

50376
1987
213

50376
1987
213

N° d'ordre : 114

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

Mention Spectrochimie

par

Maryse PINABIAU

PREPARATION , CARACTERISATION ET
PERFORMANCES CATALYTIQUES DE
RESERVOIRS D'HYDROGENE
"INTERMETALLIQUES TERRES RARES -
NICKEL OXYDES"

Soutenue le 25 mai 1987 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

J.P. BONNELLE

Président

D. DELAFOSSE

Rapporteur

Y. BARBAUX

Rapporteur

J.P. MARCQ

Examineur

C.K. VINH

Examineur

G. LECLERCQ

Examineur

Ce travail a été effectué au laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène, U.A. C.N.R.S. n° 402, de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres-Artois.

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude à son Directeur, Monsieur le Professeur J.P. BONNELLE, pour m'avoir permis d'effectuer un travail de recherche dans son laboratoire. Je lui suis reconnaissante des conseils avisés et des critiques judicieuses qu'il m'a prodigués au cours de l'élaboration de ce travail.

Madame D. DELAFOSSE, Directeur de Recherche au C.N.R.S., Université de Paris VI, a bien voulu examiner de façon très approfondie ce travail et participer au jury de cette thèse. Je tiens à lui présenter à cette occasion mes remerciements les plus respectueux.

Les tests catalytiques en unité pilote ont été effectués au laboratoire semi-industriel de la Société B.P. France. Que Monsieur J.P. MARCQ, Ingénieur de Recherches à la Société B.P. France, soit ici remercié pour sa collaboration.

J'adresse également mes remerciements à Monsieur C.K. VINH, Chef du service Documentation et Coordination Recherches, B.P. France, pour les nombreuses discussions que nous avons eues et pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de participer au jury de cette thèse.

Madame G. LECLERCQ, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres-Artois, a accepté d'examiner ce travail. Je l'en remercie vivement.

Je tiens à remercier particulièrement Mademoiselle Y. BARBAUX, Maître de conférences à l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres-Artois, pour l'attention avec laquelle elle a suivi ce travail. Sa rigueur scientifique et sa constante disponibilité à mon égard ont été autant d'éléments décisifs dans l'aboutissement de ce travail. Qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

J'associe à ces remerciements tous les membres du laboratoire ainsi que le personnel technique pour l'aide qu'ils m'ont apportée.

La réalisation dactylographique de cette thèse a été faite par Madame C. DESBONNET avec beaucoup de dévouement et d'efficacité, le tirage par Madame L. SAINLEGER. Je les remercie très sincèrement.

Enfin, que tous mes camarades de laboratoire, qui par leur aide scientifique ou morale et leur bonne humeur communicative ont rendu agréable mon séjour dans ce laboratoire, soient ici chaleureusement remerciés. Je leur exprime toute mon amitié.

S O M M A I R E

--0000000--

	Page
I N T R O D U C T I O N G E N E R A L E	1
 <u>P R E M I E R E P A R T I E :</u>	
"PREPARATION, DOSAGE ET ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE DE RESERVOIRS D'HYDROGENE",	
 <u>C H A P I T R E I</u> : PREPARATION DES OXHYDRURES	 4
1 - INTRODUCTION.....	4
2 - LES COMPOSES INTERMETALLIQUES DE TYPE LnNi_5 (Ln : Terres Rares).....	5
a) DOMAINE D'EXISTENCE.....	5
b) ORIGINE ET COMPOSITION DES ALLIAGES UTILISES.....	5
3 - LES HYDRURES METALLIQUES.....	7
a) GENERALITES SUR L'HYDRURATION DES ALLIAGES METALLIQUES.	7
b) DESCRIPTION D'UNE COURBE ISOTHERME D'HYDRURATION.....	8
c) PREPARATION DES HYDRURES.....	12

4 - OXYDATION DES HYDRURES METALLIQUES ET STOECHIOMETRIE.....	14
a) ETATS OXYDES ET STOECHIOMETRIE.....	14
b) PREPARATION DES OXHYDRURES.....	16
b-1) Oxydation partielle.....	16
b-2) Oxydation totale.....	16
5 - CONDITIONS DE REDUCTION DES OXHYDRURES ET STOECHIOMETRIE..	17
a) HYDRURES "PARTIELLEMENT OXYDES".....	17
b) HYDRURES "TOTALEMENT OXYDES".....	17
6 - MESURES DES AIRES SPECIFIQUES.....	18
<u>C H A P I T R E I I</u> : DOSAGE DES RESERVOIRS d'HYDROGENE ...	20
1 - INTRODUCTION.....	20
2 - PRINCIPE DE LA METHODE ET CONDITIONS EXPERIMENTALES.....	21
3 - EXPLOITATION DES RESULTATS.....	23
4 - RESULTATS ET DISCUSSION.....	25
5 - PROPRIETES DU RESERVOIR $MmNi_{5,1,7}O_{8,0}H_{8,0}$	28
a) MARQUAGE AU DEUTERIUM.....	28
b) REGENERATION DU RESERVOIR.....	30
c) DIFFUSION DE L'ESPECE HYDROGENE DU RESEAU VERS LA SURFACE.....	30
d) EVOLUTION DE LA QUANTITE D'HYDROGENE EXTRACTIBLE EN FONCTION DU TEMPS D'ATTENTE SOUS HELIUM.....	32
6 - CONCLUSION.....	34

<u>C H A P I T R E</u> <u>I I I</u> : ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE.....	36
1 - INTRODUCTION.....	36
2 - RESULTATS DE DIFFRACTION X.....	36
a) ECHANTILLONS A BASE DE LANTHANE.....	36
a-1) Oxhydrure $\text{LaNi}_5\text{O}_{0,4}$	37
a-2) Oxhydrure $\text{LaNi}_5\text{O}_{6,5}$	37
b) ECHANTILLONS A BASE DE MISCHMETAL.....	37
b-1) Alliage MmNi_5 gardé à l'air.....	41
b-2) Oxhydrure $\text{MmNi}_5\text{O}_{0,09}$	41
b-3) Oxhydrure $\text{MmNi}_5\text{O}_{6,76}$	41
b-4) Oxhydrure réduit $\text{MmNi}_5\text{O}_{1,7}\text{H}_{8,0}$	45
b-5) Oxhydrure $\text{MmNi}_5\text{O}_{1,7}\text{H}_{8,0}$ après remise à l'air.....	45
3 - RESULTATS DE MICROSCOPIE ELECTRONIQUE.....	47
4 - RESULTATS S.P.X.....	47
a) DESCRIPTION DES TRAITEMENTS EFFECTUES AVANT L'ANALYSE S.P.X. - NOMENCLATURE.....	50
a-1) Alliages LaNi_5 et MmNi_5	50
a-2) Hydrures "partiellement oxydés" : $\text{LaNi}_5\text{O}_{0,4}$ et $\text{MmNi}_5\text{O}_{0,09}$	50
a-3) Hydrures "totalement oxydés" : $\text{LaNi}_5\text{O}_{6,5}$ et $\text{MmNi}_5\text{O}_{6,76}$	50
a-4) Réduction des hydrures "totalement oxydés".....	50
a-5) Consommation des espèces hydrogène du réservoir par l'isoprène à 150° C.....	62
b) NATURE DES ESPECES.....	62
b-1) Le lanthane.....	62
b-2) Le cerium.....	63
b-3) L'oxygène.....	64
b-4) Le nickel.....	66

c) REPARTITION DES ESPECES A LA SURFACE. EVOLUTION EN FONCTION DES DIFFERENTS TRAITEMENTS.....	70
c-1) Alliages LaNi_5 et MmNi_5 gardés à l'air.....	70
c-2) Hydrures "partiellement oxydés" : $\text{LaNi}_{5,0,4}$ et $\text{MmNi}_{5,0,09}$	70
c-3) Hydrures "totalement oxydés" : $\text{LaNi}_{5,6,5}$ et $\text{MmNi}_{5,6,76}$	70
c-4) Oxhydrures réduits sous hydrogène à 300° C.....	70
c-5) Oxhydrure $\text{MmNi}_{5,1,7}\text{H}_{8,0}$ après épuisement du réservoir d'hydrogène par l'isoprène à 150° C.....	73
5 - DISCUSSION.....	73
6 - CONCLUSION.....	78

DEUXIEME PARTIE :

"TESTS CATALYTIQUES"

<u>CHAPITRE IV</u> : MODELE CINETIQUE D'EXTRACTION DE L'HYDROGENE.....	80
1 - INTRODUCTION.....	80
2 - DESCRIPTION DES DIFFERENTES ETAPES DE REACTION.....	80
3 - MODELE CINETIQUE PROPOSE.....	81
a) BLOCAGE DES SITES PENDANT LA CONSOMMATION DE L'HYDRO- GENE DU RESERVOIR PAR L'ISOPRENE.....	81
b) MODELE CINETIQUE PROPOSE.....	83
b-1) Présentation du modèle.....	83
b-2) Cinétique initiale.....	84

b-3) Cinétique de diffusion.....	85
b-4) Cinétique de blocage des sites.....	87
b-5) Vérification du modèle.....	88
4 - DISCUSSION DU PHENOMENE DE BLOCAGE DES SITES.....	92
5 - CONCLUSION.....	93
<u>C H A P I T R E V : ACTIVITE CATALYTIQUE</u>	94
1 - INTRODUCTION.....	94
2 - HYDROGENATION DE DIENES.....	94
a) CONDITIONS EXPERIMENTALES DES TESTS CATALYTIQUES.....	94
b) RESULTATS DES TESTS CATALYTIQUES.....	95
b-1) Hydrogénation de l'isoprène sur les hydrures "partiellement oxydés".....	95
b-2) Hydrogénation de l'isoprène sur les hydrures "complètement oxydés".....	96
c) DISCUSSION.....	99
3 - HYDROGENATION DU NAPHTALENE.....	101
a) CONDITIONS EXPERIMENTALES.....	101
b) RESULTATS ET DISCUSSION.....	101
4 - CONCLUSION.....	105
C O N C L U S I O N G E N E R A L E	107
B I B L I O G R A H I E.....	111

<u>A N N E X E S</u>	116
<u>ANNEXE I</u> :	
HYDRURATION.....	116
<u>ANNEXE II</u> :	
REACTIONS CATALYTIQUES.....	118
<u>ANNEXE III</u> :	
SPECTROMETRIE DE MASSE.....	123
<u>ANNEXE IV</u> :	
THERMOGRAVIMETRIE.....	128
<u>ANNEXE V</u> :	
SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS.....	131
BIBLIOGRAPHIE DES ANNEXES.....	139

I N T R O D U C T I O N G E N E R A L E

--oo0oo--

INTRODUCTION GENERALE

--00000--

Les composés intermétalliques à base de terres rares et de métaux de transition ont été largement étudiés pour leurs propriétés à former des hydrures : lorsqu'ils sont soumis à des pressions d'hydrogène importantes (50 à 150 bars) et à des températures plus ou moins élevées, ils absorbent l'hydrogène, souvent en grande quantité et sous un très faible volume (1). La restitution du gaz s'effectue par un faible apport de calories.

Parmi l'ensemble des hydrures existants, les composés de type LaNi_5 occupent une place éminente : l'hydrure du composé LaNi_5 a la capacité volumique d'absorption la plus grande, deux fois celle de l'hydrogène liquide, une pression de dissociation voisine de la pression atmosphérique à température ambiante accompagnées d'une grande facilité de première hydrogénation et d'une vitesse de réaction élevée (2). Toutes ces caractéristiques le rendent très attrayant pour les applications malgré un coût actuel élevé mais qui peut être réduit par le remplacement du lanthane par un mélange de terres rares. Les applications liées à l'existence d'un tel réservoir sont nombreuses : stockage de l'hydrogène, purification de l'hydrogène, stockage de récupération ou de transformation de calories (pompes à chaleur), stockage de l'électricité (électrodes d'accumulateurs), etc... (3,4). Les recherches se sont ensuite orientées vers l'utilisation des intermétalliques et des hydrures correspondants en catalyse et en particulier dans les réactions d'hydrogénation. En effet, les composés intermétalliques absorbent l'hydrogène à l'état atomique, suggérant donc que la surface est capable de dissocier l'hydro-

gène moléculaire (2) ; les hydrures ainsi formés constituent des réservoirs d'hydrogène actifs.

Ils ont été étudiés dans la synthèse de l'ammoniac, dans l'hydrogénation du monoxyde de carbone, dans l'hydrogénation et l'isomérisation d'hydrocarbures insaturés (5-10).

L'oxygène a été considéré, pendant longtemps, comme un poison pour les hydrures (11,12,13).

Les travaux de WALLACE et coll. (6,14,15,16) ont montré que l'intermétallique LaNi_5 était transformé au cours de la réaction de conversion du gaz de synthèse : le catalyseur, après réaction, est constitué de particules de nickel de $0,5 \mu\text{m}$ de diamètre déposées sur La_2O_3 . La ségrégation des atomes de surface et l'accumulation de métal pendant la réaction catalytique, supposé être responsable de l'activité d'hydrogénation, ont été observées par d'autres chercheurs (17) et pour d'autres hydrures d'intermétalliques (18). Ceci suggère que l'oxygène pouvait jouer un rôle important pour les propriétés catalytiques de tels composés en créant un système proche de métaux supportés sur une matrice oxyde.

WALLACE distingue plusieurs types de catalyseurs obtenus selon différentes procédures d'oxydation des intermétalliques : les agents oxydants utilisés sont le gaz de synthèse, l'oxygène, le monoxyde d'azote (14,15,16). Les catalyseurs oxydés sont actifs dans la conversion du CO/H_2 et produisent du méthane, les catalyseurs traités par l'oxygène sont beaucoup plus performants dans l'hydrogénation de l'éthylène que l'intermétallique initial.

Notre travail porte sur l'étude des propriétés structurales et catalytiques de composés intermétalliques à base de terres rares et de nickel soumis à divers traitements alternés d'oxydation et de réduction.

Nous nous sommes particulièrement attachés à l'étude de l'absorption de l'hydrogène par les hydrures d'intermétalliques oxydés, désormais appelés "oxhydrures".

De nombreux systèmes sont capables d'absorber l'hydrogène dans certaines conditions de températures et de pressions :

- Les hydrures métalliques constituent des "éponges" à hydrogène bien connues.

- Les bronzes d'hydrogène, de formule H_xMO_y où M est un métal de transition, insèrent l'hydrogène atomique sous faible pression et à température ambiante. Ils ont fait l'objet de nombreuses études et parmi eux, on peut citer $H_{0,5}WO_3$, $H_{1,6}MoO_3$ et $H_{3,8}V_2O_5$ qui sont les plus célèbres (19).

- Dans notre laboratoire, il a été montré que les chromites de cuivre (Cu-Cr-O) pouvaient être assimilés à des réservoirs d'hydrogène comparables donc à des bronzes (20).

Jusqu'à ce jour, l'absorption de l'hydrogène par les composés intermétalliques oxydés n'a jamais été étudiée. Il était donc intéressant de voir si les oxhydrures pouvaient, eux-aussi, se comporter en réservoir d'hydrogène. Notre travail s'est limité à l'étude de trois composés : $LaNi_5O_x$, $CFMNi_5O_x$, $MmNi_5O_x$ (CFM : Cerium-Free Mischmétal, Mm : Mischmétal) à des teneurs en oxygène variables.

Ce mémoire est divisé en deux parties :

- La première partie est consacrée aux méthodes de préparation des oxhydrures (chapitre I) ; la mise en évidence de l'existence de réservoir d'hydrogène dans ces solides ainsi que le dosage du réservoir sont décrits dans le chapitre II. Nous avons ensuite caractérisé les échantillons à l'aide de différentes techniques (spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X, diffraction X, microscopie électronique) en fonction des différents traitements (chapitre III).

- Dans la deuxième partie, relative aux tests catalytiques, nous proposons tout d'abord un modèle cinétique d'extraction de l'hydrogène contenu dans ces solides (chapitre IV). Puis les propriétés catalytiques des oxhydrures sont examinées dans deux réactions : dans l'hydrogénation de diènes en microréacteur et l'hydrogénation du naphthalène en unité pilote (chapitre V).

La description des montages utilisés ainsi que les caractéristiques essentielles des différentes techniques d'analyse sont reportées dans une partie "ANNEXES".

P R E M I E R E P A R T I E

"PREPARATION, DOSAGE ET ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE
DE RESERVOIRS D'HYDROGENE".

--0000000--

C H A P I T R E I

-=0000000=-

PREPARATION DES OXHYDRURES

PREPARATION DES OXHYDRURES

--0000000--

1 - INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré à la préparation des échantillons.

Les traitements successifs que subissent les alliages de départ conduisant à l'élaboration des oxhydrures sont décrits. Ils peuvent être résumés en trois étapes :

- Hydruration
- Oxydation partielle ou totale
- Réduction

Une étude par thermogravimétrie a permis de mettre en évidence l'existence de deux états oxydés stables et définis pour chacun des hydrures étudiés dans ce travail. Nous nous sommes appuyés sur ces résultats, que nous rappelons, pour déterminer les conditions de température de l'oxydation pour obtenir soit un hydrure "partiellement oxydé", soit un hydrure "totalement oxydé".

Les conditions de réduction, les stoéchiométries et les aires spécifiques des différents composés obtenus mesurées à l'état oxyde et à l'état réduit, sont également présentées dans ce chapitre.

2 - LES COMPOSES INTERMETALLIQUES DE TYPE LnNi_5 (Ln : Terres rares).

a) DOMAINE D'EXISTENCE

Le diagramme de phases La-Ni (figure I.1) présente plus de particularités dans la partie 50-100% atomes de nickel que dans la moitié riche en lanthane qui ne comporte qu'un composé défini (La_3Ni).

BUSCHOW et VAN MAL (21) ont étudié ce domaine et ont observé les composés suivants :

- LaNi
- LaNi_2
- LaNi_3
- La_2Ni_7
- LaNi_5

Ce dernier a un domaine d'existence relativement grand à température élevée, soit :

à 1200°C , $\text{LaNi}_{4,85}$ - $\text{LaNi}_{5,40}$

à 1100°C , $\text{LaNi}_{4,90}$ - $\text{LaNi}_{5,10}$

à 1000°C , $\text{LaNi}_{4,95}$ - $\text{LaNi}_{5,05}$

L'alliage LaNi_5 peut se prêter à de nombreuses substitutions métalliques, concernant la plupart des métaux de transition et des terres rares, et dans une gamme de concentrations étendue.

