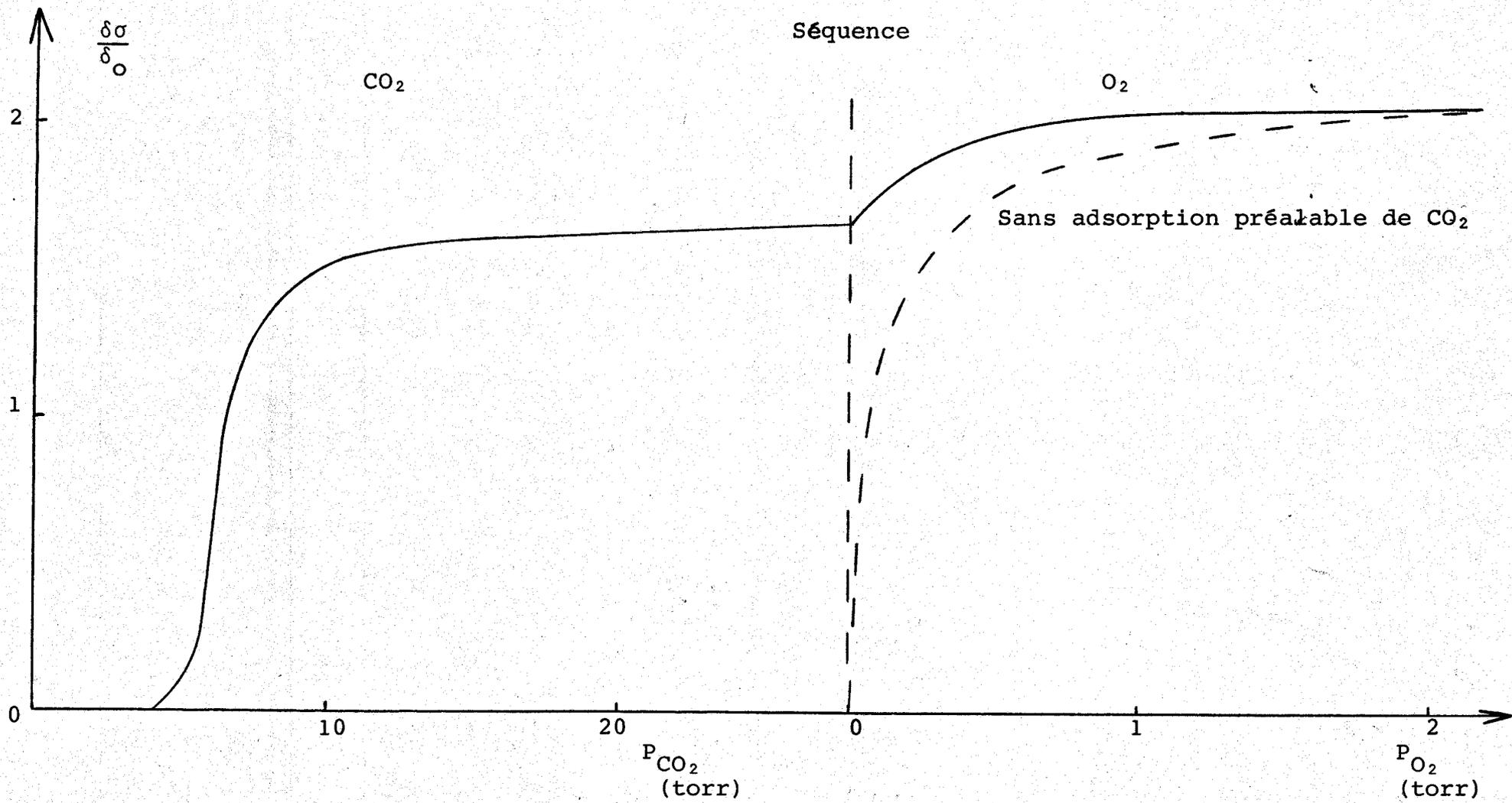


Figure 84

## II - EVOLUTION DE $Ni_{0,8}Co_{2,2}O_4$

### II.1 - Etat oxydé

Le catalyseur "neuf" est dégazé à 150°C, car sa fragilité thermique exclut toute manipulation à des températures plus élevées, puis saturé sous 10 torr d'oxygène. L'échantillon est alors considéré dans un état oxydé et après évacuation de l'oxygène, l'éthylène est admis progressivement jusqu'à la pression d'un torr.