Les alliages de départ utilisés dans ce travail sont :

- LaNi_5
- MmNi_5
- CFMNi_5

Mm et CFM sont respectivement le mischmétal et le Cerium-Free Mischmétal, termes désignant un mélange de terres rares en quantités variables.

b) ORIGINE ET COMPOSITION DES ALLIAGES UTILISES

Les alliages proviennent de HY-STOR, ils sont élaborés

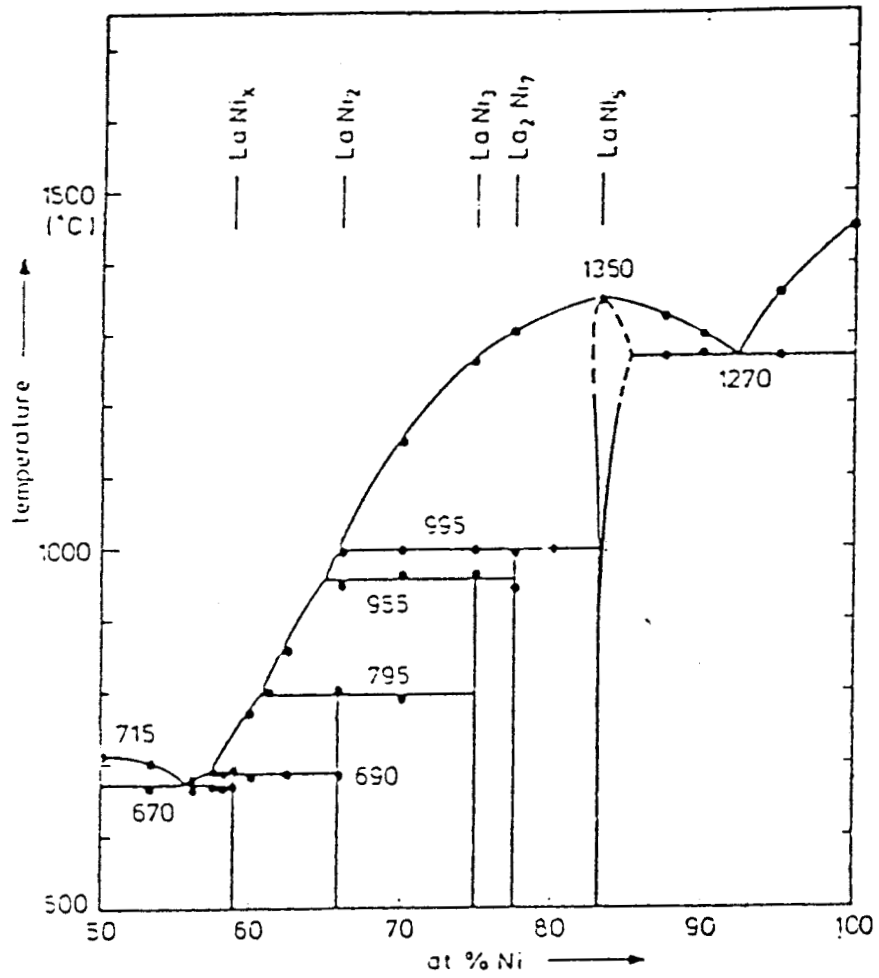


FIG. I.1 : DIAGRAMME DE PHASES La-Ni (domaine 50-100% Ni).



par le procédé de cofusion des éléments métalliques en four à induction à haute fréquence, sous vide moléculaire.

La composition du mischmétal étudié, en pourcentages en poids, est la suivante :

- 48% Cerium
- 33% Lanthane
- 13% Néodyme
- 4% Praséodyme
- 1,5% autres terres rares.

Celle du Cerium-Free Mischmétal est :

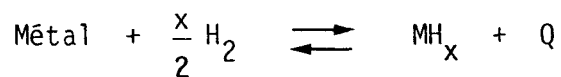
- 66% Lanthane
- 25% Néodyme
- 8% Praséodyme
- 1% autres terres rares.

La pureté des alliages métalliques est de 99,8%.

3 - LES HYDRURES METALLIQUES

a) GENERALITES SUR L'HYDRURATION DES ALLIAGES METALLIQUES

Les hydrures métalliques sont des composés solides formés par action directe de l'hydrogène gazeux sur un métal ou un alliage, de façon réversible, schématisée par la réaction suivante :



La première réaction du composé intermétallique avec l'hydrogène se produit après un certain temps "d'incubation" ; l'échantillon massif se pulvérise au cours de sa transformation en hydrure. Cette première réaction s'appelle la phase d'activation.

Une fois l'activation de l'alliage réalisée, l'absorption et la désorption d'hydrogène se font beaucoup plus rapidement. On soumet ainsi le composé à une série de cycles d'absorption-désorption d'hydrogène : cycles d'hydruration au cours desquels la taille des grains évolue. L'introduction d'hydrogène dans le réseau de l'alliage engendre des

tensions qui provoquent le fractionnement des grains observé. Après les cycles d'hydruration, le composé garde la structure métallique de l'alliage mais la maille a subi un accroissement en volume.

Plusieurs auteurs (22) ont noté que l'hydrure de LaNi_5 et des alliages apparentés conserve la structure hexagonale mais avec un accroissement de 20 à 25% par rapport à celle de l'alliage initial. La maille reprend ses dimensions initiales après désorption totale de l'hydrogène.

Les paramètres importants de la réaction d'hydruration sont la pression d'hydrogène, la température et le nombre de cycles ; ils dépendent de la nature de l'alliage.

Du point de vue thermodynamique, l'hydruration sera d'autant plus grande que la pression d'hydrogène sera élevée et la température basse. La cinétique de la réaction par contre est favorisée par une élévation de température. Il faut donc choisir une température d'hydruration ni trop basse car la vitesse de réaction serait trop lente, ni trop élevée car le degré d'hydruration serait trop faible.

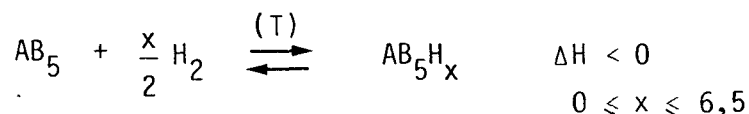
La deuxième difficulté expérimentale est de savoir comment évolue la taille des grains au cours des cycles d'hydruration. Des expériences de granulométrie réalisées sur l'alliage LaNi_5 (23) ont montré que la taille des grains de l'alliage déshydruré n'évoluait plus après 20 cycles sous 40 bars d'hydrogène, à l'ambiante.

Dans notre cas, une dizaine de cycles sont suffisants pour stabiliser la granulométrie et l'aire spécifique.

b) DESCRIPTION D'UNE COURBE ISOTHERME D'HYDRURATION

L'étude thermodynamique de la réaction d'hydruration en phase solide-gaz montre qu'elle est réversible et reproductible pour une température donnée, lorsque l'alliage a été activé (23,24).

Soit AB_5 un alliage de type LaNi_5 :



L'absorption ou la désorption de l'hydrogène s'effectue

expérimentalement par variation imposée et progressive de la pression d'hydrogène régnant au-dessus de la poudre d'alliage, à une température maintenue constante.

Dans ce cas, la variation de la concentration en hydrogène x en fonction de la pression p constitue une courbe isotherme représentée sur la figure I.2. L'isotherme comporte trois parties :

- aux faibles valeurs de x :

La branche montante correspond à la solution de l'hydrogène dans le composé monophasé appelée phase α .

- aux valeurs moyennes de x :

x varie beaucoup et p reste pratiquement constante. Cette valeur de la pression est caractéristique de l'alliage, à la température de réaction (figure I.3).

Cette branche presque horizontale appelée palier ou plateau correspond à l'existence d'un domaine diphasé : la phase hydrure β se forme au détriment de la phase α lors de l'absorption et inversement pendant la désorption.

Lorsque la température augmente, la largeur du domaine diphasé diminue et la hauteur des plateaux s'élève. Au-delà d'une température critique T_c , le plateau disparaît, les branches α et β se rejoignent par un point d'inflexion.

- aux fortes valeurs de x :

Cette troisième partie correspond à la seule présence de l'hydrure β qui continue de s'enrichir en hydrogène lorsque l'on augmente la pression.

- Hysteresis :

Les isothermes d'absorption et désorption, bien que comportant tous deux les trois parties décrites ci-dessus, ne sont pas confondus : pour une même valeur de x , pour tous les alliages de type LaNi_5 étudiés, il est vérifié que la valeur moyenne de la pression du plateau d'absorption est supérieure à celle du plateau de désorption. Ceci constitue le phénomène d'HYSTERESIS.

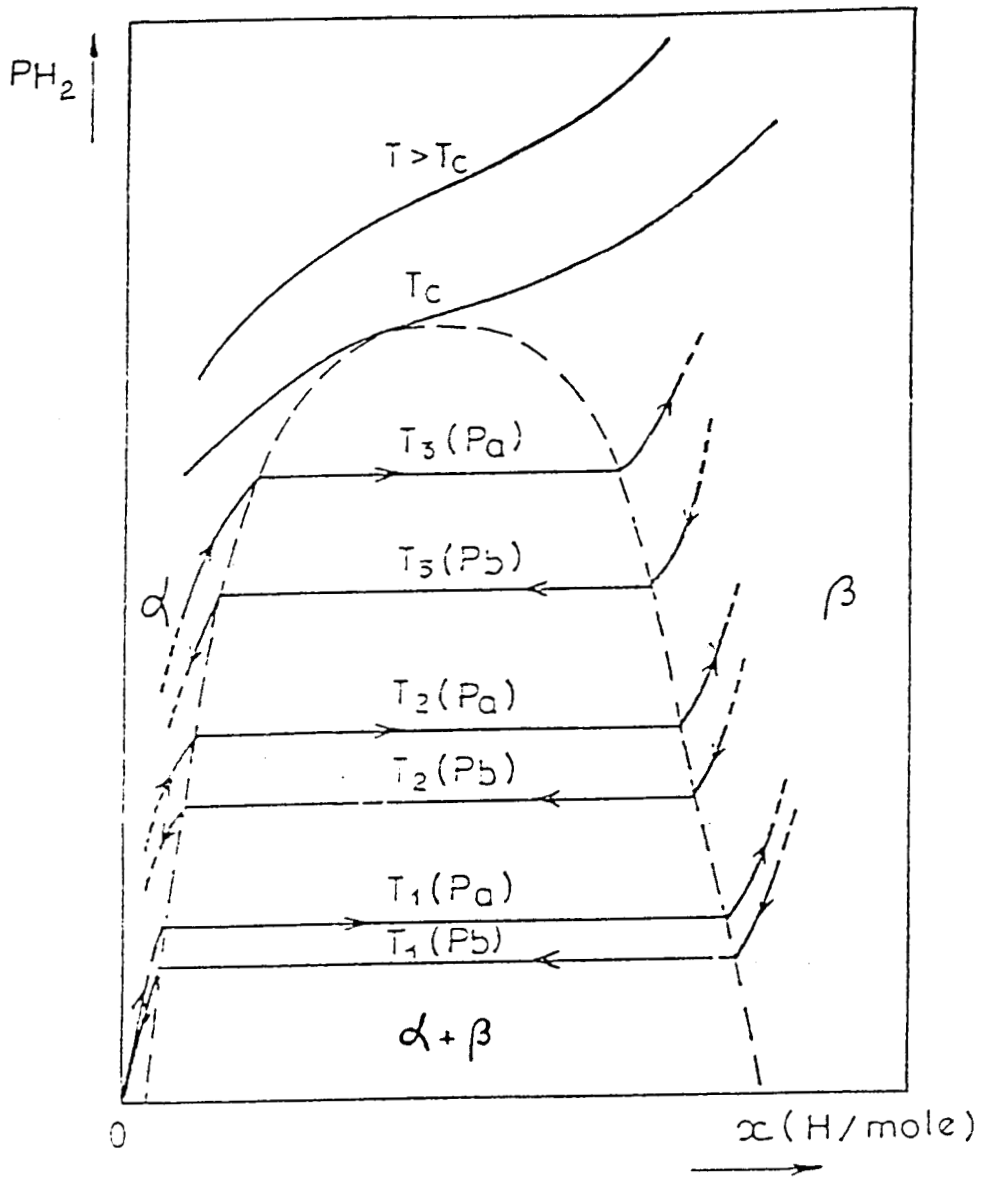


FIG. I.2 : ISOTHERMES D'HYDRURATION.

P_a : pression d'absorption

P_b : pression de désorption



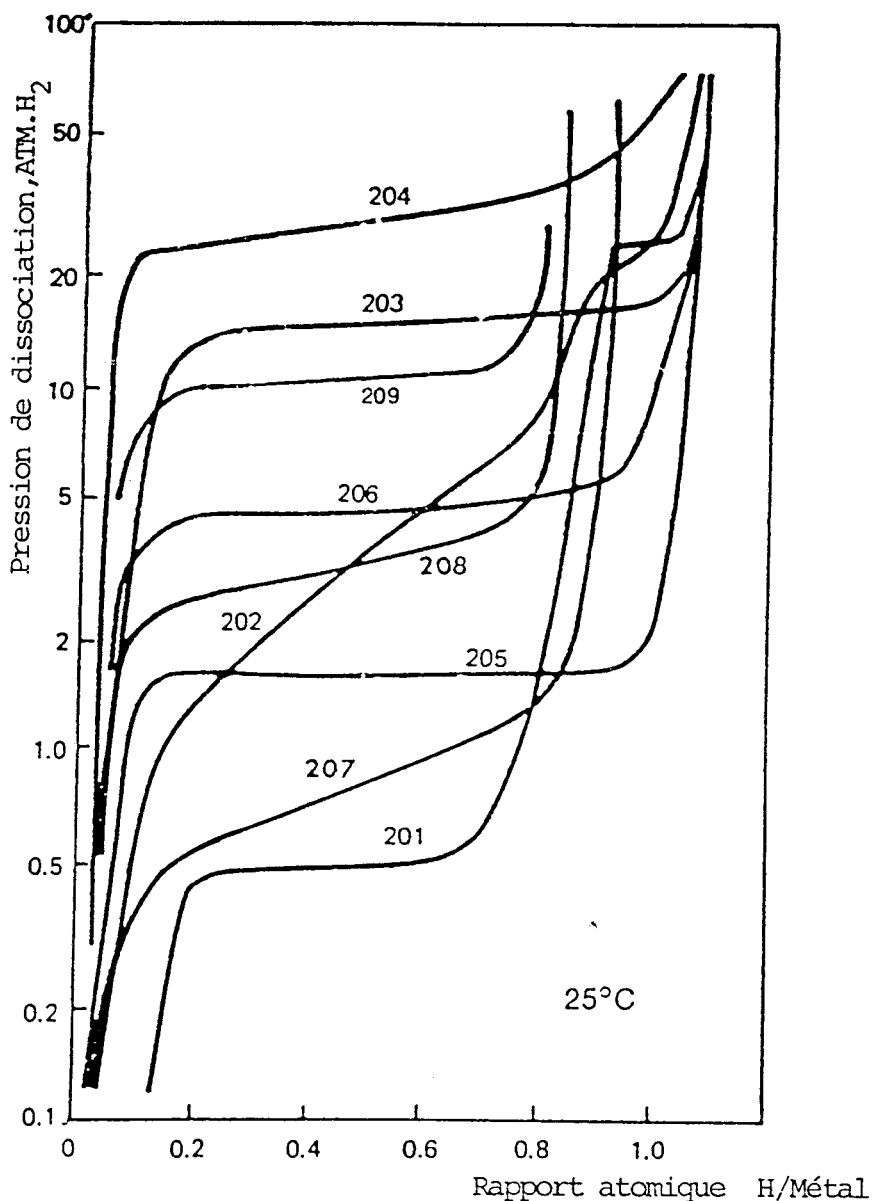


FIG. I.3 : COURBES DE DESORPTION DE DIFFERENTS ALLIAGES .

N°	Alliages
201	CaNi ₅
202	(Ca _{0,7} Mn _{0,3})Ni ₅
203	(Ca _{0,2} Mn _{0,8})Ni ₅
204	MnNi ₅
205	LaNi ₅
206	CFMnNi ₅
207	LaNi _{4,7} Al _{0,3}
208	MnNi _{4,5} Al _{0,5}
209	Mn _{4,15} Fe _{0,85}



Il est attribué (25) à la formation de contraintes compressives au sein du matériau lors de l'absorption ; alors que, lors de la désorption, il se produit une relaxation de ces contraintes : la pression du plateau de désorption correspond alors à un état chimique proche de l'équilibre et peut être considérée comme la pression d'équilibre de la réaction (dans la mesure où l'équilibre chimique est effectivement réalisé). Elle varie en fonction de la température selon la loi de VAN'T HOFF ; cette variation permet de calculer les grandeurs thermodynamiques relatives à l'hydruration du métal suivant la relation suivante :

$$\text{Log } P_{H_2} = \frac{\Delta H^\circ}{RT} - \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

Un hydrure sera d'autant plus difficile à décomposer que son enthalpie de formation sera plus négative.

L'enthalpie de formation de l'hydrure de LaNi_5 est de -7,6 Kcal/mole.

c) PREPARATION DES HYDRURES

Le montage utilisé pour l'hydruration des alliages est décrit dans l'annexe I.

La procédure expérimentale est la même pour tous les échantillons. Elle comprend les opérations suivantes :

- broyage grossier de l'alliage
- mise sous vide à 350° C afin d'effectuer un dégazage des surfaces métalliques
- mise sous pression d'hydrogène et retour à la température ambiante
- mise sous vide d'une dizaine d'heures afin de désorber l'hydrogène
- cycles d'hydruration : l'activation est poursuivie par une série de cycles hydrogène-vide dans des conditions de pression et de température dépendant de la nature de l'alliage.

Le tableau suivant décrit les conditions d'hydruration choisies pour chaque échantillon :

ECHANTILLON	ACTIVATION	CYCLES D'HYDRURATION
LaNi ₅	P _{H₂} = 40 bars T = 350° C	8 cycles P _{H₂} = 40 bars T = 25° C
MmNi ₅	P _{H₂} = 80 bars T = 350° C	10 cycles P _{H₂} = 80 bars T = 350° C
CFMNi ₅	P _{H₂} = 70 bars T = 350° C	10 cycles P _{H₂} = 65 bars T = 340° C

L'alliage LaNi₅ est facilement activé sous forme d'hydrure et absorbe ou désorbe l'hydrogène à température ambiante très rapidement. Dans le cas de MmNi₅, l'activation est plus difficile ; il faut des pressions d'hydrogène et une température plus élevées pour obtenir une bonne pulvérisation de l'alliage.

La substitution du lanthane par le cerium et les autres terres rares modifie donc les propriétés caractéristiques de l'hydruration.

A 25° C, la pression de désorption de l'hydrure de LaNi₅ est voisine de la pression atmosphérique ; elle est de 4 bars pour l'hydrure de CFMNi₅ et d'une vingtaine de bars pour l'hydrure de MmNi₅.

Il est à noter qu'une faible différence des enthalpies de formation provoque une grande variation de la pression (1,4 Kcal/mol H₂ correspond à un changement d'un facteur 10 sur la pression) (23). Plusieurs facteurs peuvent influencer les conditions thermodynamiques et/ou cinétiques de l'hydruration : facteurs géométriques, valence des atomes, affinité des éléments pour l'hydrogène, enthalpie de formation des composés intermétalliques de départ, etc... (4).

4 - OXYDATION DES HYDRURES METALLIQUES ET STOECHIOMETRIE

a) ETATS OXYDES ET STOECHIOMETRIE

Les hydrures oxydés sont appelés oxhydrures.

Des travaux précédents (26) ont montré que les hydrures de LaNi_5 et MmNi_5 ne possédaient que deux états oxydés définis et stables. Nous avons pu vérifier que l'hydrure de CFMNi_5 avait le même comportement face à l'oxydation.

Les études thermogravimétriques des hydrures de LaNi_5 , MmNi_5 et CFMNi_5 , pendant l'oxydation de 20°C à 480°C , ont mis en évidence l'existence de deux états d'oxydation stables, de stœchiométrie définie :

- L'un entre 20°C et 150°C :
 - . $\text{LaNi}_5\text{O}_{0,4}$
 - . $\text{MmNi}_5\text{O}_{0,09}$
 - . $\text{CFMNi}_5\text{O}_{0,3}$

- L'autre après 440°C où l'oxydation est totale :
 - . $\text{LaNi}_5\text{O}_{6,5}$
 - . $\text{MmNi}_5\text{O}_{6,76}$
 - . $\text{CFMNi}_5\text{O}_{6,53}$

L'état final, 480°C sous oxygène, est pris comme référence en supposant qu'il correspond aux formes les plus oxydées de chaque terre rare et au degré d'oxydation + 2 pour le nickel. Entre ces deux températures, la stœchiométrie évolue continuellement. Cependant, l'allure des courbes représentant les variations de masse avec la température (figures I.4 et I.5) laisse apparaître deux domaines différents, marqués par un point d'inflexion vers 270°C . L'étude structurale par diffraction X de ces hydrures pendant leur oxydation de 20°C à 570°C a montré que la première étape de l'oxydation ($T < 300^\circ\text{C}$) correspondait à une oxydation de surface : jusque 360°C , les composés gardent leur structure de départ - structure hexagonale de type CaCu_5 - ; chaque grain est constitué d'un coeur d'alliage métallique entouré d'une couche d'oxydes amorphes.

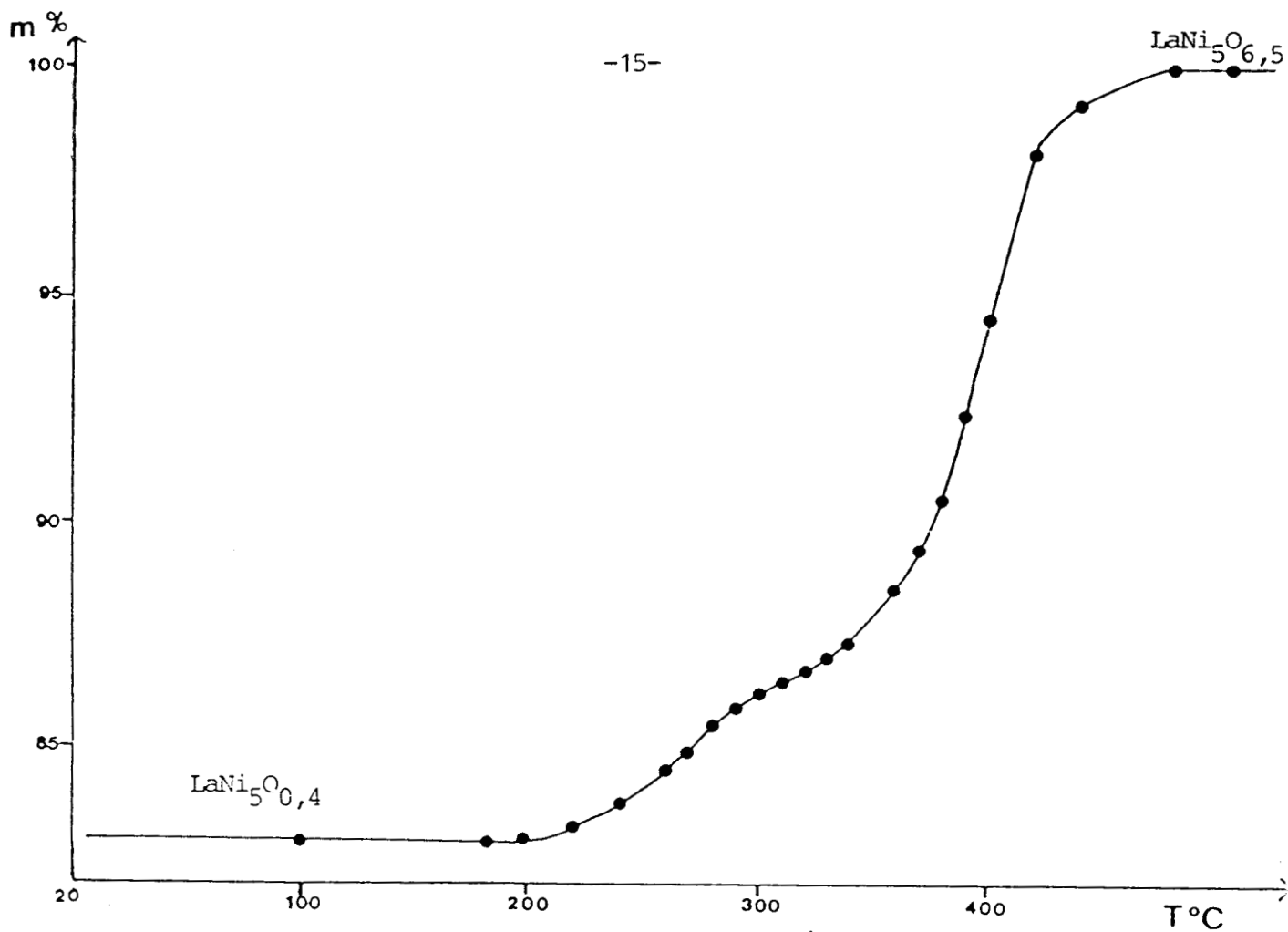


FIG. I.4 : Variation de la masse en fonction de la température pendant l'oxydation de l'hydrure de LaNi_5 .

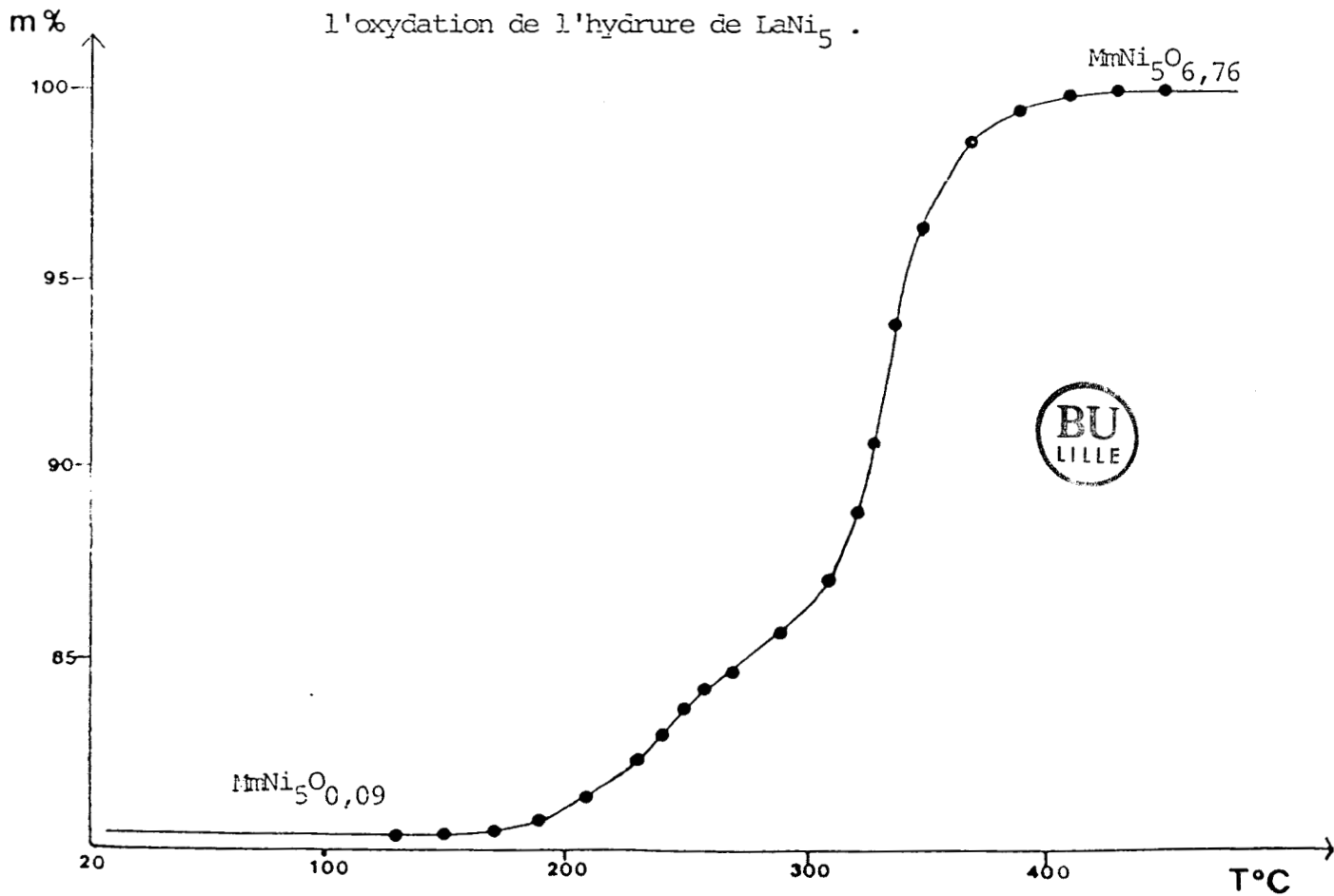


FIG. I.5 : Variation de la masse en fonction de la température pendant l'oxydation de l'hydrure de MnNi_5 .

Après 430° C, la structure est détruite ; les composés sont complètement oxydés. La seconde étape de l'oxydation (T > 300° C) correspond donc à une oxydation de coeur des hydrures.

b) PREPARATION DES OXHYDRURES

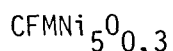
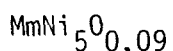
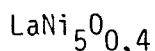
Deux séries d'oxhydrures ont été préparées suivant les deux types d'oxydation décrits ci-dessus :

- Oxydation partielle
- Oxydation totale.

b-1) oxydation partielle

L'oxydation de surface a lieu lors du contact de l'alliage hydruré avec l'air à température ambiante.

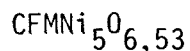
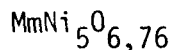
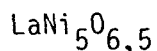
La stoéchiométrie des oxhydrures obtenus est la suivante :



b-2) oxydation totale

Les échantillons hydrurés désorbés sont placés sous flux d'air sec à la pression atmosphérique, à température ambiante et chauffés jusque 440° C pendant vingt heures. Ils sont ensuite refroidis progressivement toujours sous flux d'air, jusqu'à température ambiante.

Les composés obtenus sont complètement oxydés ; ils ont pour formule supposée :



5 - CONDITIONS DE REDUCTION DES OXYDRURES ET STOECHIMETRIE

Nous avons suivi, par thermogravimétrie, les variations de masse en fonction de la température de 20° C à 450° C de chacun des oxydrures soumis à une atmosphère d'hydrogène. L'appareillage utilisé est décrit dans l'annexe IV.

a) HYDRURES "PARTIELLEMENT OXYDES"

Dans le cas des hydrures faiblement oxydés - $\text{LaNi}_{50,4}$, $\text{MmNi}_{50,09}$, $\text{CFMNi}_{50,3}$ - une très faible perte de masse est décelable entre 250° C et 300° C ; au-delà de cette température la masse reste stable.

Les stœchiométries en oxygène ne sont pratiquement pas modifiées et restent identiques à celles déterminées avant réduction.

b) HYDRURES "TOTALEMENT OXYDES"

La même expérience est réalisée sur les composés : $\text{LaNi}_{56,5}$, $\text{MmNi}_{56,76}$ et $\text{CFMNi}_{56,53}$. Mais à la différence des précédents, on observe une perte de masse importante qui atteint un palier après 5 à 6 heures sous hydrogène à 300° C.

La stœchiométrie, déterminée à partir de la perte de masse enregistrée, est considérablement modifiée après le traitement sous hydrogène à 300° C. Globalement, la perte de masse correspond à la réduction de la quasi-totalité de l'oxyde de nickel en nickel métallique. Les calculs de stœchiométrie, pour l'ensemble des composés, sont présentés dans le tableau suivant :

HYDRURES OXYDES A 20° C		HYDRURES OXYDES A 440° C	
AVANT	APRES REDUCTION A 300° C	AVANT	APRES REDUCTION A 300° C
$\text{LaNi}_{50,4}$	$\text{LaNi}_{50,4}$	$\text{LaNi}_{56,5}$	$\text{LaNi}_{51,5}$
$\text{MmNi}_{50,09}$	$\text{MmNi}_{50,09}$	$\text{MmNi}_{56,76}$	$\text{MmNi}_{51,7}$
$\text{CFMNi}_{50,3}$	$\text{CFMNi}_{50,3}$	$\text{CFMNi}_{56,53}$	$\text{CFMNi}_{51,6}$

Compte-tenu de ces observations, avant toute expérience, les échantillons seront traités sous flux d'hydrogène pur à 300° C pendant une dizaine d'heures.

6 - MESURES DES AIRES SPECIFIQUES

Les aires spécifiques sont mesurées par thermogravimétrie, sous flux d'hélium, par physisorption d'azote. L'appareillage utilisé et le mode opératoire sont décrits dans l'annexe IV.

Le montage étant équipé d'un système d'introduction de différents gaz, nous avons pu suivre in situ l'évolution de l'aire spécifique en fonction des traitements. Nous avons mesuré l'aire spécifique de chaque échantillon après oxydation et après réduction sans aucune remise à l'air.

Les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

FORMULE	AIRE SPECIFIQUE $m^2 g^{-1}$
$LaNi_5O_{0,4} (Hx_1)$	1,1
$LaNi_5O_{6,5}$	4,2
$LaNi_5O_{1,5} (H'x_1)$	8,0
$MmNi_5O_{0,09} (Hx_2)$	0,7
$MmNi_5O_{6,76}$	2,2
$MmNi_5O_{1,7} (H'x_2)$	48,0
$CFMNi_5O_{0,3} (Hx_3)$	0,9
$CFMNi_5O_{6,53}$	3,5
$CFMNi_5O_{1,6} (H'x_3)$	7,5



L'aire spécifique des alliages avant hydruration n'a pu être mesurée compte tenu de leur très faible valeur. Elle est en général de l'ordre de quelques cm^2 par gramme.

Les hydrures partiellement oxydés - $\text{LaNi}_5\text{O}_{0,4}$, $\text{MmNi}_5\text{O}_{0,09}$ et $\text{CFMNi}_5\text{O}_{0,3}$ - ont une aire spécifique voisine de $1 \text{ m}^2/\text{g}$. Celle-ci n'évolue pas après réduction à 300° C .

Les hydrures totalement oxydés - $\text{LaNi}_5\text{O}_{6,5}$, $\text{MmNi}_5\text{O}_{6,76}$ et $\text{CFMNi}_5\text{O}_{6,53}$ - possèdent une aire spécifique comprise entre 2,2 et $4,2 \text{ m}^2/\text{g}$ selon les échantillons, soit une valeur 3 à 4 fois plus importante que celle mesurée avant l'oxydation totale.

Le traitement réducteur fait croître d'un facteur 2 l'aire spécifique des composés totalement oxydés à base de lanthane et de Cerium-Free Mischmétal. Par contre, dans le cas de l'échantillon à base de mischmétal, l'aire spécifique est considérablement augmentée et se situe vers $48 \text{ m}^2/\text{g}$. Ceci laisse supposer que la présence de cérium est responsable de l'augmentation de l'aire spécifique et provoque des modifications morphologiques et/ou structurales de l'échantillon.

C H A P I T R E I I

-=0000000=-

DOSAGE DES RESERVOIRS
D'HYDROGENE

DOSAGE DES RESERVOIRS
D'HYDROGENE

--0000000--

1 - INTRODUCTION

Dans ce chapitre, il s'agit d'étudier les capacités d'absorption de l'hydrogène par les oxydures à la pression atmosphérique, et de voir s'ils sont susceptibles de se comporter en réservoir d'hydrogène. Au laboratoire, une méthode dynamique de dosage de réservoir d'hydrogène a été mise au point sur les composés Cu-Cr-O. Grâce à cette méthode (27,28), L. JALOWIECKI a pu doser la quantité d'hydrogène contenue dans ces solides ; elle a mis en évidence un certain nombre de propriétés relatives au réservoir d'hydrogène constitué par le chromite de cuivre de rapport Cu/Cr = 1 : en particulier la contenance, la réversibilité et les propriétés intrinsèques du réservoir, ainsi que le rôle catalytique des espèces hydrogène contenues dans le réseau.

Nous avons appliqué cette méthode au cas des oxydures dans le but de déterminer la quantité d'hydrogène qu'ils peuvent insérer lorsqu'ils sont soumis à une atmosphère d'hydrogène.

Dans un premier temps, nous décrivons la méthode de dosage, son principe, les conditions expérimentales de la mesure ainsi que le mode d'exploitation des résultats.

Ensuite, nous présentons les résultats du dosage de l'hydrogène contenu dans les hydrures partiellement et totalement oxydés et réduits sous hydrogène à 300° C.

Enfin, une étude détaillée réalisée sur l'oxydure $MmNi_{5,7}O_{1,7x}$,

nous a permis de déduire quelques propriétés relatives à son comportement en tant que réservoir d'hydrogène.

2 - PRINCIPE DE LA METHODE ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

La méthode de dosage de l'hydrogène contenu dans le solide consiste à mesurer l'activité d'hydrogénation du catalyseur en absence d'hydrogène dans la phase gaz, sous flux d'un mélange gaz inerte-diène. Le diène utilisé est l'isoprène (Méthyl-2 butadiène).

La séquence expérimentale que nous avons effectuée sur chaque solide dérive de celle utilisée sur le chromite de cuivre ; elle est résumée sur la figure II.1. Les expériences sont réalisées sur le montage des tests catalytiques décrit dans l'annexe II.

Comme avant toute expérience, le solide est réduit à 300° C sous hydrogène et refroidi jusqu'à la température ambiante. Ensuite, le circuit est mis sous flux d'hélium et purgé un quart d'heure à l'ambiante, durée suffisante pour stabiliser le signal du catharomètre inséré sur la ligne de flux. Dans ces conditions, la concentration de l'hydrogène résiduel est inférieure à 0,5%. La montée en température nécessite aussi un quart d'heure. Par conséquent, le catalyseur reste sous flux d'hélium pendant 30 minutes ; l'isoprène est alors introduit à la température du test. Les conditions opératoires sont les suivantes :

$$P_{\text{He}} = 1 \text{ atm}$$

$$d_{\text{He}} = 1,5 \text{ l/h}$$

$$P_{\text{Hc}} = 7 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$$

$$T = 150^\circ \text{ C}$$

Dans ces conditions, l'isoprène est hydrogéné par les espèces hydrogène du solide. "Par cette technique, on dose la quantité totale d'hydrogène contenue dans le solide extractible par l'isoprène à 150°C ce qui ne veut pas dire forcément tout l'hydrogène du solide".