Les isothermes  $m = f(P_{C_2H_4})$ , représentées sur la figure 85, sont relatives à un oxyde "neuf" (courbe a) et à un échantillon à l'état oxydé (courbe b). Dans le domaine d'adsorption, courbe tracée à 24°C, la masse d'éthylène fixé sur l'échantillon b est inférieure à celle retenue à la surface de l'oxyde a, donc la désorption de l'oxygène a été incomplète.

Aux températures de 90 et 133°C, les pertes de masse sont plus importantes pour les oxydes a. Les variations de poids qui reflètent la différence entre la masse de  $C_2H_4$  adsorbé et la perte d'oxygène, peuvent s'interpréter selon deux hypothèses :

- la fixation préalable d'oxygène entraîne un accroissement de la quantité d'éthylène adsorbé, cependant les résultats de l'expérience réalisée à 24°C sont alors contradictoires.
- l'interface réactionnel est modifié et la cinétique de réduction ralentie, les mesures ne sont plus effectuées dans un état d'équilibre.

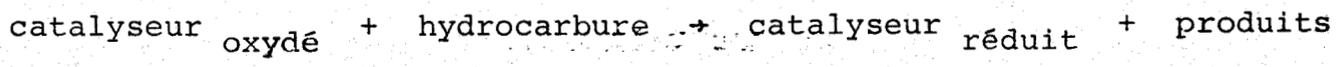
Cette seconde hypothèse semble la plus vraisemblable.

Le spectre I.R. est semblable à celui obtenu sous éthylène seul (fig. 86). Le composé peroxydé - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - O - O n'apparaît pas, ceci permet d'exclure le mécanisme d'adsorption non dissociative de l'éthylène proposé par GEREI (68).

Dans le domaine de réduction du solide, les spectres (fig. 86), présentent un massif d'absorption entre 2415 et 2305 cm<sup>-1</sup>. L'amplitude du maximum attribué à CO<sub>2</sub> gaz (2350 cm<sup>-1</sup>) augmente avec le temps, au détriment du pic correspondant à CO<sub>2</sub> adsorbé (2329 cm<sup>-1</sup>). Une bande de très faible intensité est décelable dans le domaine 2243-2174 cm<sup>-1</sup>, elle peut être attribuée à une liaison faible entre CO<sub>2</sub> et un cation (64).

Des phénomènes similaires sont observés en présence des spinelles Ni<sub>0,55</sub>Co<sub>2,45</sub>O<sub>4</sub>, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

L'obtention d'un état réduit du catalyseur résulte donc de la combustion de l'éthylène selon le processus :

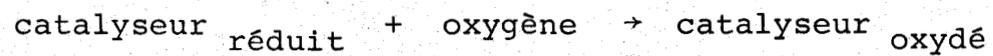


II.2 - Etat réduit

L'échantillon subit divers traitements sous éthylène de façon à obtenir les différents états réduits correspondant à la fixation de l'éthylène dans les domaines de faux équilibre, chimisorption et réduction massique.

Les isobares P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 10 torr (fig. 87) relatives à l'adsorption d'oxygène sur un "oxyde neuf" (courbe a) et sur un échantillon préalablement traité sous C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (courbe b), présentent :

- d'une part une irréversibilité tout au moins partielle de l'adsorption de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (  $m_{O_2\text{ads}(b)} < m_{O_2\text{ads}(a)}$  )
- d'autre part un phénomène de réoxydation à partir de 90°C conforme au modèle :



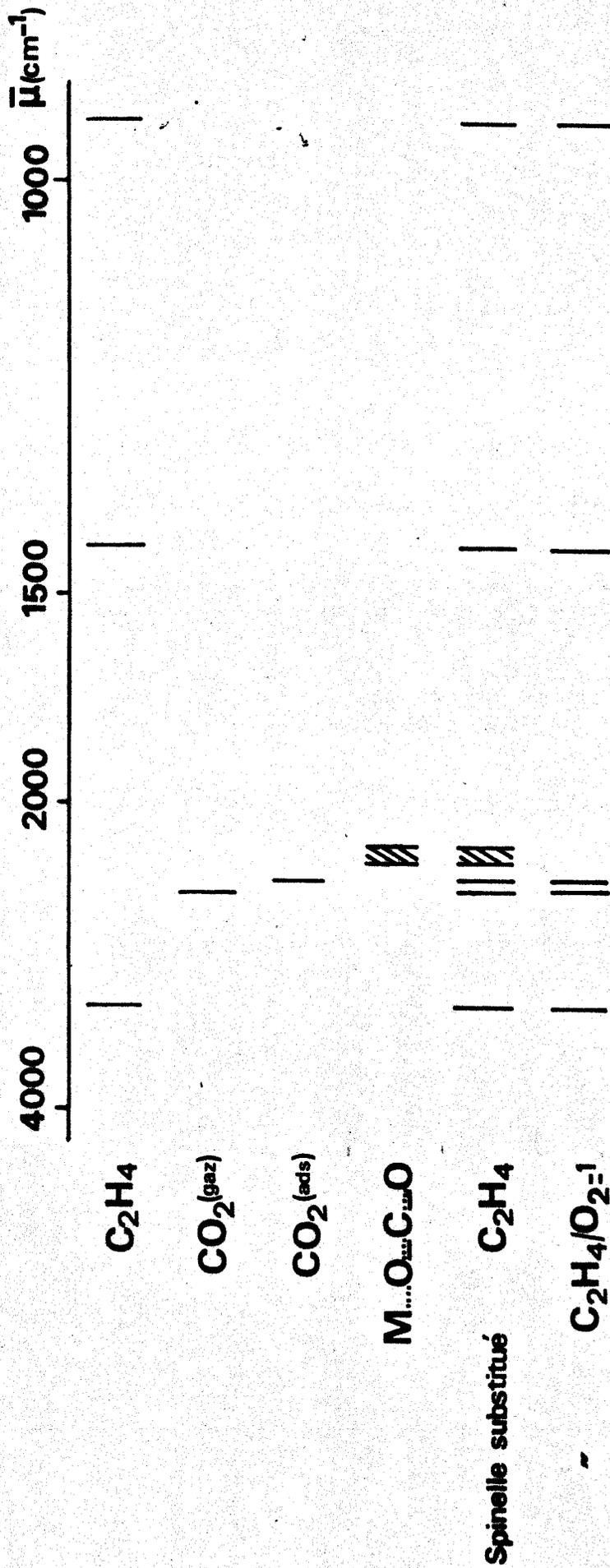


Figure 86

Cependant, l'étude infra rouge permet d'affirmer que le rôle de l'oxygène ne se limite pas à la réoxydation du catalyseur réduit. En effet, la mise sous vide de l'enceinte contenant l'échantillon réduit amène la disparition des bandes d'absorption des espèces monocarbonées, mais une réadmission d'oxygène entraîne la réapparition des vibrations caractéristiques de  $\text{CO}_2$ . Cette formation de gaz carbonique implique l'existence sur le catalyseur réduit d'éthylène ou de composés intermédiaires d'oxydation liés irréversiblement.

Des résultats analogues sont obtenus avec les oxydes :  $\text{Ni}_{0,55}\text{Co}_{2,45}\text{O}_4$  et  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ .

### II.3 - Action de mélanges éthylène oxygène

Il est impossible d'obtenir un catalyseur à surface "propre" dans le domaine réactionnel car ceci impliquerait des températures de dégazage supérieures au domaine de stabilité du spinelle.

Le comportement des composés  $\text{Ni}_{0,55}\text{Co}_{2,45}\text{O}_4$  ;  $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{2,2}\text{O}_4$  et  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  en présence de mélanges  $\text{C}_2\text{H}_4 - \text{O}_2$ , est suivi en fonction de la température par spectroscopie I.R.

Le gaz carbonique, sous forme gazeux et adsorbé, est mis en évidence dans le domaine réactionnel ( $T > 170^\circ\text{C}$ ) quel que soit le rapport  $\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_2$  (compris entre  $\frac{1}{4}$  et 4) (Fig. 86). L'amplitude du maximum attribué à  $\text{CO}_2$  gaz augmente avec le temps au détriment du pic correspondant à  $\text{CO}_2$  adsorbé.

### II.4 - Discussion

Le comportement des spinelles mixtes en milieu réactionnel semble satisfaire au schéma général de MARS et VAN KREVELEN. Néanmoins, la nature des échantillons implique des conditions opératoires et l'utilisation de techniques qui ne permettent pas de déterminer exactement les modifications structurales des oxydes.

La participation des ions  $\text{Co}^{3+}$  aux phases de réduction et de réoxydation est prouvée mais la nature de la phase monoxyde, formée vraisemblablement en surface du solide lors de la réduction, ne peut être précisée.

L'action de l'éthylène sur  $Co_3O_4$  ou sur les spinelles mixtes se traduit par une réduction du solide mais également par une chimisorption. L'intermédiaire réactionnel ainsi formé se transforme en gaz carbonique sous l'action de l'oxygène.