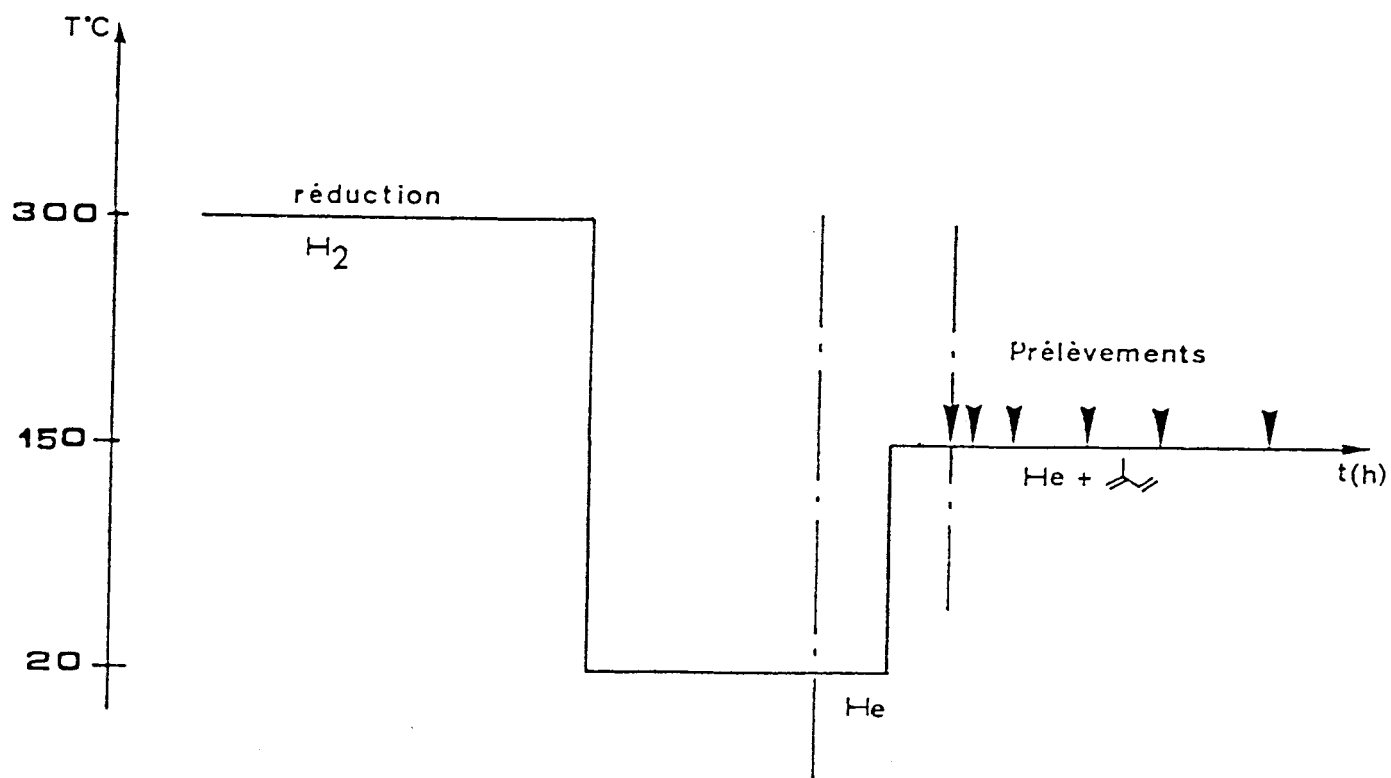


FIG. II.1 : MODE OPERATOIRE DU DOSAGE DU
RESERVOIR D'HYDROGENE PAR L'ISOPRENE .



3 - EXPLOITATION DES RESULTATS

Nous constatons que l'activité d'hydrogénation varie en fonction du temps sous flux d'hydrocarbure (figure II.2). Le rapport H_{Yn}/H_{Yo} (où H_{Yn} et H_{Yo} représentent respectivement les activités d'hydrogénation au temps t et au temps $t = 0$) donne une valeur de la vitesse relative d'hydrogénation : V_H^{rel} . Les courbes de vitesses relatives d'hydrogénation en fonction du temps (figure II.2) ont toutes la même allure quelque soit l'oxhydrure étudié.

Puisque la vitesse d'hydrogénation est une fonction de la concentration des espèces hydrogène du solide, il est possible, à partir des taux de conversion de l'isoprène mesurés à chaque prélèvement, d'évaluer la capacité du réservoir.

En utilisant le système dynamique, nous connaissons à chaque instant t la quantité d'hydrogène H^* consommable : Q_{H^*} , en intégrant la courbe de consommation par l'isoprène, représentant la vitesse de disparition de l'espèce H^* du solide en fonction du temps :

$$Q_{H^*} = n_{HC} \times \bar{\alpha}_m \times \frac{2}{m} \text{ moles } H^*/\text{g de catalyseur}$$

avec :

n_{HC} : nombre de moles d'hydrocarbure introduites pendant le temps de la consommation t_c

$\bar{\alpha}_m$: conversion moyenne en produits hydrogénés

m : masse de catalyseur en g.

$$Q_{H^*} = d_T \times \frac{P_{HC}}{P_T} \times \frac{1}{V_M} \times t_c \times \bar{\alpha}_m \times \frac{2}{m}$$

avec :

d_T : débit total en cm^3/mn

P_T : Pression atmosphérique en torr

P_{HC} : Pression d'hydrocarbure en torr

t_c : temps de la consommation totale en minutes

V_M : Volume molaire en cm^3

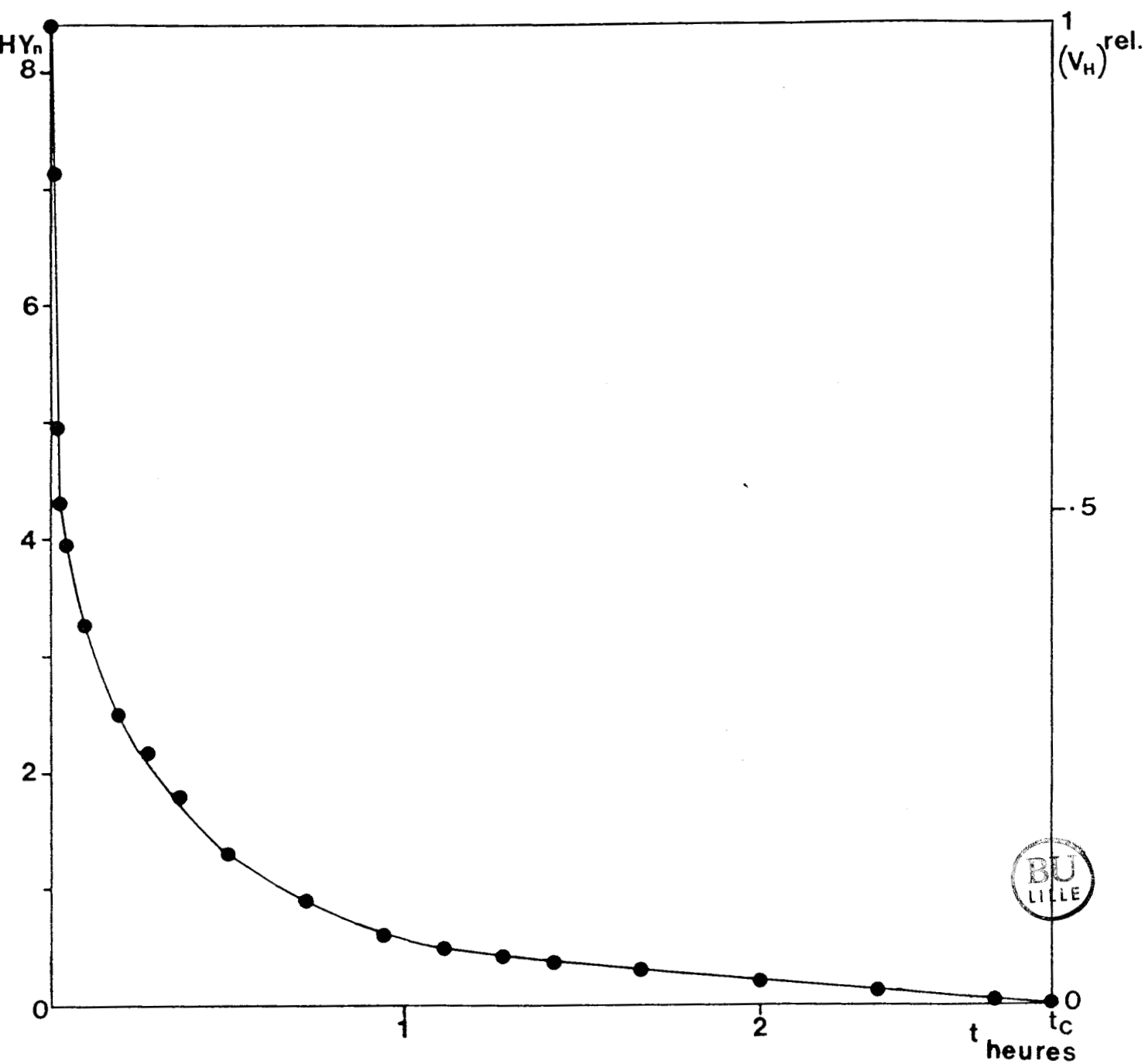


FIG. II.2 : COURBE DE CONSOMMATION DES ESPECES HYDROGENE .

Sur un intervalle de temps dt , la formule reste vraie.
On a donc :

$$dQ_{H^*} = \frac{d_T}{P_T} \times \frac{1}{V_M} \times P_{Hc} \times \alpha_t \times dt \times \frac{2}{m}$$

avec : $\alpha_t = 2\alpha_{\text{isopentane}} + \Sigma \alpha_{\text{monoènes}}$

Le calcul de Q_{H^*} revient donc au calcul de l'intégrale :
 $\int_0^{t_c} \alpha_t dt .$

4 - RESULTATS ET DISCUSSION

Les mesures de la quantité d'hydrogène Q_{H^*} résultant du dosage par l'isoprène à 150° C, pour les oxhydrures faiblement et totalement oxydés sont données dans le tableau ci-dessous :

ECHANTILLON	Q_{H^*} mole H/g oxhydrure réduit	x
$LaNi_5O_{0,4}H_x$	10^{-4}	0,04
$MmNi_5O_{0,09}H_x$	10^{-4}	0,04
$LaNi_5O_{1,5}H_x$	$6,4 \cdot 10^{-4}$	0,3
$CFMNi_5O_{1,6}H_x$	$7,9 \cdot 10^{-4}$	0,4
$MmNi_5O_{1,7}H_x$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	8,0



QUANTITE D'HYDROGENE Q_{H^*} CONSOMMABLE
PAR L'ISOPRENE A 150° C.

Pour les hydrures partiellement oxydés - $\text{LaNi}_5\text{O}_{0,4}$ et $\text{MmNi}_5\text{O}_{0,09}$ - la quantité d'hydrogène Q_{H^*} est la même ; elle est égale à 10^{-4} moles $\text{H}^* \cdot \text{g}^{-1}$ de solide réduit à 300°C .

Compte-tenu de l'aire spécifique de ces composés et en considérant qu'un hydrogène occupe approximativement une surface de 10 \AA^2 , la quantité d'hydrogène mesurée est supérieure à celle que pourrait contenir la surface du solide. Ceci montre que l'hydrogène est bien inséré dans le réseau de l'oxyhydrure et de plus, les espèces hydrogène sont capables d'hydrogéner l'isoprène en monoènes.

Les oxyhydrures totalement oxydés et réduits - $\text{LaNi}_5\text{O}_{1,5}\text{H}_x$ et $\text{CFMnNi}_5\text{O}_{1,6}\text{H}_x$ - donnent des résultats semblables : le dosage du réservoir conduit à une valeur de 0,3 et 0,4 mole H^* par mole de $\text{LaNi}_5\text{O}_{1,5}$ et $\text{CFMnNi}_5\text{O}_{1,6}$ respectivement.

Ce résultat montre que le traitement d'oxydation a modifié considérablement le système : l'hydrure de LaNi_5 complètement oxydé à 440°C et réduit à 300°C sous hydrogène constitue un mélange d'oxydes qui absorbe dix fois plus d'hydrogène que le même hydrure laissé à l'air et réduit dans les mêmes conditions.

D'autre part, la présence des oxydes de praséodyme et de néodyme ne semblent pas jouer un rôle important dans les propriétés de stockage de l'hydrogène puisque les deux échantillons - $\text{LaNi}_5\text{O}_{1,5}\text{H}_{0,3}$ et $\text{CFMnNi}_5\text{O}_{1,6}\text{H}_{0,4}$ - insèrent des quantités pratiquement égales, à la précision de la mesure près.

Dans le cas de l'oxyhydrure de MmNi_5 , les résultats du dosage obtenus sont tout-à-fait surprenants. En effet, l'hydrure de MmNi_5 totalement oxydé et réduit sous une atmosphère d'hydrogène à 300°C , conduit à la formation d'un oxyhydrure de formule $\text{MmNi}_5\text{O}_{1,7}\text{H}_{8,0}$, soit un pouvoir d'insertion de l'hydrogène 200 fois supérieur à celui du même hydrure oxydé partiellement à température ambiante et réduit dans les mêmes conditions. Il est donc clair que l'oxydation totale des intermétalliques a permis la création d'une nouvelle classe de composés aptes à stocker

l'hydrogène en grande quantité et à la pression atmosphérique. Ainsi, l'oxyhydrure $MmNi_5O_{1,7}H_{8,0}$ constitue un réservoir d'hydrogène d'une capacité légèrement supérieure à celle des hydrures d'intermétalliques $LnNi_5$ de départ ; mais à la différence de ces derniers qui nécessitent des pressions d'hydrogène élevées (40 à 80 atm), ce composé nouveau présente cette capacité à la pression atmosphérique.

La surface spécifique, lors de la formation de la phase oxyhydrure, passe de $2,2 \text{ m}^2/\text{g}$ à $48 \text{ m}^2/\text{g}$. Dans le cas des oxyhydrures $LaNi_5O_{1,5}H_{0,3}$ et $CFMNi_5O_{1,6}H_{0,4}$, les variations d'aire spécifique sont beaucoup moins importantes : à l'état oxyde, l'aire est voisine de $4 \text{ m}^2/\text{g}$ puis atteint $8 \text{ m}^2/\text{g}$ après traitement sous hydrogène. Or, nous avons obtenu une valeur de Q_{H^*} beaucoup plus faible pour ces deux solides. L'aire spécifique de ces composés est donc liée à la capacité du réservoir et montre que des modifications structurales importantes interviennent lors de l'absorption de l'hydrogène. L'augmentation de la surface peut être attribuée à une expansion de la maille cristalline, qui sera d'autant plus grande que la quantité d'hydrogène insérée sera élevée, accompagnée d'un éclatement des particules.

Après épuisement du réservoir par l'isoprène à 150° C , dans le cas de l'oxyhydrure à base de $MmNi_5$, la surface diminue sensiblement et vaut $38 \text{ m}^2/\text{g}$. Ce résultat indique que la présence d'hydrogène dans le réseau de l'oxyhydrure provoque probablement une dilatation de la maille; après consommation de l'hydrogène, les paramètres de maille diminuent et le réseau se contracte.

Les différences de capacité d'absorption d'hydrogène entre les trois composés totalement oxydés montrent que la présence de cérium doit jouer un rôle déterminant pour les propriétés de ces solides. Parmi les oxydes de terres rares considérés, il est le seul élément à posséder deux états d'oxydation : Ce^{3+} et Ce^{4+} , ce qui laisse envisager l'existence d'un couple redox, modifiant les propriétés électroniques du solide (29,30).

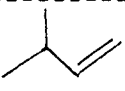
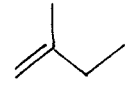
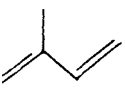
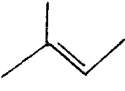
La suite de ce chapitre est consacrée à une étude détaillée du comportement du réservoir d'hydrogène constitué par l'oxyhydrure $MmNi_5O_{1,7}H_{8,0}$.

5 - PROPRIETES DU RESERVOIR $MmNi_5O_{1,7}H_{8,0}$

a) MARQUAGE AU DEUTERIUM

Pour s'assurer de la validité des mesures de dosage du réservoir, il fallait montrer que l'activité d'hydrogénation sous flux d'hélium était exclusivement due à la présence de l'hydrogène contenu dans le solide. En effet, l'hypothèse d'une autohydrogénation de l'isoprène à la surface du catalyseur ou d'un départ d'hydrogène dans la phase gaz était tout-à-fait envisageable. Dans le but de répondre à ces questions, nous avons procédé à un marquage au deuterium du solide. L'oxyde $MmNi_5O_{6,76}$ est placé sous flux de deuterium et chauffé à 300° C. Il est ensuite refroidi sous deuterium jusqu'à l'ambiante ; puis nous effectuons une consommation sous flux hélium-isoprène dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment. Les différentes espèces présentes au cours de la réaction susceptibles d'intervenir sont les espèces D^* du solide, introduites lors de sa réduction par le deuterium et les atomes d'hydrogène de l'hydrocarbure.

L'analyse par spectrométrie de masse des produits de la réaction conduit à la distribution isotopique suivante :

Produits	d_0 %	d_1 %	d_2 %	d_3 %	d_4 %	d_5 %	d_6 %	\bar{n}_i
	10,69	30,73	27,42	18,14	10,94	2,08	0	1,94
	15,16	29,22	25,02	15,73	9,25	4,09	1,53	1,93
	98,09	1,55	0,36	0	0	0	0	0,02
	25,72	26,97	21,70	12,76	7,84	3,77	1,24	1,66

Si on appelle d la distribution isotopique pour une molécule donnée, d_x représente le pourcentage de molécules ayant x deuterium. Le paramètre \bar{n}_i est le nombre moyen d'atomes de deuterium contenus dans une molécule i ; il est calculé suivant la relation :

$$\bar{n}_i = \sum_{x=0}^6 x \frac{d_x}{100}$$

Cependant, pour s'abstraire des réactions d'échange sur le produit non hydrogéné (isoprène), on préfère utiliser le paramètre \bar{n}_D , plus significatif, qui représente le nombre moyen d'atomes de deuterium introduits sur l'ensemble des produits hydrogénés. Le nombre moyen, \bar{n}_D , est calculé par rapport au nombre total d'atomes de deuterium mis en jeu dans les réactions d'hydrogénation et d'échange sur le nombre total de molécules hydrogénées :

$$\bar{n}_D = \frac{\sum_i \bar{n}_i \alpha_i}{\alpha_H}$$

α_i : conversion de l'espèce i (y compris l'isoprène)

α_H : conversion en produits hydrogénés.

Pour notre expérience, le calcul conduit à une valeur de \bar{n}_D égale à 2,03.

Ce résultat démontre que les espèces contenues dans le solide participent à la réaction d'hydrogénation de l'isoprène et apporte ainsi la preuve que l'oxydure $MmNi_{5,1,7}H_{8,0}$ est un réservoir d'hydrogène dont les espèces sont capables d'hydrogéner l'isoprène.

De plus, la valeur de \bar{n}_D trouvée correspond à la valeur théorique attendue lorsque seules les espèces deuterium considérées interviennent dans la réaction. En effet, ceci montre :

- qu'il n'existe pas d'auto-hydrogénation et pas de formation de polymères hydrogénants car dans ce cas, le nombre d'atomes de deuterium participant à la réaction d'hydrogénation serait faible et aboutirait à une valeur de \bar{n}_D inférieure à 2.

- qu'une recombinaison de deux espèces D^* pour former du deuterium gazeux est à exclure. Dans ce cas, une réaction d'échange se produirait entre les produits hydrogénés et la phase gaz et donnerait une valeur de n supérieure à 2.