Le phénomène d'empoisonnement par les produits réactionnels, déjà constaté sur  $Co_3O_4$ , a également été mis en évidence sur les spinelles mixtes par des mesures d'activité au microréacteur pulsé chromatographique.

- action du gaz carbonique.

Le tableau 17 rassemble les valeurs du taux de transformation relevées lors de la première injection en fonction du rapport  $P_{CO_2}/P_{C_2H_4}$ .

Conditions expérimentales :

catalyseur  $Ni_{0,8}Co_{2,2}O_4$

température de travail : 225°C

composition du mélange réactionnel :  $P_{O_2}$  137 torr

$P_{C_2H_4}$  152 torr

$P_{N_2}, P_{CO_2}$  variables

$P_{totale}$  760 torr



Tableau 17

$P_{CO_2}/P_{C_2H_4}$	$\tau$ %
0	65
0,52	26
0,76	23
0,935	18
1,15	18

- action de l'eau

Les conditions opératoires sont identiques à celles décrites ci-dessus mais évidemment ce sont les pressions partielles  $P_{H_2O}$  et  $P_{N_2}$  qui sont variables.

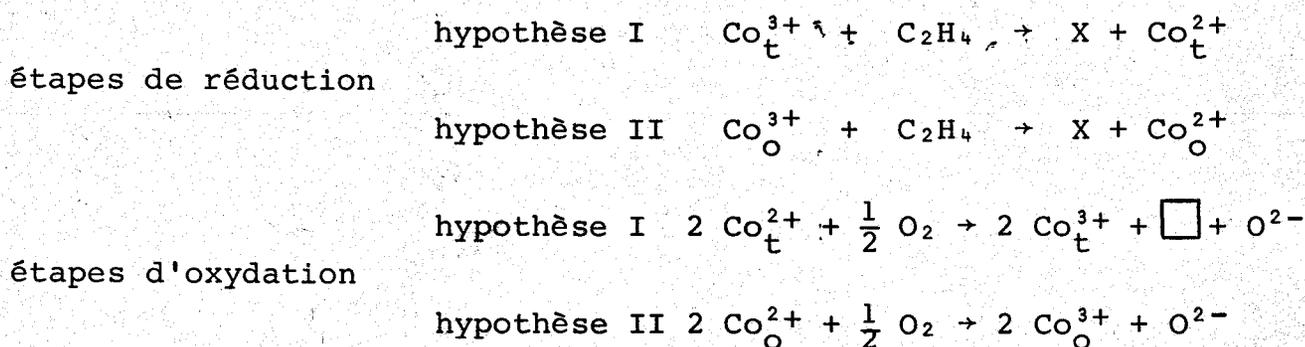
Le tableau 18 rassemble les résultats des expériences.

Tableau 18

$P_{H_2O}$ (torr)	$\tau$ %
0	65
19	22
30	21
60	25
72	23

### III - INTERPRETATION ET CONCLUSION

A partir de la structure de  $Co_3O_4$  et en considérant que l'ion  $Co^{3+}$  est partie intégrante du "site actif", un certain nombre d'hypothèses pouvaient être émises quand à la nature des étapes de réduction et d'oxydation. Les hypothèses impliquant la formation d'ions du type  $O^-$  ou  $O_2^-$  ont été écartées, de telles espèces n'ont jamais été mises en évidence.

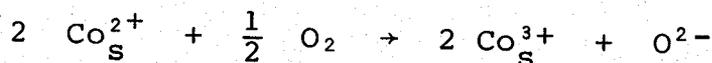


- t : site tétraédrique
- o : site octaédrique
- X : intermédiaire réactionnel

Néanmoins la similitude au point de vue "activité" de  $Co_3O_4$  et des spinelles mixtes et les très faibles valeurs des taux de transformation atteints en l'absence d'oxygène, militent en faveur de l'hypothèse liant l'activité à la présence d'ions  $Co^{3+}$  de surface indépendamment du site.

De plus, les mesures effectuées dans ce chapitre montrent que le comportement des oxydes correspond au mécanisme de MARS et VAN KREVELEN. Dans les conditions de catalyse, la surface des solides est à l'état réduit, résultat en accord avec les conclusions des études cinétiques sur  $Co_3O_4$ .

La réaction de réoxydation qui impose sa vitesse à la réaction catalytique peut s'écrire :



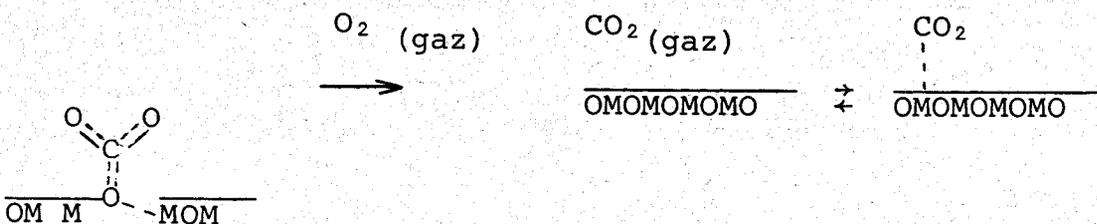
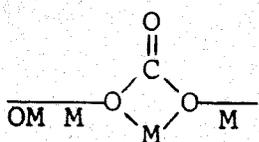
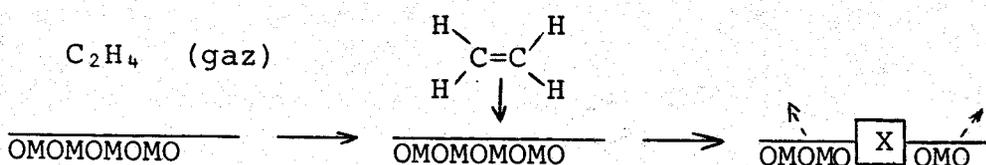
Cependant l'ordre apparent expérimental est de 1/3 dans le cas de  $Co_3O_4$ , si la réaction ci-dessus constitue un acte élémentaire, l'ordre théorique est 1/2. Ceci implique qu'au niveau du catalyseur, la réoxydation est moins importante que dans le modèle proposé. L'action de l'oxygène ne se limite pas à la réoxydation du solide, elle influe sur les espèces monocarbonées liées à la surface.

En conclusion, le cation trivalent intervient dans le mécanisme de MARS et VAN KREVELEN.

Il faut toutefois rappeler que :

- d'une part dans le cas des spinelles mixtes, c'est l'activité globale des ions  $Co^{3+}$  indépendamment du site qui a été considérée,
- d'autre part la nature exacte des interactions éthylène catalyseur et le complexe formé lors du transfert électronique n'ont pu être précisés.

Les données sur la formation et l'action de l'eau sont insuffisantes, seul le gaz carbonique est inclus dans le schéma réactionnel proposé :



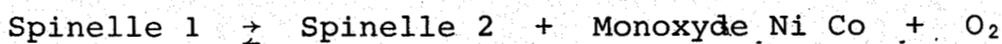
Le présent travail a pour but d'une part d'optimiser les conditions d'élaboration des spinelles  $Ni_{1-x}Co_{2+x}O_4$ , d'autre part de suivre l'évolution concomitante des propriétés physico-chimiques et catalytiques.

La comparaison morphologique des spécimens, obtenus à partir de divers modes de préparation, nous a incité à retenir la décomposition des nitrates basiques sous atmosphère oxydante. L'homogénéité des échantillons est vérifiée à l'aide d'une méthode utilisant le couplage microsonde - microscope électronique.

La surface spécifique des oxydes  $Ni_{1-x}Co_{2+x}O_4$  est comprise entre 75 et 40  $m^2/g$  et elle décroît linéairement en fonction du rapport  $Co/Co + Ni$ . Les isothermes d'adsorption sont assimilables à celles du type II de la classification de BRUNAUER caractéristiques d'une macroporosité ( $r > 250 \text{ \AA}$ ).

Les spectres infra rouge des divers spécimens mettent en évidence une évolution structurale monotone entre  $Co_3O_4$  spinelle normal et  $NiCo_2O_4$  spinelle inverse. L'étude magnétique fait apparaître un comportement différent pour  $Co_3O_4$  paramagnétique dans le domaine de température étudié et les tétroxydes mixtes ferrimagnétiques. Seule la formulation  $Co_{1-x}^{2+}Co_x^{3+}(Ni_x^{2+}Co_{2-x}^{3+})O_4$  permet un accord entre les moments théoriques et expérimentaux. La progression concomitante du rapport  $Ni/Co$  et du degré d'inversion de la structure spinelle confirme les résultats de la spectroscopie infra rouge.