L'ensemble de ces observations confirme l'existence d'un réservoir d'hydrogène dans l'oxyhydrure de $MmNi_5$ et mettent en évidence sa participation lors de l'hydrogénation de l'isoprène sous helium. La valeur de \bar{n}_D égale à deux écarte l'hypothèse d'une autohydrogénation de même d'un départ d'hydrogène par la phase gaz. Par conséquent, la quantité d'hydrogène mesurée Q_{H^*} correspond bien à la quantité d'hydrogène contenue dans le solide.

b) REGENERATION DU RESERVOIR

Après avoir consommé totalement l'hydrogène H^* par l'isoprène à $150^\circ C$, le catalyseur est réduit à $300^\circ C$ sous hydrogène et refroidi sous flux d'hydrogène jusque l'ambiante ; une nouvelle consommation par l'isoprène montre que l'activité initiale et le contenu en hydrogène sont identiques à ceux obtenus pour la première consommation.

D'autre part, si après une première consommation, le catalyseur est laissé sous une atmosphère d'hydrogène à l'ambiante, le réservoir se remplit mais la régénération n'est pas totale : la quantité d'hydrogène extraite est, dans ce cas, égale à 70% de celle obtenue après réduction à $300^\circ C$.

Le réservoir peut donc être régénéré par l'hydrogène gazeux ; un traitement sous hydrogène à $300^\circ C$ est nécessaire pour obtenir une régénération totale.

c) DIFFUSION DE L'ESPECE HYDROGENE DU RESEAU VERS LA SURFACE

La diffusion de l'espèce hydrogène du réseau vers la surface est mise en évidence par l'expérience suivante : au cours d'une consommation par l'isoprène à $150^\circ C$ sous helium, réalisée dans des conditions identiques à celles décrites précédemment, le flux d'isoprène est interrompu pendant vingt minutes (figure II.3). Au bout de ce temps, on le rétablit. L'activité d'hydrogénation, après coupure du flux d'hydrocarbure

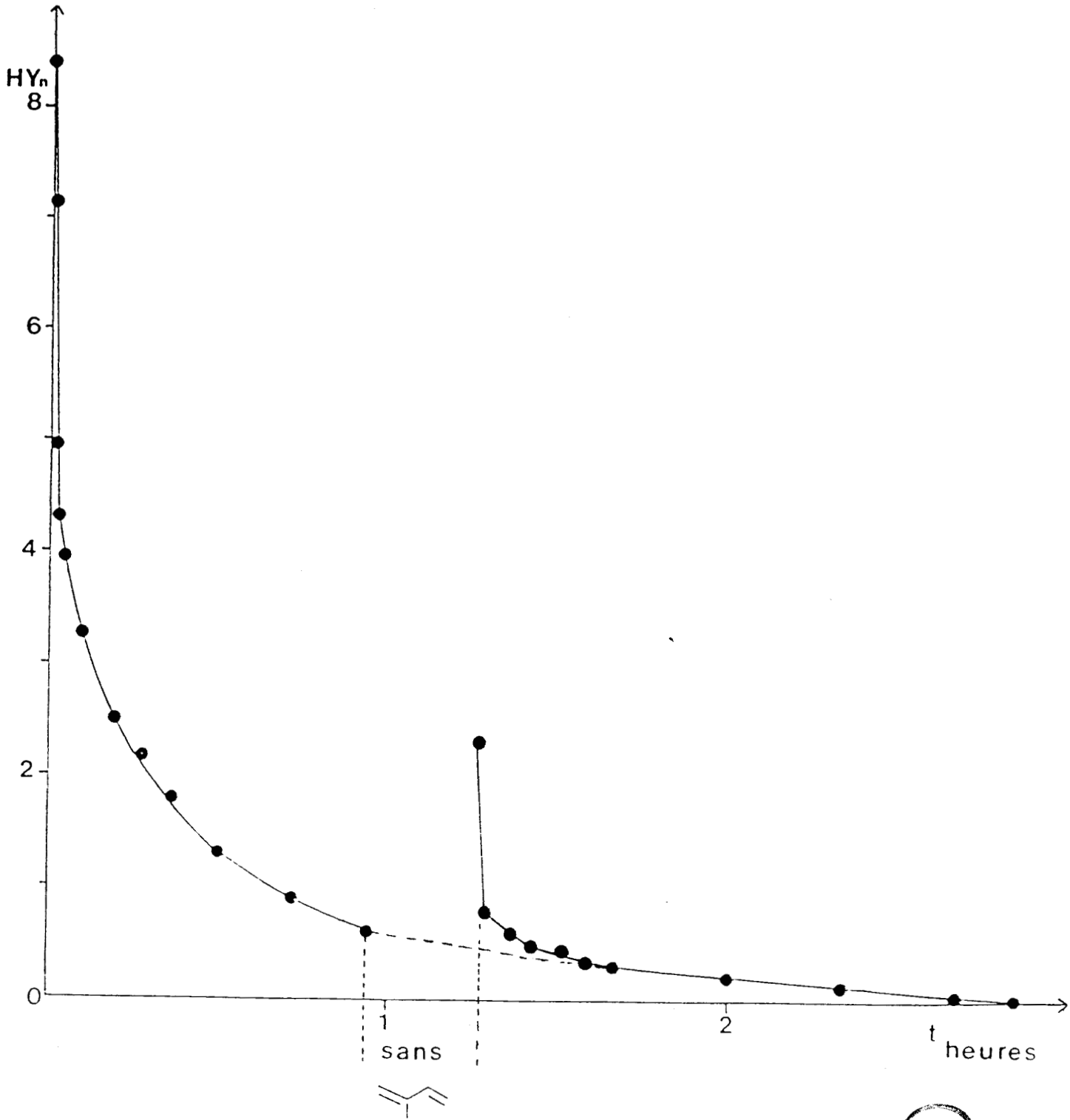


FIG. II.3 : DIFFUSION DE L'HYDROGENE DU RESEAU VERS LA SURFACE .

pendant vingt minutes, est supérieure à celle obtenue au cours de la première consommation. La surface s'est donc enrichie en hydrogène, ce qui montre que l'hydrogène du réseau a diffusé vers la surface.

d) EVOLUTION DE LA QUANTITE D'HYDROGENE EXTRACTIBLE EN FONCTION DU TEMPS D'ATTENTE SOUS HELIUM

Le temps de purge sous helium influe sur les quantités d'hydrogène H^* , consommables par l'isoprène. En effet, nous avons étudié à $150^\circ C$, des courbes de consommation de l'espèce H^* par l'isoprène avec des temps d'attente sous helium variables. Les différentes courbes obtenues (figure II.4) montrent que l'activité initiale n'est pas la même et dépend du temps de purge ; d'autre part, les courbes se rejoignent dans la partie linéaire. La concentration en espèces réactives H^* diminue donc en fonction du temps de purge sous helium. Le même phénomène a été observé sur le chromite de cuivre pour lequel les conditions opératoires sont pratiquement identiques aux nôtres (28).

Une première hypothèse, pouvant rendre compte de ce phénomène, est que la diminution de la quantité d'hydrogène extractible après une attente prolongée sous helium est due à une perte de l'hydrogène dans la phase gaz.

Nous avons suivi, par thermogravimétrie, l'évolution de la masse en fonction de traitements alternés : hydrogène-helium, et à différentes températures. Aucune perte de masse n'est décelée sous helium, de même aucune prise de masse n'est observée après introduction de l'hydrogène. L'hydrogène reste donc dans le réseau de l'oxyhydrure mais seule une certaine quantité peut en être extraite. Les mêmes observations ont pu être faites sur le chromite de cuivre. Certains auteurs (31) ont déjà soulevé ce genre de problème dans le cas des hydrures de $MmNi_{4,5} Al_{0,5}$ et ont pu montrer que les gaz inertes jouaient un rôle limitant dans l'absorption et la désorption de l'hydrogène. Ils ont attribué ce phénomène à l'existence d'une couche de gaz inerte à la surface du solide, ce qui semble peu vraisemblable.

La description des mécanismes de réactions qui se produisent à la surface des métaux de transition et de leurs composés est essentiellement basée sur l'existence d'insaturations de coordination. SELWOOD

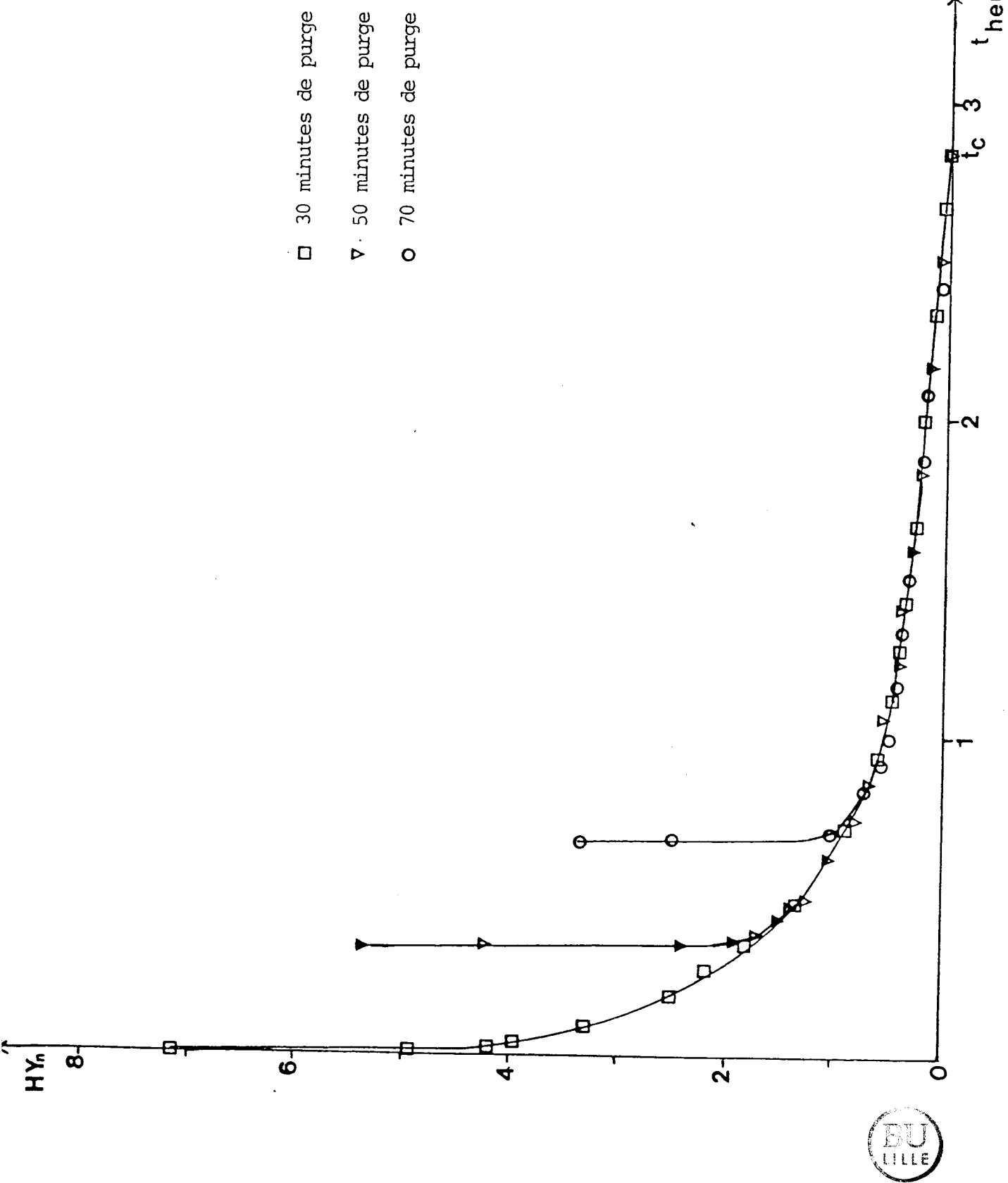


FIG. II.4 : COURBES DE CONSOMMATION DES ESPECES HYDROGENE AVEC DIFFERENTS TEMPS DE PURGE .



(32) a utilisé pour décrire les sites catalytiques le principe selon lequel l'insaturation de coordination est nécessaire pour l'activité catalytique. Selon le modèle de SIEGEL (33), qui relie un type de réaction à une structure de sites, la réaction d'hydrogénation nécessite un site de type CH (c'est-à-dire deux insaturations de coordination et un hydrogène). On peut penser que de tels sites sont relativement instables et sont sensibles à la nature de la phase gaz. La purge prolongée sous helium peut provoquer un réarrangement de la surface du solide conduisant à un blocage des portes de sortie des espèces hydrogène du réservoir. La surface du solide serait ainsi passivée et la vitesse de diffusion de l'espèce hydrogène de l'intérieur du solide vers la surface considérablement diminuée. Nous verrons, au chapitre IV, qu'un tel phénomène se produit sur l'oxydure de $MmNi_5$ et présenterons un modèle cinétique de l'extraction des espèces hydrogène par l'isoprène permettant d'en rendre compte.

L'ensemble de ces résultats met en évidence un comportement dynamique du réservoir. La consommation de l'hydrogène du solide par l'isoprène résulte de deux phénomènes concurrents :

- la diffusion de l'hydrogène du réseau vers la surface.
- un phénomène parasite, qui évolue dans le temps et qui s'oppose à la sortie de l'hydrogène.

6 - CONCLUSION

En utilisant la méthode de dosage à l'isoprène, nous avons mis en évidence que les hydrures de $LaNi_5$, $CFMNi_5$ et $MmNi_5$, "faiblement" et "totalement oxydés", absorbent l'hydrogène à la pression atmosphérique. D'autre part, les espèces hydrogène contenues dans ces solides participent à la réaction d'hydrogénation de l'isoprène en absence d'hydrogène gazeux à 150° C.

Parmi tous ces composés, seul l'hydrure de $MmNi_5$ oxydé complètement et réduit à 300° C possède un pouvoir d'absorption de l'hydrogène très grand - $MmNi_5O_{1,7}H_{8,0}$ -, équivalent à celui des hydrures de départ - $MmNi_5H_{6,3}$. Mais si ces derniers nécessitent des pressions d'hydrogène élevées, le composé obtenu, dans ce travail, a la même

capacité à la pression atmosphérique.

D'autre part, il semble que la présence de cerium joue un rôle primordial pour les propriétés de tels composés.

De plus, l'étude dynamique a permis de constater :

- que le réservoir, purgé totalement par l'isoprène, est régénéré complètement par passage de l'hydrogène gazeux à la pression atmosphérique et à 300° C.

- que le comportement du réservoir d'hydrogène est lié à la nature de la phase gaz : sous flux d'hélium, les espèces H* restent "bloquées" dans le cœur du solide ; ce qui provoque une diminution de la quantité Q_{H^*} en fonction du temps d'attente sous hélium.

Le même phénomène se produit aussi pendant la consommation du réservoir par l'isoprène, et par conséquent, perturbe la diffusion de l'hydrogène du réseau vers la surface.

C H A P I T R E I I I

-=0000000=-

ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE

ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE

--0000000--

1 - INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous avons étudié à l'aide de différentes techniques d'analyse (diffraction X, spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (S.P.X.), microscopie électronique) la structure, la nature et la répartition des espèces présentes à la surface des solides. Nous avons caractérisé deux échantillons, le premier à base de lanthane et le second à base de mischmétal, en suivant leur évolution en fonction des différents traitements d'oxydation et de réduction depuis l'alliage jusque l'oxydure.

L'objectif est de déterminer le rôle des différents éléments, en particulier l'oxyde de cerium, et de préciser leur interaction avec le nickel afin d'expliquer les propriétés de ces réservoirs d'hydrogène.

2 - RESULTATS DE DIFFRACTION X

Le diffractomètre utilisé est du type crystalloflex Siemens, équipé d'un goniomètre Omega, commandé par un microprocesseur DACO M.P. pas à pas. L'anticathode utilisée est une anticathode de cuivre filtrée au nickel.

a) ECHANTILLONS A BASE DE LANTHANE

L'analyse par diffraction de rayons X a été effectuée sur deux échantillons :

- l'hydrure "partiellement oxydé" : $\text{LaNi}_5\text{O}_{0,4}$
- l'hydrure "totalement oxydé" : $\text{LaNi}_5\text{O}_{6,5}$

a-1) Oxhydrure $\text{LaNi}_5\text{O}_{0,4}$

Dans le cas de l'hydrure partiellement oxydé, la position et l'intensité des raies (figure III.1) sont identiques à celles de l'alliage LaNi_5 . Le système cristallin est hexagonal, de type CaCu_5 , le groupe d'espace P_6/MMM (figure III.2). L'hydrure partiellement oxydé garde donc la structure de l'intermétallique de départ. Le solide serait donc constitué d'un coeur d'alliage métallique, de structure hexagonale, entouré d'une couche d'oxydes amorphes.

a-2) Oxhydrure $\text{LaNi}_5\text{O}_{6,5}$

Le spectre de l'hydrure totalement oxydé est représenté sur la figure III.3. Les raies les plus intenses à $2,419 \text{ \AA}$ et $2,097 \text{ \AA}$ sont caractéristiques de l'oxyde NiO , de structure cubique (groupe d'espace O_H^5). Les autres raies sont attribuées à l'oxyde La_2O_3 , de structure hexagonale (groupe d'espace D_3^2). On constate que ces raies sont larges et peu intenses indiquant une cristallisation relativement médiocre, probablement due à la température peu élevée (440° C) à laquelle sont préparés les oxhydrures. L'hydrure totalement oxydé - $\text{LaNi}_5\text{O}_{6,5}$ - est donc constitué de deux phases oxydes : NiO et La_2O_3 .

b) ECHANTILLONS A BASE DE MISCHMETAL

L'analyse par diffraction de rayons X a été réalisée sur les échantillons suivants :

- l'intermétallique gardé à l'air : MmNi_5O_x
- l'hydrure "partiellement oxydé" : $\text{MmNi}_5\text{O}_{0,09}$
- l'hydrure "totalement oxydé" : $\text{MmNi}_5\text{O}_{6,76}$
- l'hydrure "totalement oxydé" et réduit : $\text{MmNi}_5\text{O}_{1,7}\text{H}_{8,0}$

La réduction sous hydrogène pur à 300° C de l'oxhydrure $\text{MmNi}_5\text{O}_{6,76}$ est effectuée dans un réacteur muni de robinets permettant