La stabilité thermique des oxydes  $Ni_{1-x}Co_{2+x}O_4$  croît de manière monotone avec  $x$ . L'établissement d'un diagramme d'équilibre  $NiO - CoO - NiCo_2O_4 - Co_3O_4$  a permis d'expliquer la dégradation thermique d'un spinelle mixte suivant la réaction :



(teneur en Ni dans spinelle 1 > teneur en Ni dans spinelle 2)

RESUME ET CONCLUSIONS

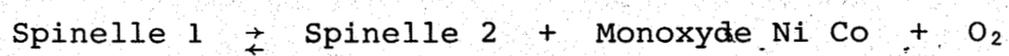
Le présent travail a pour but d'une part d'optimiser les conditions d'élaboration des spinelles  $Ni_{1-x}Co_{2+x}O_4$ , d'autre part de suivre l'évolution concomitante des propriétés physico-chimiques et catalytiques.

La comparaison morphologique des spécimens, obtenus à partir de divers modes de préparation, nous a incité à retenir la décomposition des nitrates basiques sous atmosphère oxydante. L'homogénéité des échantillons est vérifiée à l'aide d'une méthode utilisant le couplage microsonde - microscope électronique.

La surface spécifique des oxydes  $Ni_{1-x}Co_{2+x}O_4$  est comprise entre 75 et 40  $m^2/g$  et elle décroît linéairement en fonction du rapport  $Co/Co + Ni$ . Les isothermes d'adsorption sont assimilables à celles du type II de la classification de BRUNAUER caractéristiques d'une macroporosité ( $r > 250 \text{ \AA}$ ).

Les spectres infra rouge des divers spécimens mettent en évidence une évolution structurale monotone entre  $Co_3O_4$  spinelle normal et  $NiCo_2O_4$  spinelle inverse. L'étude magnétique fait apparaître un comportement différent pour  $Co_3O_4$  paramagnétique dans le domaine de température étudié et les tétr oxydes mixtes ferrimagnétiques. Seule la formulation  $Co_{1-x}^{2+}Co_x^{3+}(Ni_x^{2+}Co_{2-x}^{3+})O_4$  permet un accord entre les moments théoriques et expérimentaux. La progression concomitante du rapport  $Ni/Co$  et du degré d'inversion de la structure spinelle confirme les résultats de la spectroscopie infra rouge.

La stabilité thermique des oxydes  $Ni_{1-x}Co_{2+x}O_4$  croît de manière monotone avec  $x$ . L'établissement d'un diagramme d'équilibre  $NiO - CoO - NiCo_2O_4 - Co_3O_4$  a permis d'expliquer la dégradation thermique d'un spinelle mixte suivant la réaction :



(teneur en Ni dans spinelle 1 > teneur en Ni dans spinelle 2)

La mise en évidence et la caractérisation des produits finals ont pu être réalisées au moyen de diverses techniques physico-chimiques.

Tous les spécimens, testés dans la réaction d'oxydation de l'éthylène par la technique du microréacteur pulsé chromatographique, se comportent comme des catalyseurs d'oxydation totale. Les activités atteintes dans le domaine réactionnel sont semblables à l'exception de celle de NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Une approche de la cinétique de la réaction a été tentée au réacteur dynamique différentiel dans le cas de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Les ordres de réaction par rapport à l'éthylène et à l'oxygène, respectivement zéro et voisin de 1/3, sont caractéristiques d'un catalyseur d'activité élevée et correspondent à un des cas limites du mécanisme de MARS et VAN KREVELEN : cinétique imposée par la réoxydation.

Les interactions entre les gaz partenaires et les spinelles permettent d'affirmer que l'ion Co<sup>3+</sup> est bien responsable de l'activité, et de préciser le mécanisme réactionnel :

- adsorption de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> avec transfert électronique
- dissociation de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et formation de  $M \begin{matrix} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{matrix} C = O$  et  $M \cdots O \cdots C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix}$
- destruction des espèces carbonées et réoxydation du catalyseur par l'oxygène de la phase gaz.

Le réoxydation du catalyseur peut être perturbée par l'action des produits, l'empoisonnement par le gaz carbonique a été plus spécialement étudié.