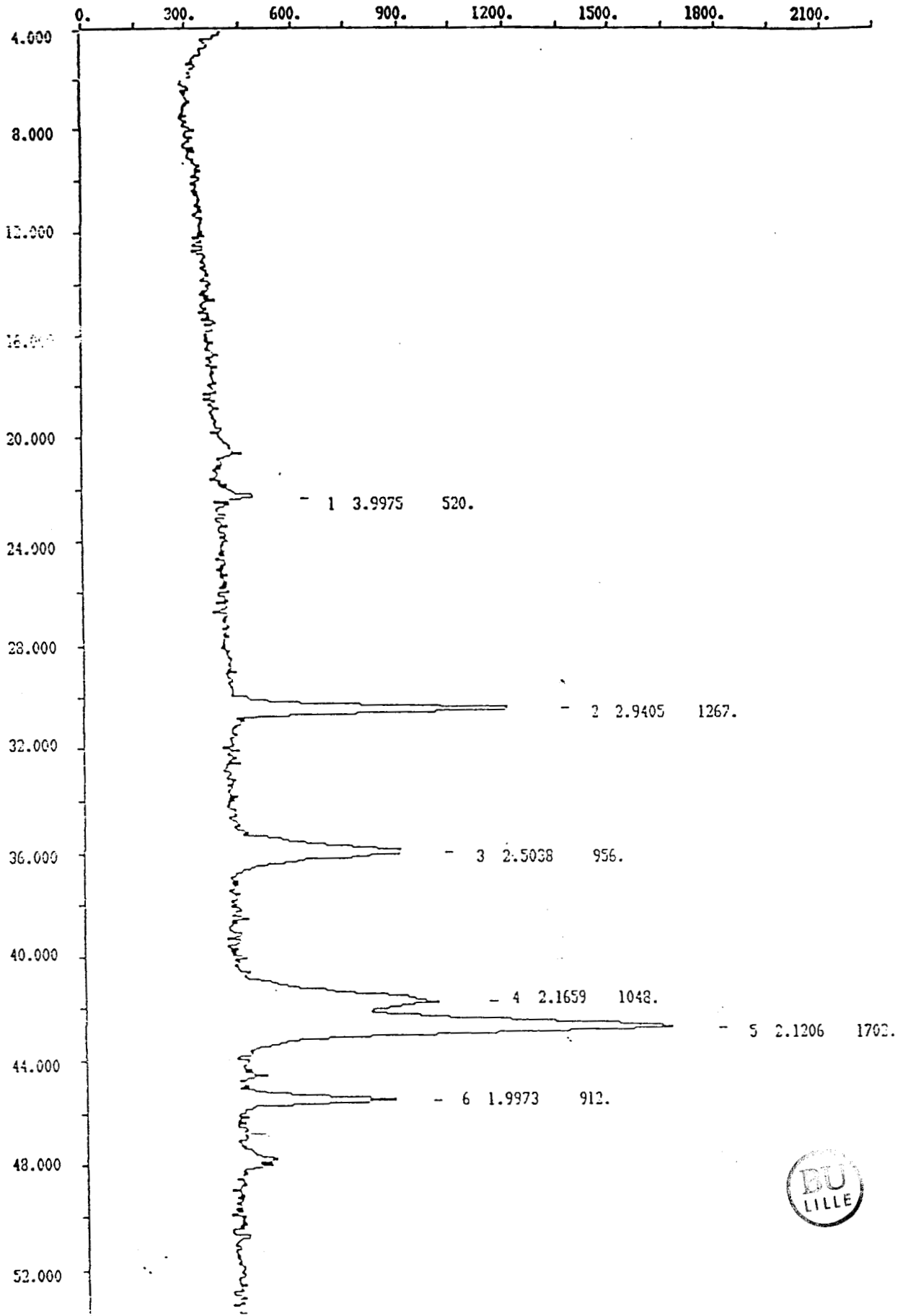


FIG. III.1 : SPECTRE DE DIFFRACTION X DE L'OXHYDRURE $\text{LaNi}_5\text{O}_{0.4}$

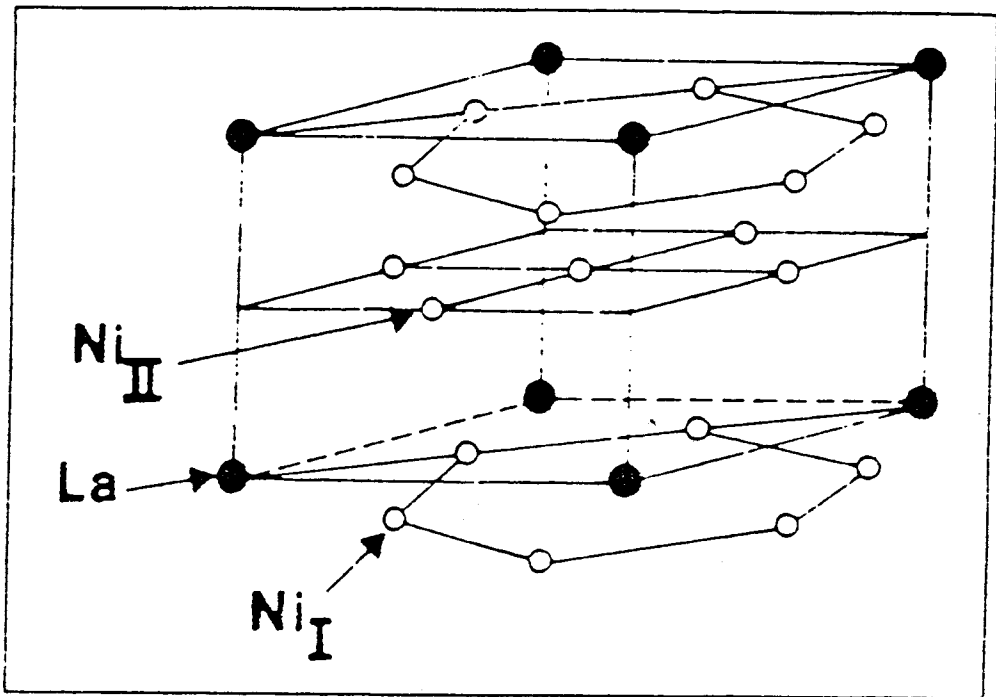


FIG. III.2 : STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DU COMPOSE LaNi_5 .



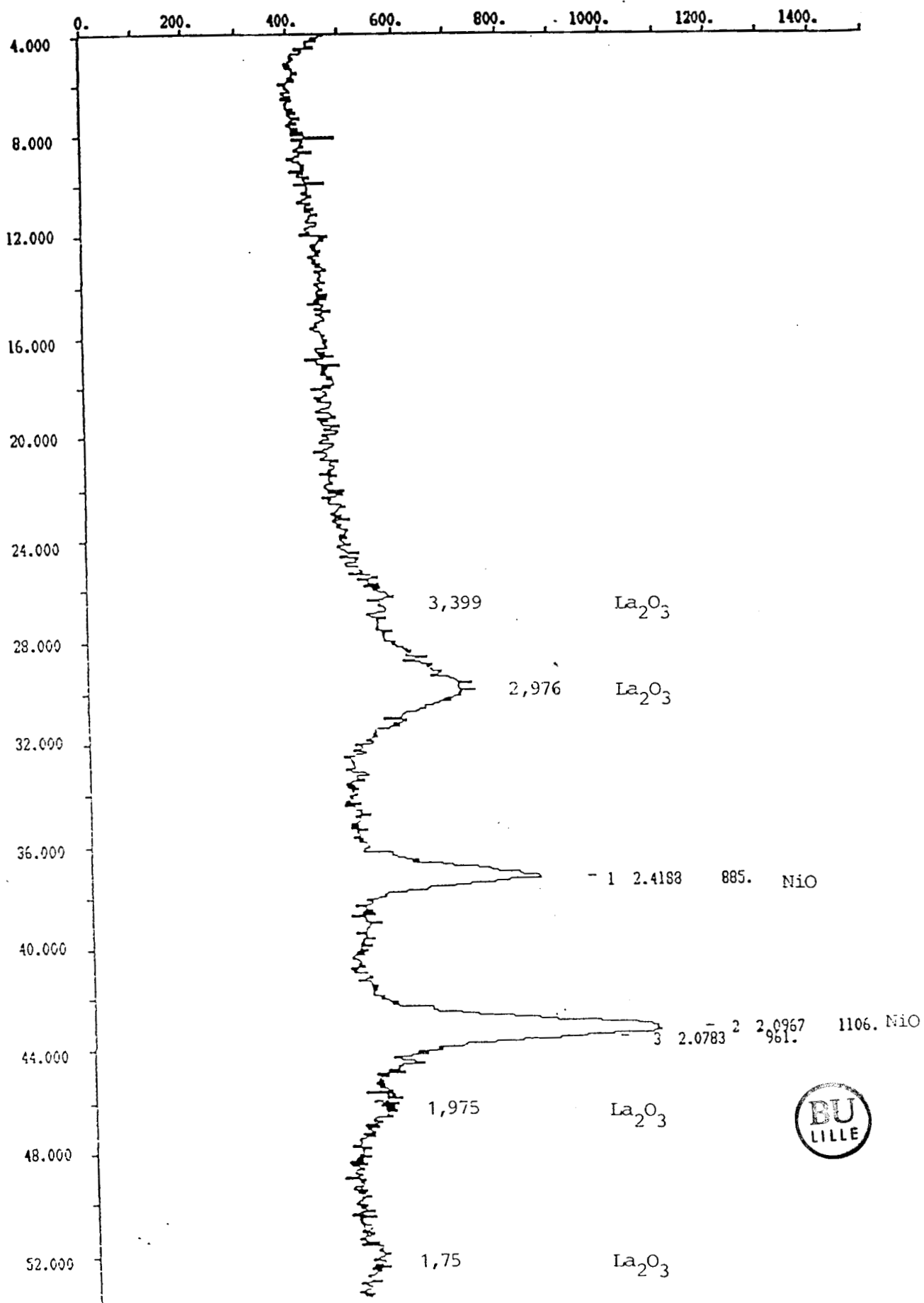


FIG. III.3 : SPECTRE DE DIFFRACTION X DE L'OXHYDRURE $\text{LaNi}_5\text{O}_{6,5}$

de l'isoler. Il est transféré dans une boîte à gants, purgée à l'azote. Le solide est déposé sur le porte-échantillon puis analysé sans aucune remise à l'air.

- L'oxhydrure $MmNi_5O_{1,7}H_{8,0}$ remis à l'air

b-1) Alliage $MmNi_5$ gardé à l'air

Dans le cas de l'alliage, la position des raies (figure III.4) est proche de celle du composé $PrNi_5$. La structure est hexagonale de type $CaCu_5$ (groupe d'espace P_6/MMM). Tous les composés de type $LaNi_5$ ont la même structure ; seuls les paramètres de maille varient très légèrement selon la nature des substituants.

b-2) Oxhydrure $MmNi_5O_{0,09}$

Le spectre de l'hydrure partiellement oxydé $-MmNi_5O_{0,09}$ - (figure III.5) présente les raies caractéristiques de l'alliage. Certaines raies n'ont pas la même intensité que celles obtenues dans le cas de l'alliage. Ceci signifie que, lors de l'hydruration, l'éclatement des grains ne se produit pas de façon homogène, mais dans des directions préférentielles. Comme dans le cas du composé $LaNi_5O_{0,4}$, l'hydrure $MmNi_5$ oxydé à l'ambiante possède une structure hexagonale de type $CaCu_5$. Chaque grain est donc constitué d'un coeur $MmNi_5$ entouré d'une couche d'oxydes amorphes.

b-3) Oxhydrure $MmNi_5O_{6,76}$

Le spectre de l'hydrure totalement oxydé $-MmNi_5O_{6,76}$ - (figure III.6) possède les raies caractéristiques de l'oxyde de nickel NiO , de structure cubique. Les autres raies sont très larges et ne correspondent pas à des composés bien définis. Compte tenu du nombre d'éléments présents dans la composition du mischmétal, il est difficile d'attribuer les raies de façon exacte. De plus, les composés sont assez mal cristallisés (raies très larges, peu intenses). Néanmoins, il semble que le spectre est isotype de l'oxyde CeO_2 mais l'écart entre la position des raies obtenues expérimentalement et celle des raies de CeO_2 montre que cette phase n'est pas pure. Elle doit probablement résulter d'un mélange

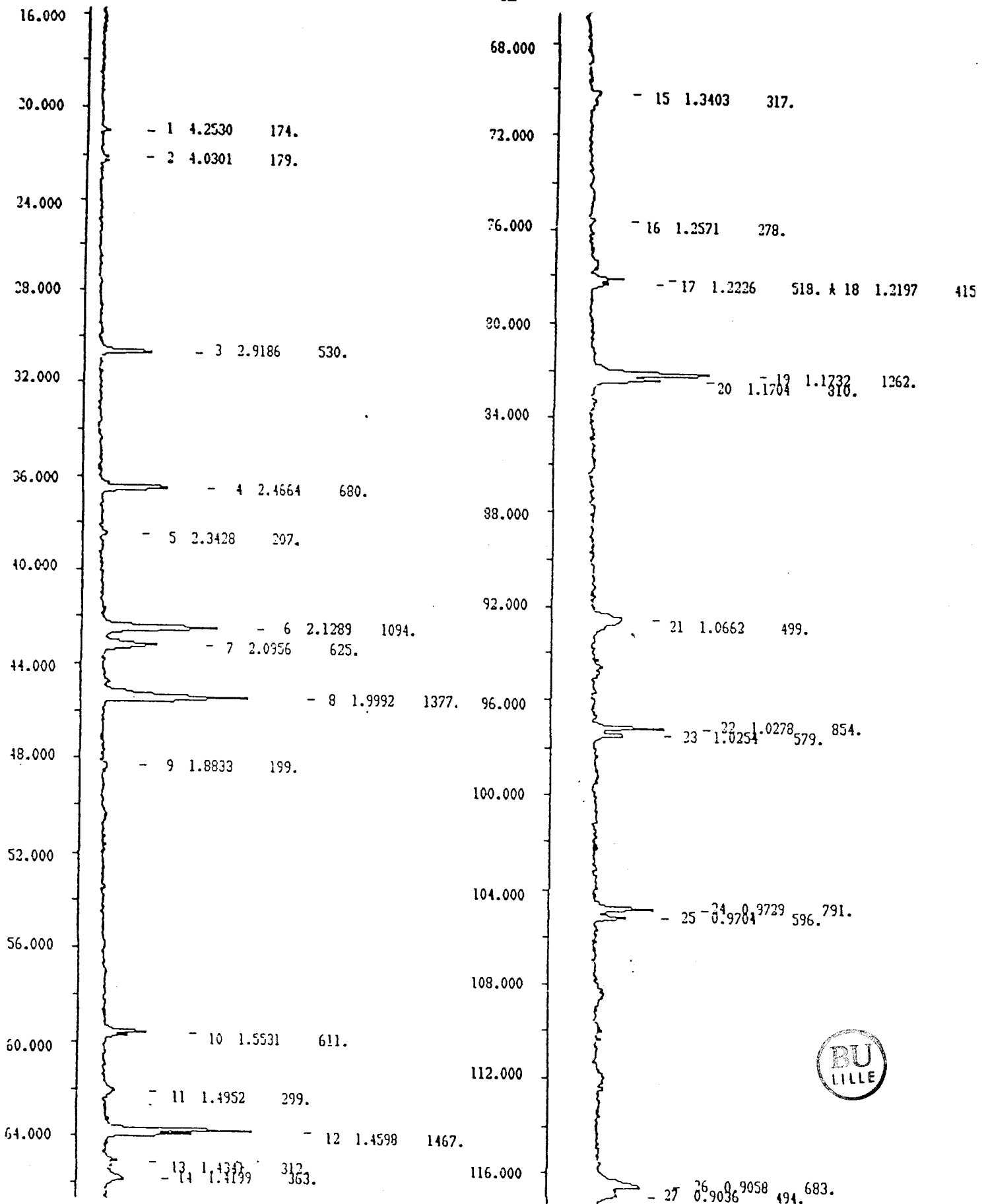


FIG. III.4 : SPECTRE DE DIFFRACTION X DE L'ALLIAGE MnNi₅.

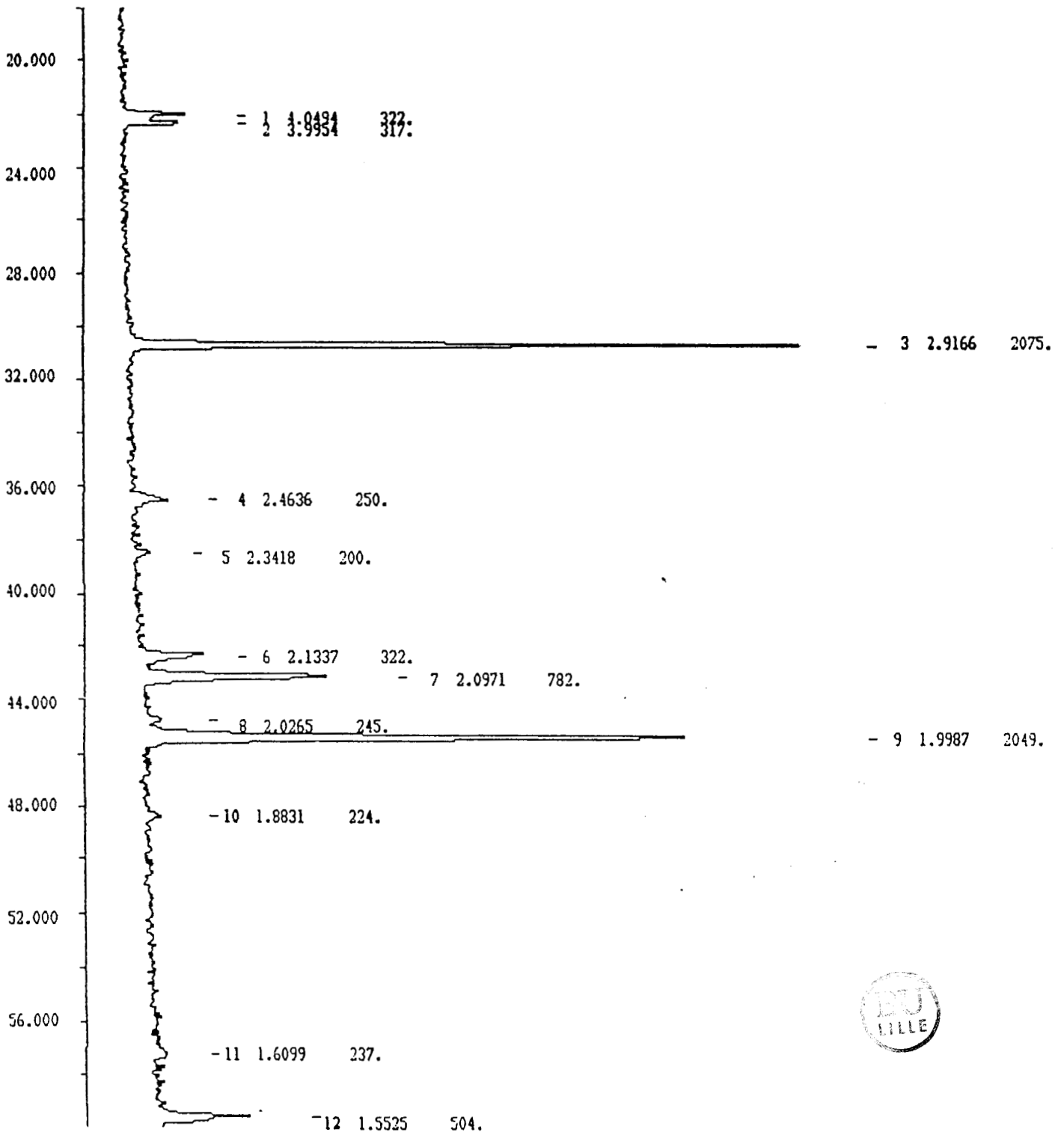


FIG. III.5 : SPECTRE DE DIFFRACTION X DE L'OXHYDRURE $MnNi_5O_{0,09}$

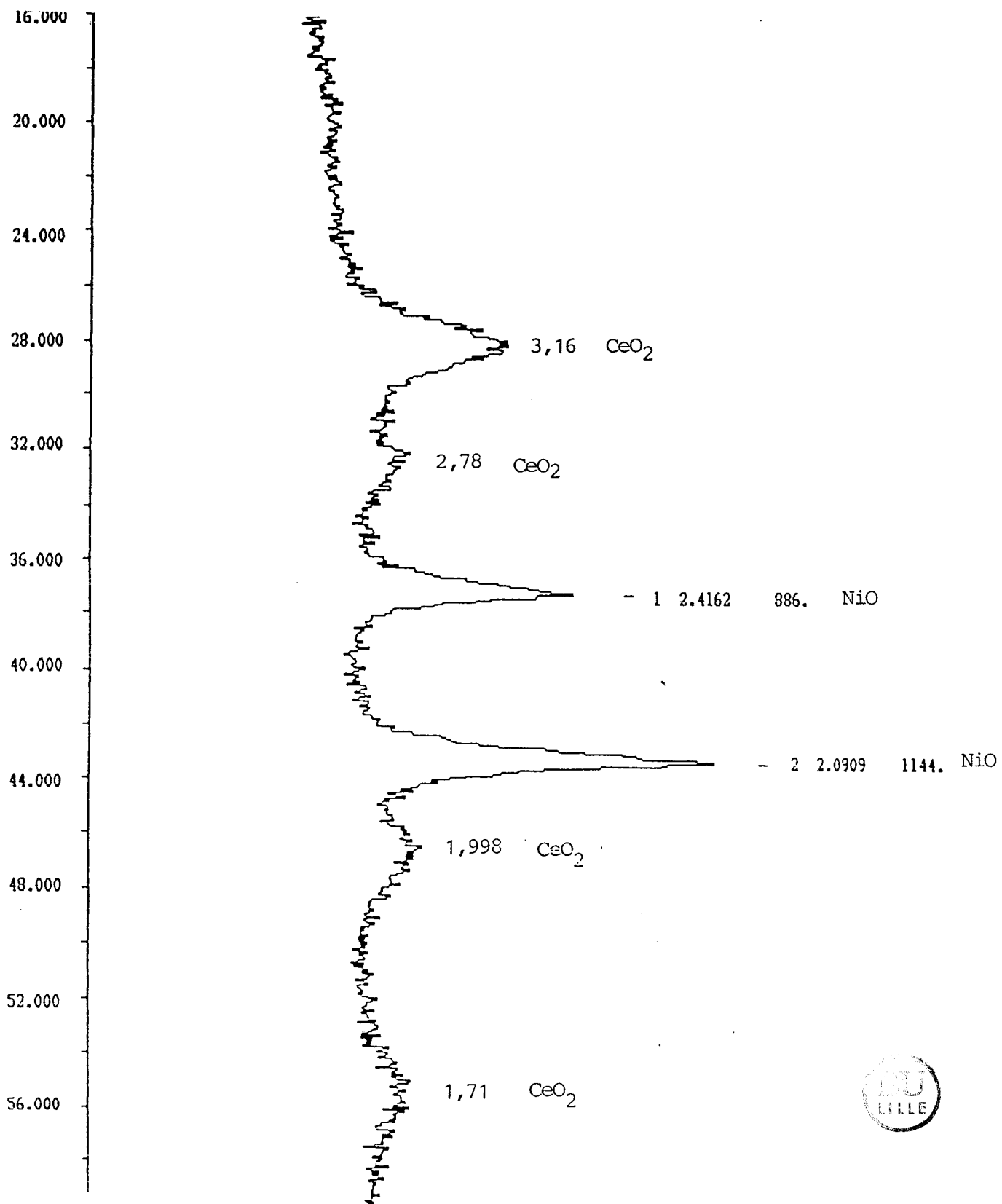


FIG. III.6 : SPECTRE DE DIFFRACTION X DE L'OXHYDRURE $MnNi_5O_{6,76}$.

de terres rares dans une structure oxyde particulière mais encore non identifiée actuellement, méritant une étude plus approfondie. Le composé $MmNi_5O_{6,76}$ est donc constitué de deux phases : NiO et une phase isotype de CeO_2 .

b-4) Oxhydrure réduit $MmNi_5O_{1,7}H_{8,0}$

Le spectre de l'oxhydrure $MmNi_5O_{6,76}$ après réduction sous hydrogène à 300° C est représenté sur la figure III.7.

Les raies caractéristiques de NiO et celles isotypes de CeO_2 persistent ; on observe un élargissement des raies de NiO indiquant probablement une diminution de la taille des particules. Deux nouvelles raies apparaissent : l'une à 2,045 Å, intense, et l'autre à 1,763 Å. Elles sont attribuées au nickel métallique, de structure cubique (groupe d'espace O_H^5). Toutefois, malgré les précautions prises, il est probable qu'une réoxydation de l'échantillon lors du transfert en boîte à gants ait pu se produire. Compte tenu de la réactivité du nickel métallique pour l'oxygène, la phase NiO détectée pourrait être due à une contamination du métal par des traces d'oxygène résiduelles.

b-5) Oxhydrure $MmNi_5O_{1,7}H_{8,0}$ après remise à l'air

Le spectre de l'oxhydrure réduit après une remise à l'air montre une diminution sensible du paramètre de maille du nickel métallique de l'ordre de 10^{-2} Å. Ceci suggère donc que l'hydrogène contenu dans le réservoir des oxhydrures serait inséré dans le réseau du nickel métallique et entraînerait une expansion de la maille.

La structure de l'oxhydrure $MmNi_5O_{1,7}H_{8,0}$ est donc constituée d'une phase oxyde de terres rares isotype de CeO_2 , d'une phase nickel métallique de structure cubique contenant les espèces hydrogène du réservoir et d'une phase oxyde de nickel cubique. Cependant, la présence de cette phase est à considérer avec prudence car elle peut provenir d'une oxydation du nickel métallique lors du transfert de l'échantillon en boîte à gants. Pour s'en affranchir, une analyse de diffraction X sous atmosphère contrôlée serait nécessaire.

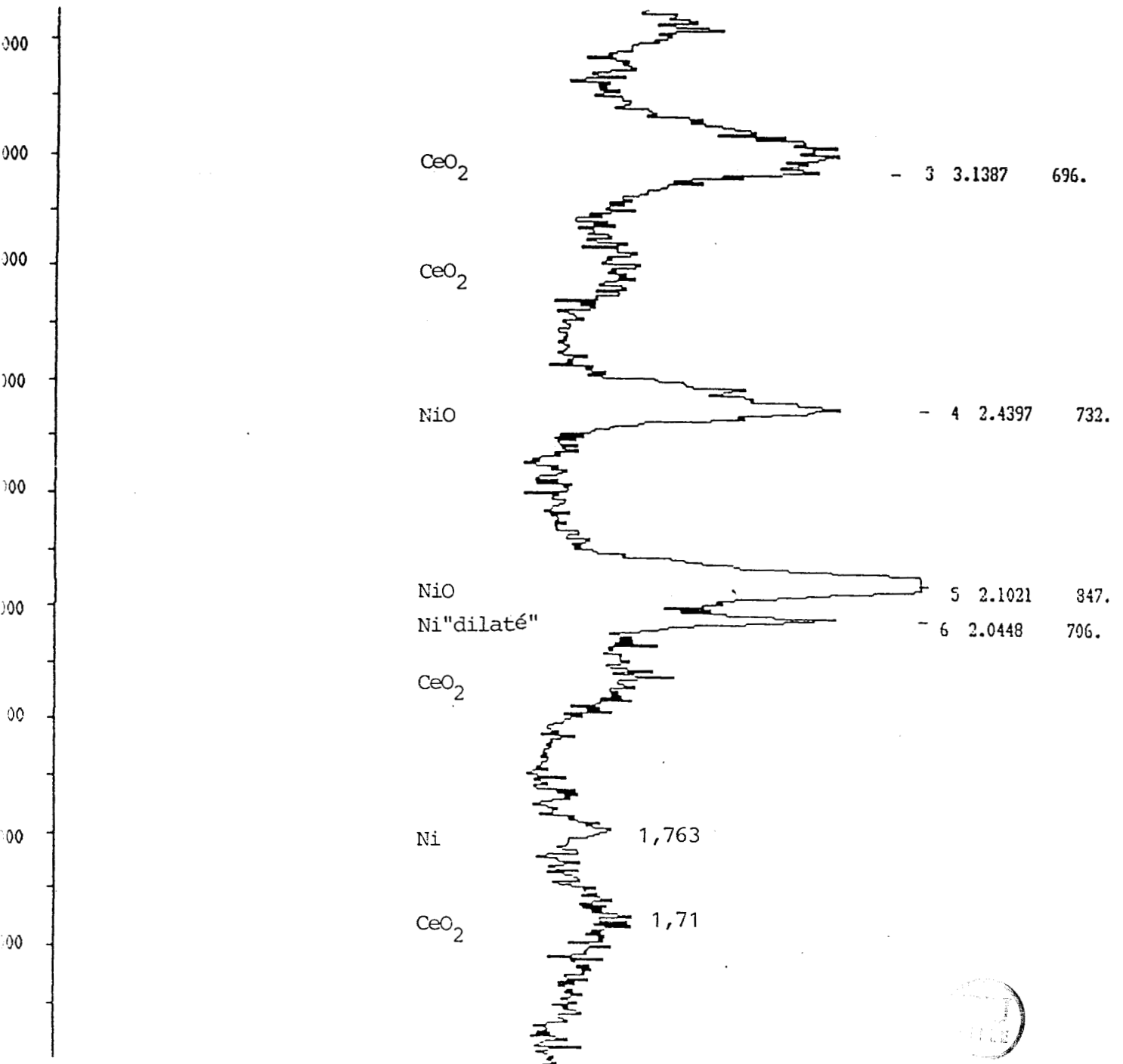


FIG. III.7 : SPECTRE DE DIFFRACTION X DE L'OXHYDRURE

REDUIT $MnNi_5O_{1,7}H_{8,0}$.

3 - RESULTATS DE MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

Dans le but d'étudier les modifications morphologiques se produisant lors de la formation de la phase oxhydrure, nous avons analysé deux échantillons par microscopie électronique : l'oxyde $\text{MmNi}_5\text{O}_{6,76}$ et l'oxyde réduit sous hydrogène à 300°C et remis à l'air, l'appareil utilisé ne permettant pas d'effectuer les traitements in situ.

Les analyses sont réalisées sur un microscope électronique à transmission PHILIPS de type EM 300.

Les échantillons sont mis en solution dans l'éthanol et pulvérisés sur une grille métallique recouverte d'un film de carbone. Les résultats obtenus pour l'oxyde $\text{MmNi}_5\text{O}_{6,76}$ sont présentés sur la figure III.8. L'échantillon est assez hétérogène : on observe des régions constituées d'agrégats de taille relativement importante - de l'ordre de $3 \mu\text{m}$ - ainsi que des particules plus petites de l'ordre de $0,1 \mu\text{m}$.

Dans le cas de l'oxyde réduit $-\text{MmNi}_5\text{O}_{1,7}\text{H}_{8,0}$ - remis à l'air, la taille des agrégats est, dans l'ensemble, inférieure à celle de l'oxyde $\text{MmNi}_5\text{O}_{6,76}$. Les plus importants sont de l'ordre de $0,5$ à $0,6 \mu\text{m}$ et les plus petits de $0,08$ à $0,1 \mu\text{m}$ (figure III.9). La réduction provoque donc un éclatement des particules, ce qui est en accord avec l'augmentation de l'aire spécifique qui passe de $2,2 \text{ m}^2/\text{g}$ à l'état oxyde, à $35 \text{ m}^2/\text{g}$ après réduction et remise à l'air. Cependant, l'analyse par microscopie électronique à transmission est ici insuffisante car elle ne permet pas de voir si des modifications de structure fine interviennent : formation de pores ou de particules finement divisées à la surface. L'utilisation d'un microscope à balayage équipé d'une chambre de préparation serait mieux adaptée à notre étude.

4 - RESULTATS S.P.X.

Les caractéristiques des principaux éléments du spectromètre, la détermination des énergies de liaison et les mesures des rapports atomiques sont explicitées dans l'annexe V.

Pour les échantillons préparés à partir de l'alliage LaNi_5 , nous avons étudié les espèces Lanthane (niveau $3d_{5/2}$), Nickel (niveau $2p_{3/2}$) et oxygène (niveau $1s$).

FIG. III.8 : MICROGRAPHIES DE L'OXHYDRURE $\text{MnNi}_5\text{O}_{6.76}$.

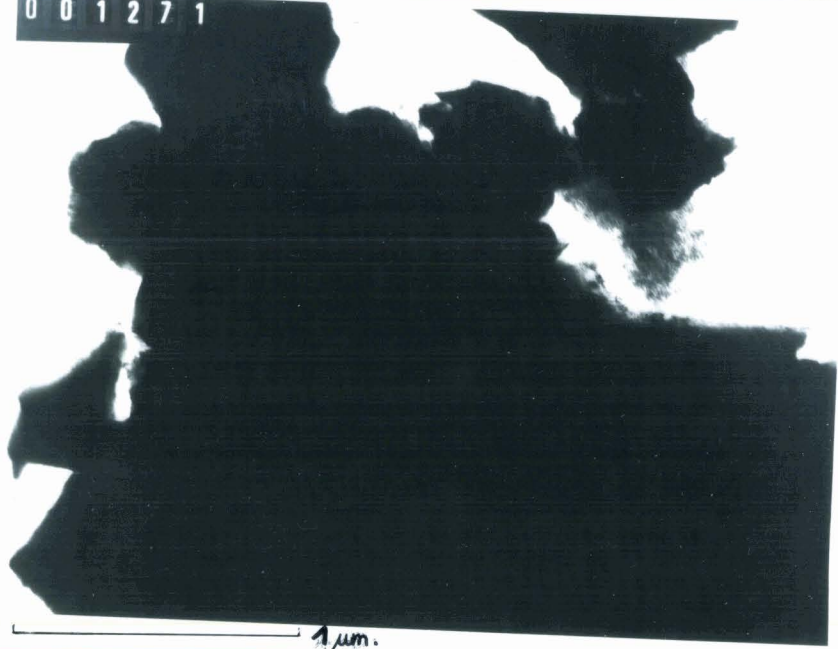
0 0 1 2 7 0



1 μm.

BU
LILLE

0 0 1 2 7 1

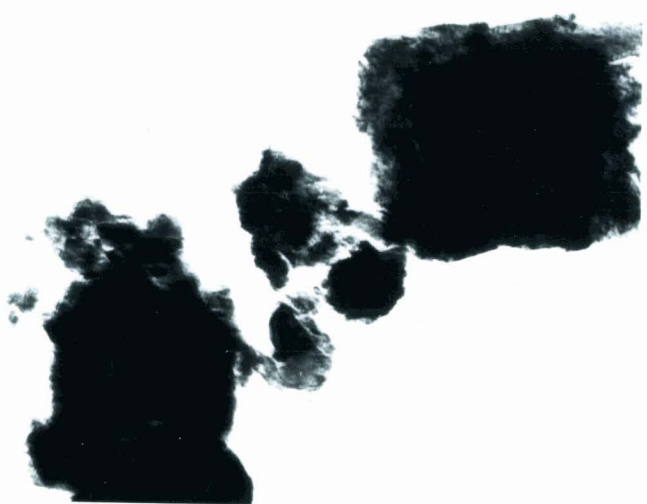


1 μm.

BU
LILLE

BU
LILLE

0 0 1 2 6 6



0,1 μm.

BU
LILLE

FIG. III.9 : MICROGRAPHIES DE L'OXHYDRURE REDUIT

$\text{MnNi}_{5.0}\text{O}_{1.7}\text{H}_{8.0}$ APRES REMISE A L'AIR .

0 0 1 2 7 3

1 μ m.

BU
LILLE

0 0 1 2 7 9

1 μ m.

BU
LILLE

BU
LILLE

0 0 1 2 7 8

0,1 μ m.

BU
LILLE

Dans le cas des échantillons à base de $MmNi_5$, compte tenu de la complexité du système (six composants au moins), l'étude a porté sur la recherche des pics pouvant être attribués sans ambiguïté aux composants majoritaires : Lanthane (niveau $3d_{5/2}$), Cerium (niveau $3d_{3/2} - 3d_{5/2}$), Nickel (niveau $2p_{3/2}$) et oxygène (niveau $1s$).

Les valeurs des énergies de liaison des différents éléments sont présentées dans les tableaux I et II, et les spectres S.P.X. des échantillons sur les figures III.10 (a,b,c,d) et III.11 (a,b,c,d,e).

a) DESCRIPTION DES TRAITEMENTS EFFECTUES AVANT L'ANALYSE S.P.X. -
NOMENCLATURE

a-1) Alliages $LaNi_5$ et $MmNi_5$

Les spectres notés A correspondent aux spectres des alliages bruts $LaNi_5$ et $MmNi_5$, gardés à l'air ambiant, n'ayant subi aucun traitement. Pour être déposés sur le porte-échantillon, ils sont pulvérisés par broyage mécanique à l'aide d'un pilon dans un mortier en agate.

a-2) Hydrures "partiellement oxydés" : $LaNi_5O_{0,4}$ et
 $MmNi_5O_{0,09}$

Les spectres relatifs aux hydrures partiellement oxydés, dont la méthode de préparation est décrite dans le chapitre I, sont désignés par la lettre B.

a-3) Hydrures "totalement oxydés" : $LaNi_5O_{6,5}$ et
 $MmNi_5O_{6,76}$

Les spectres des hydrures totalement oxydés, sous air à $440^\circ C$ (chapitre I), portent la lettre C.

a-4) Réduction des hydrures "totalement oxydés"

Les traitements sous hydrogène sont effectués dans la chambre de préparation du spectromètre ; l'analyse par S.P.X. est faite in situ après le traitement. Les échantillons sont placés sous flux d'un mélange (hydrogène 10% + azote 90%) et chauffés à $300^\circ C$. Ils sont

NIVEAUX ECHANTILLONS		O1s	Ni2p _{3/2}	La3d _{5/2}
A	Alliage LaNi ₅ (gardé à l'air)	531,4	Ni° 852,0 Ni ²⁺ 855,2	PP 835,1 SAT 838,0
B	Oxhydure LaNi ₅ O _{0,4}	531,55	Ni° 852,8 Ni ²⁺ 855,8	PP 835,7 SAT 839,7
C	Oxhydure LaNi ₅ O _{6,5}	531,2 529,6	Ni ²⁺ PP 855,2 SAT 861,5	PP 835,4 SAT 838,8
D	Oxhydure LaNi ₅ O _{6,5} réduit sous mélange (10% H ₂ + 90% N ₂) 300° C	530,0 (épaulement à) 531,5	Ni ²⁺ PP 855,4 SAT 862,1	PP 835,5 SAT 839,3
E	Oxhydure LaNi ₅ O _{6,5} réduit sous H ₂ pur 300° C	531,7 529,3	Ni° 852,6	PP 834,1 SAT 838,5

TABEAU I

Valeurs des énergies de liaison en eV.