En conclusion, l'évolution de la stabilité thermique des spinelles mixtes avec leur degré de substitution laissait présumer un accroissement de l'activité catalytique. Le présent travail montre que ce type de corrélation à caractère global, n'est pas envisageable dans le cas de l'oxydation de l'éthylène. En effet, les actes catalytiques impliquent la participation d'espèces de surface : oxygène, cation trivalent et seules des considérations thermodynamiques relatives à ces espèces pourraient permettre l'établissement de corrélations entre propriétés physicochimiques et catalytiques.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - P.B. WEISZ ; *Advances in Catalysis*, 21, 1970, p. 911
- 2 - R. MONTARNAL, J.P. LE PAGE ; *La catalyse au laboratoire et dans l'industrie*, Masson, 1967, p. 231-286.
- 3 - M. PRETTRE ; *J. Chim. Phys.*, 51, 1954, p. 409
- 4 - OVCHINNIKOVA, JOFFE, ROTINJAN : *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 100, 3, 1965, p. 469-470
- 5 - K.C. HISNALL, J.W. LUCAS, K.S.W. SING ; *J. Appl. Chem. London*, 15, 8, 1965, p. 358-362
- 6 - M.T. SAIBOVA, N.A. PASPIO, S. TASHKEDZHACO ; *Uzb. Khim. Zh.*, 12, 1, 1968, p. 9-11
- 7 - W.M. KEELY, H.W. MAYNER ; *J. Chem. Eng. Data*, 8, 7, 1963, p. 297-300
- 8 - A. BIELANSKI, K. DYREK; S. NIZIOL, T. ROMANOWSKA ; *Bull. Ac. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim.*, 15, 12, 1967, p. 603-608
- 9 - C. MOREAU ; *Thèse, Paris*, 1957
- 10 - J.L. DOREMIEUX, A. BOULLE, G. CHAUDRON ; *C.R. Acad. Sc.*, 257, 2, 1963, p. 452-455
- 11 - C. CHARLOT ; *les méthodes de la chimie analytique*, Masson, 1966, p. 621
- 12 - D.G. WICKHAM; E.R. WHIPPLE ; *Talanta*, 10, 1963, p. 314-315
- 13 - S. HAFNER, *Min. Petr. Mitt.*, 40, 1961, p. 207-242
- 14 - SPATH ; *Monatschriften*, 33, 1912, p. 246
- 15 - B.T. KOLONIETS, I.T. SHEFTEL; E.V. KURLINA, G. ICKSTER ; Prosturyakova, *Fiz. Tverd. Tela. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 2, 1959, p. 50-62
- 16 - S. GOCAN ; *Fiz. Stiinte. Technice*, 14, 2, 1963, p. 393-400
- 17 - T.V. ANDRUSHKEVICH, G.K. BORESKOV, V.V. POPOVSKII, L.M. PLYASOVA, L.G. KARAKCHIEV, A.A. OSPAN'KOVICH ; *Kinet. Katal*, 9. (6) 1968, p. 1244-1252

- 107
- 18 - FEITKNECHT, KUMMER; Z. Anorg. chem., 281, 41, 1955
  - 19 - R. TIXIER, J. PHILIBERT ; Vth International Congress on X ray optics and microanalysis, Springer. Verlag. Berlin, 1969, p. 180
  - 20 - S. PEIRS ; Thèse, Lille, 1970
  - 21 - S. BRUNAUER, L.S. DEMING, W.S. DEMING, E. TELLIER, J. Am. Chem. Soc 62, 1940, p. 1723
  - 22 - W.D. HARKINS; G. JURA ; J. Chem. Phys., 11, 1944, p. 430
  - 23 - P. TARTE, J. PREUDHOMME, Spectrochim. Acta, 27 A, 9, 1971, p.1817-183
  - 24 - S. HAFNER ; Zeits. Kritis. 115, 1961, p. 331-358
  - 25 - B.A. De ANGELIS, W.B. WHITE, Spectrochim. Acta, 23 A, 1967, p.985
  - 26 - R.C. WEAST ; Handbook of chemistry and physics, The chemical rubber Co, 1968-1969
  - 27 - MERCK, WEDELING ; Zeits. Anorg. Chem., 186, 1930, p. 67-73
  - 28 - RICHARDSON, VERNON ; J. Phys. Chem., 62, 1958, p. 1153
  - 29 - R. PERTHEL, H. JAHN ; Phys. Status. Solidi, 5 (3), 1964, p.563-568
  - 30 - A. HERPIN, Théorie du magnétisme, Presses universitaires de France, 1968
  - 31 - J. GOCAN ; Stiinte Technice, 14 (2), 1963, p. 393-400
  - 32 - G. BLASSE ; Philips Res. Repts, 18, 1963, p. 383-392
  - 33 - KNOP, OSWALD, REID - KIG, Can J. Chem. 46 (22), 1968, p. 3463-3476
  - 34 - L. NEEL ; Ann. Phys., 3, 1948, p. 137
  - 35 - A. HERPIN ; Bull. Soc. Chim. Fr, 1965, p. 1094
  - 36 - H. BAUSSART, M. LE BRAS, J.M. LEROY ; C.R. Acad. Sci. Paris, Série C, 276, 1973, p. 69-72
  - 37 - LOFFLER, FROHLICH, STILLER ; Géophys. J. Roy. Ast. Soc., 9, 5, 1965, p. 411
  - 38 - V.I. SMIRNOV ; Izv. Akad. Nauk, S.S.S.R., 1, 1957, p. 97-100
  - 39 - H.M. O'BRYAN, G. PARRAVANO : Inter. Sym. Reactivity. Solids, 5 th, Munich, 1964, p. 256-268
  - 40 - O. KUBASCHEWSKI, E. EVANS ; La thermochimie en métallurgie, Gauthier-Villars, 1964

41 - A. ROBIN, J. BENARD ; Annales de Chimie, 10, 1955, p. 389-412

42 - R. BRUNNER ; Z. Elektrochem., 38, 1932, p. 55

43 - HOLGERSON, KARLSSON, Z. Anorg. Chem., 182, 1929, p. 255

44 - J.E. GERMAIN, La catalyse au laboratoire et dans l'industrie, Masson, 1967

45 - KAMENETSKY, Diffusion et transfert de chaleur en cinétique chimique, Akd. Nauk. S.S.S.R., Moscou, 1948

46 - J.E. GERMAIN, Intra. Science. Chemistry reports, 6, 3, 1972, p. 101-135

47 - G.M. SCHWAB, N. THEOPHILIDES ; J. Phys. Chem., 50, 1946, p. 427

48 - J.E. GERMAIN, B. GRAS, J.B. BEAUFILS, L. PONSOLLE ; Bull. Soc. Chim. Fr., 1961, p. 1172

49 - G. DECHY, Thèse, Lille, 1972

50 - MARS, VAN KREVELEN, Chem. Eng. Sci., 41-59, 1954

51 - W.M.H. SACHTLER, N.H. DE BOER. Proc. Third. Int. Congr. Catalysis, Amsterdam, 1964, p. 252

52 - V. MOROOKA, Y. MORIKAWA, A. OZAKI, J. Catal., 7, 1967, p. 23-32

53 - T. TEKEUCHI, M. HONNA, H. TAKEDA, Bull. Chem. Soc. Jap., 39 1966, p. 2101-2104

54 - S. TAN, Y. MORA-ORA, A. OZAKI, J. Catal., 17, 2, 1970, p.125-142

55 - V.A. ROITER, G.I. GOLÓDETZ, Yn. I PYATNITZKY, 4e congrès international de catalyse Moscou, 2, 1968, p. 628-645

56 - J.F. BAILLY LACRESSE, Thèse, Lille, 1967

57 - R. LECOUSTUMER, Thèse, Lille, 1975

58 - J.P. TELLIEZ, Thèse, Lille, 1972

59 - M. VALDELIEVRE, Thèse, Lille, 1972

60 - B. ARGHIROPOULOS, Thèse, Lyon, 1963

61 - C. WAGNER, E. KOCH, Zeits. Phys. Chem. Abt. B, 32, 1936, p.436-446

62 - V.R. LINDE ; Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., 127, 1959, p. 1249-1257

63 - G. BLIZNAKOV, D. KLISSURSKI ; Bulgarian Acad. Sci. Comm. Dep. Chem., 2, 2, 1969, p. 165-171

64 - G.K. BORESKOV, A. PDZISYAK, L.A. KASATKINA ; Kinet. Katal., 4. 3, 1963, p. 388

65 - L. Ya. MARGOLIS, Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk, 2, 1959, p. 225

66 - B. DELMON ; Introduction à la cinétique hétérogène, Technip, 1969

67 - M. VALDELIEVRE, G. DECHY, J.M. LEROY ; C.R. Acad. Sc. Paris, Série C, 276, 1973, p. 1179-1182

68 - S.V. GEREI, E.V. ROZHKOVA, Ya.B. GOROKHOVATSKY, J. Catal., 28, 3, 1973, p. 341-350

69 - Infrared Spectra of adsorbed species. Academic Press. 1966, p. 47

70 - Ya. M. GRIGOR'EV, E.Y. POZDNYAKO, V.N. FILINONOV ; Zh. Fiz. Khim. 46, 2, 1972; p. 316-320

71 - H. BAUSSART, J.M. LEROY ; Soc. Chim. de Belgique, Assemblée annuelle, Bruxelles.

72 - A.J. GOODSEL ; J. Catal., 30, 1973, p. 175-186

73 - E.V. ROZHKOVA, S.V. GEREI, Ya. B. GOROKHOVATSKY ; J. Catal., 29, 1973, p. 1-7

74 - WOLKENSTEIN Advances in Catalysis, 12, 5, 1960, p.189-262