LaNi₅ : Alliage → oxhydure

PP : pic principal SAT : pic satellite

NIVEAUX ECHANTILLONS		01s	Ni2p _{3/2}	La3d _{5/2}	Ce3d _{3/2} -3d _{5/2}	
A	Alliage MmNi ₅ (gardé à l'air)	531,6	Ni° 852,6	PP 835,2	3d _{3/2} PP 900,7	3d _{5/2} 882,2
			Ni ²⁺ 855,6	SAT 838,7	SAT 904,2	916,7
B	Oxhydrure MmNi ₅ O _{0,09}	531,4	Ni° 853,2	PP 834,5	3d _{3/2} PP 901,1	3d _{5/2} 882,6
			Ni ²⁺ 856,0	SAT 838,8	SAT 904,1	916,9
C	Oxhydrure MmNi ₅ O _{6,76}	529,9	Ni ²⁺ PP 855,0	PP 835,1	3d _{3/2} PP 901,4	3d _{5/2} 882,9
			SAT 862,0	SAT 839,2	SAT 907,5	917,5
D	Oxhydrure MmNi ₅ O _{6,76} réduit sous mélange (10% H ₂ + 90% N ₂) 300° C	531,3 530,0	Ni° 853,1	PP 834,5	3d _{3/2} PP 901,6	3d _{5/2} 883,4
				SAT 838,9	SAT large 917,3	large 899,1
E	Oxhydrure MmNi ₅ O _{6,76} réduit sous H ₂ pur 300° C	534,25	Ni° 852,9	PP 833,7	3d _{3/2} PP 900,8	3d _{5/2} 882,3
		531,3	Ni ²⁺ PP 854,8			
		529,4	SAT 860,4	SAT 838,2	SAT 906,9	916,7
F	Oxhydrure MmNi ₅ O _{1,7} H _{8,0} après épuisement du réservoir par l'isoprène à 150° C	531,3	Ni° 853,4	PP 834,6	3d _{3/2} PP 901,6	3d _{5/2} 883,2
		530,0	Ni ²⁺ PP 855,5	SAT 839,0	SAT 907,1	917,4

TABLEAU II

Valeurs des énergies de liaison en eV.

MmNi₅ : Alliage → oxhydrure

PP : pic principal SAT : pic satellite

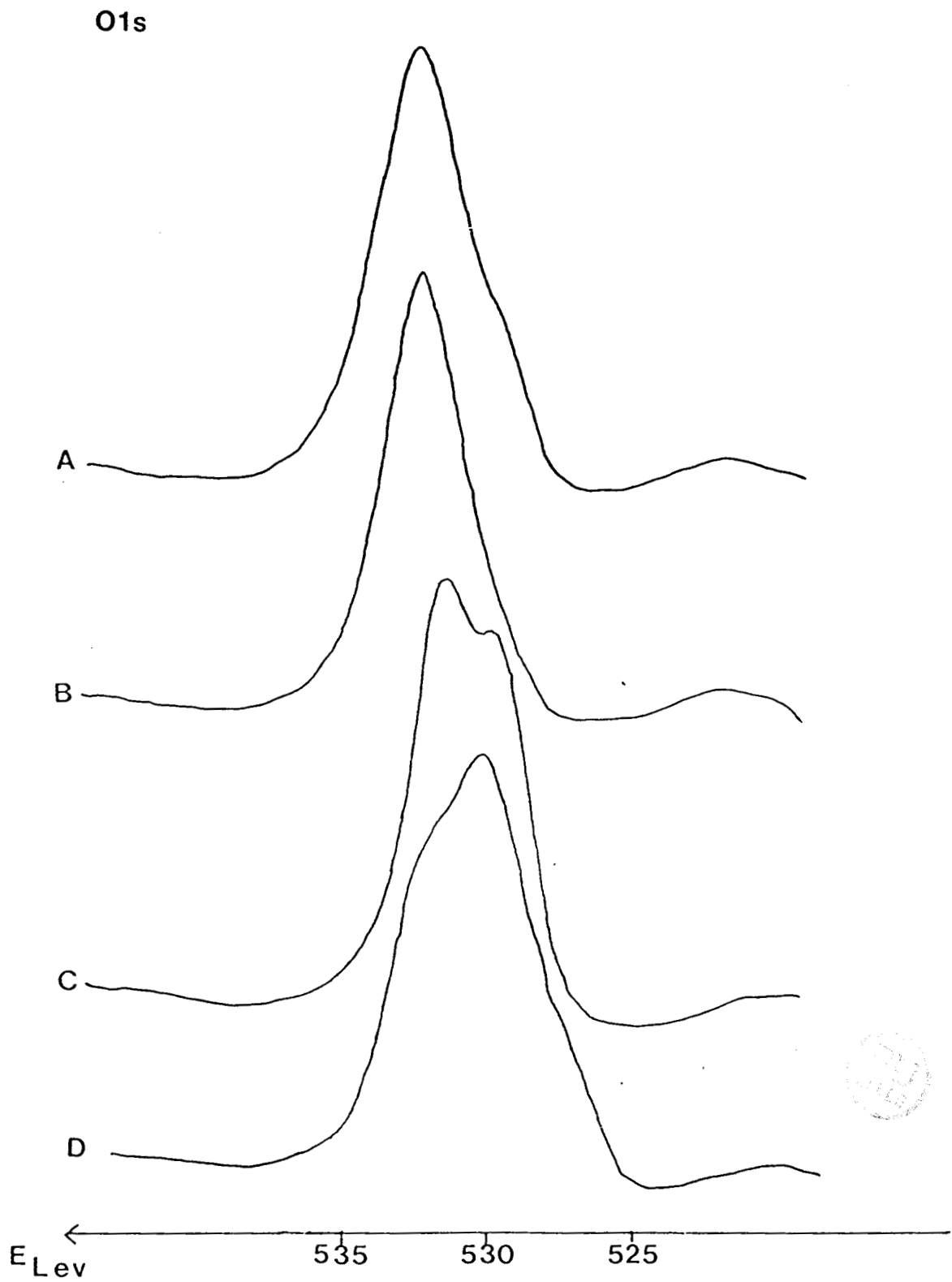


FIG. III.10a : EVOLUTION DE LA RAIE O1s EN FONCTION DES
DIFFERENTS TRAITEMENTS DE L'ALLIAGE $LaNi_5$.

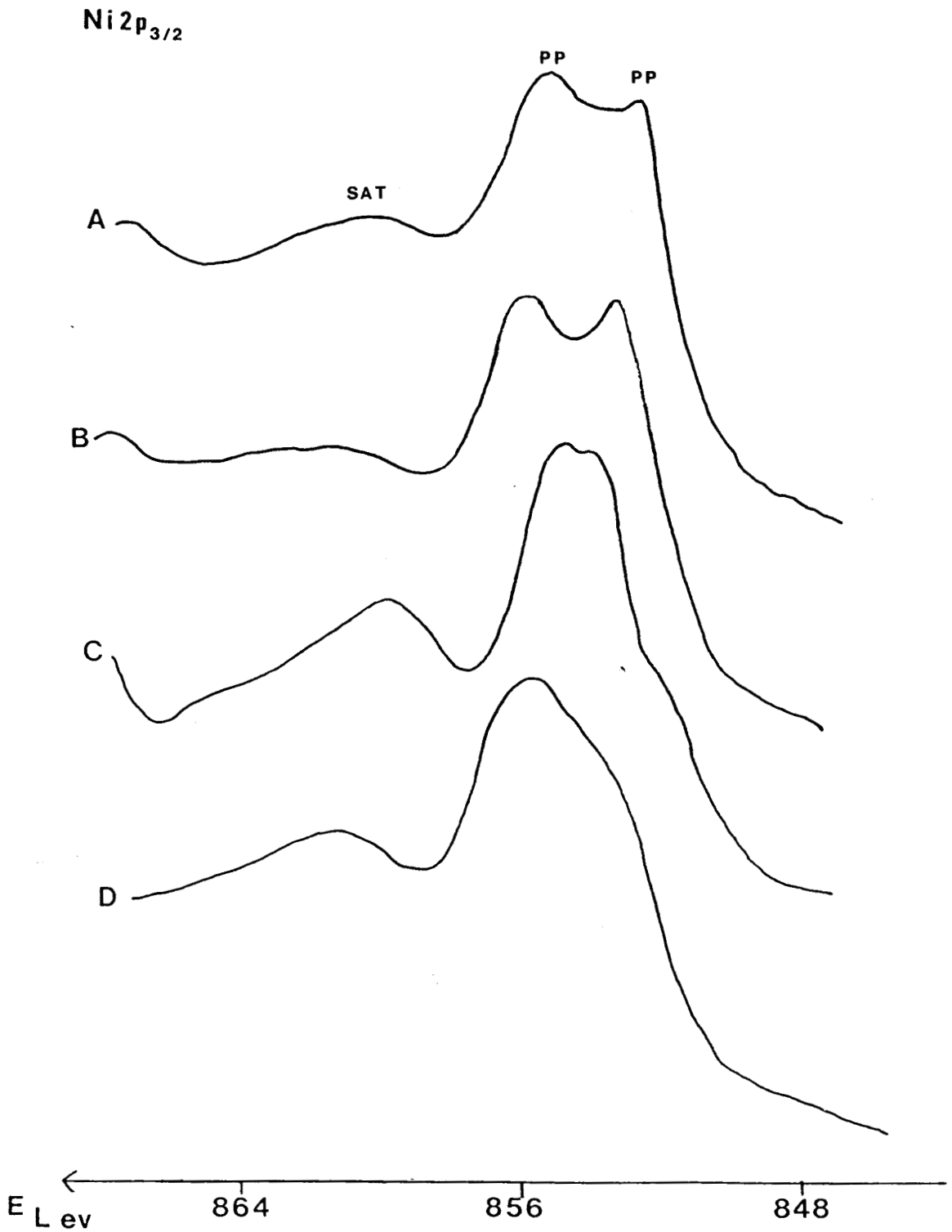


FIG. III.10b : EVOLUTION DE LA RAIE Ni2p EN FONCTION DES DIFFERENTS TRAITEMENTS DE L'ALLIAGE LaNi₅ .

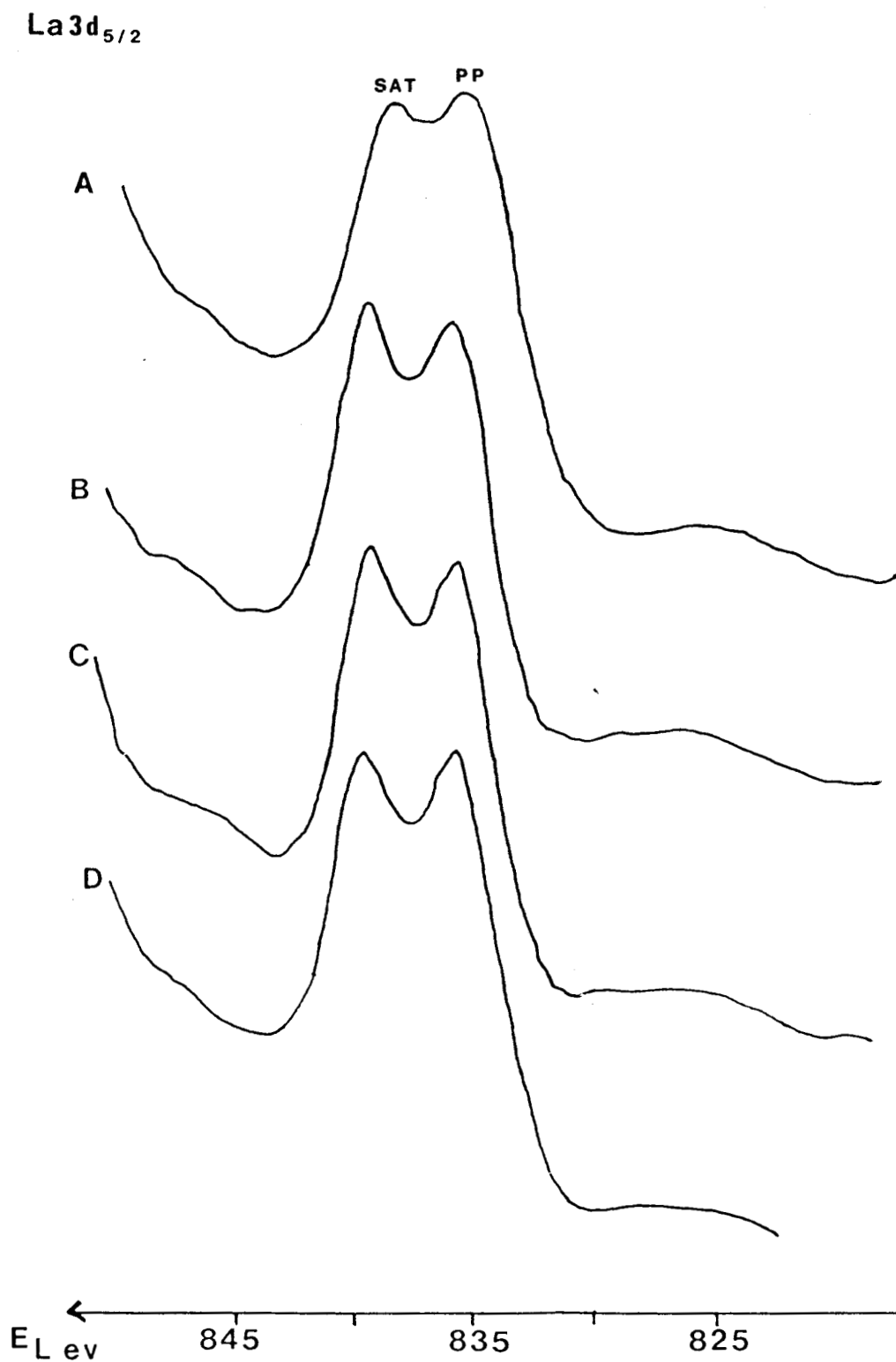


FIG. III.10c : EVOLUTION DE LA RAIE La3d EN FONCTION DES DIFFERENTS TRAITEMENTS DE L'ALLIAGE LaNi₅ .

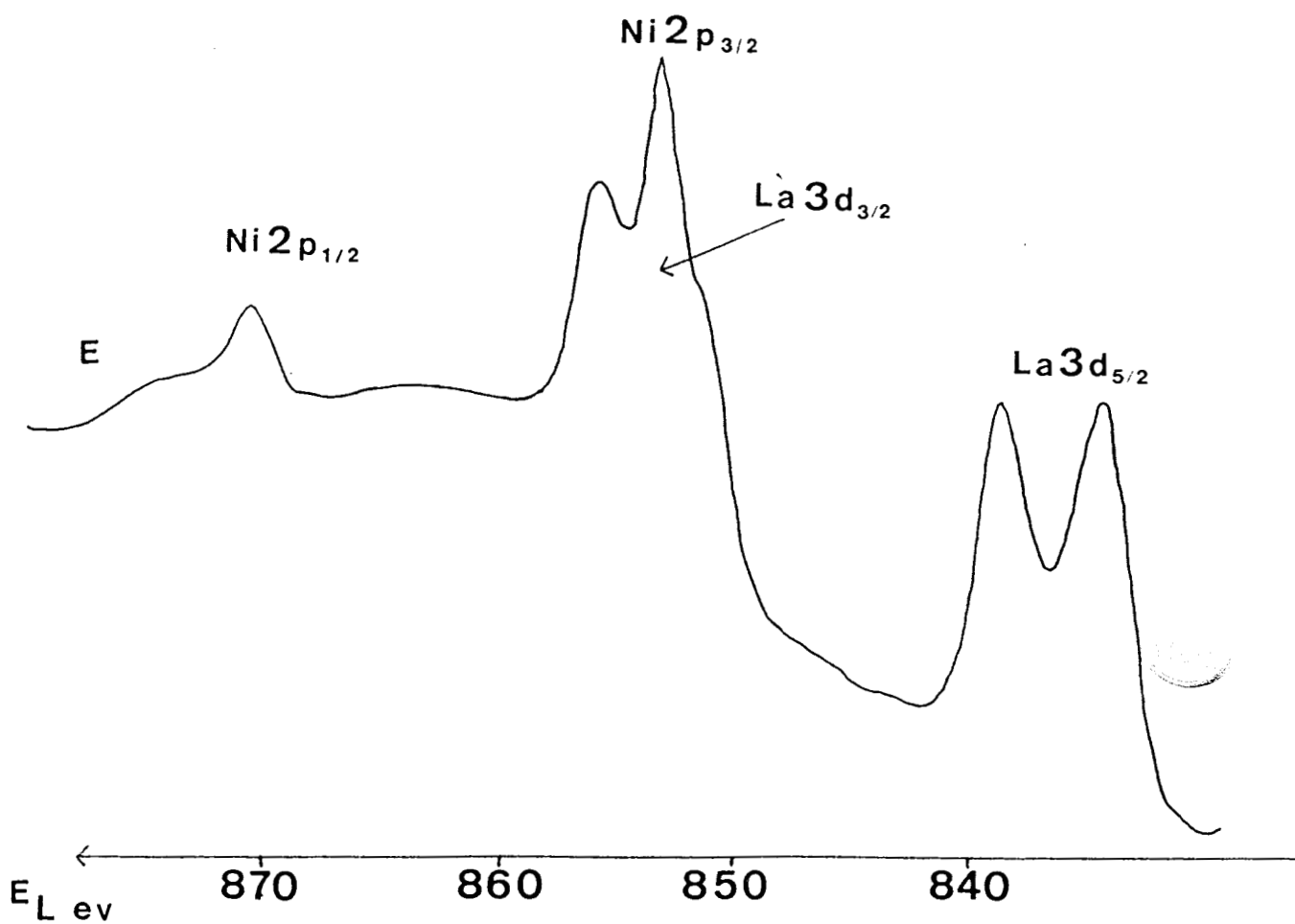
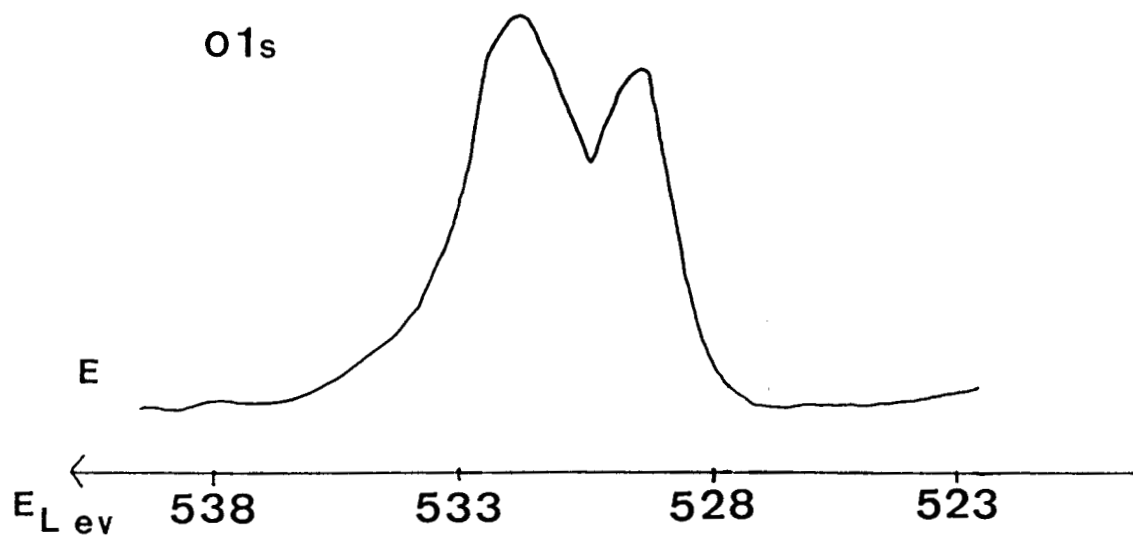


FIG. III.10d : SPECTRES DE L'OXHYDRURE $\text{LaNi}_{5,6,5}\text{O}_{6,5}$
APRES REDUCTION SOUS H_2 PUR A 300°C .

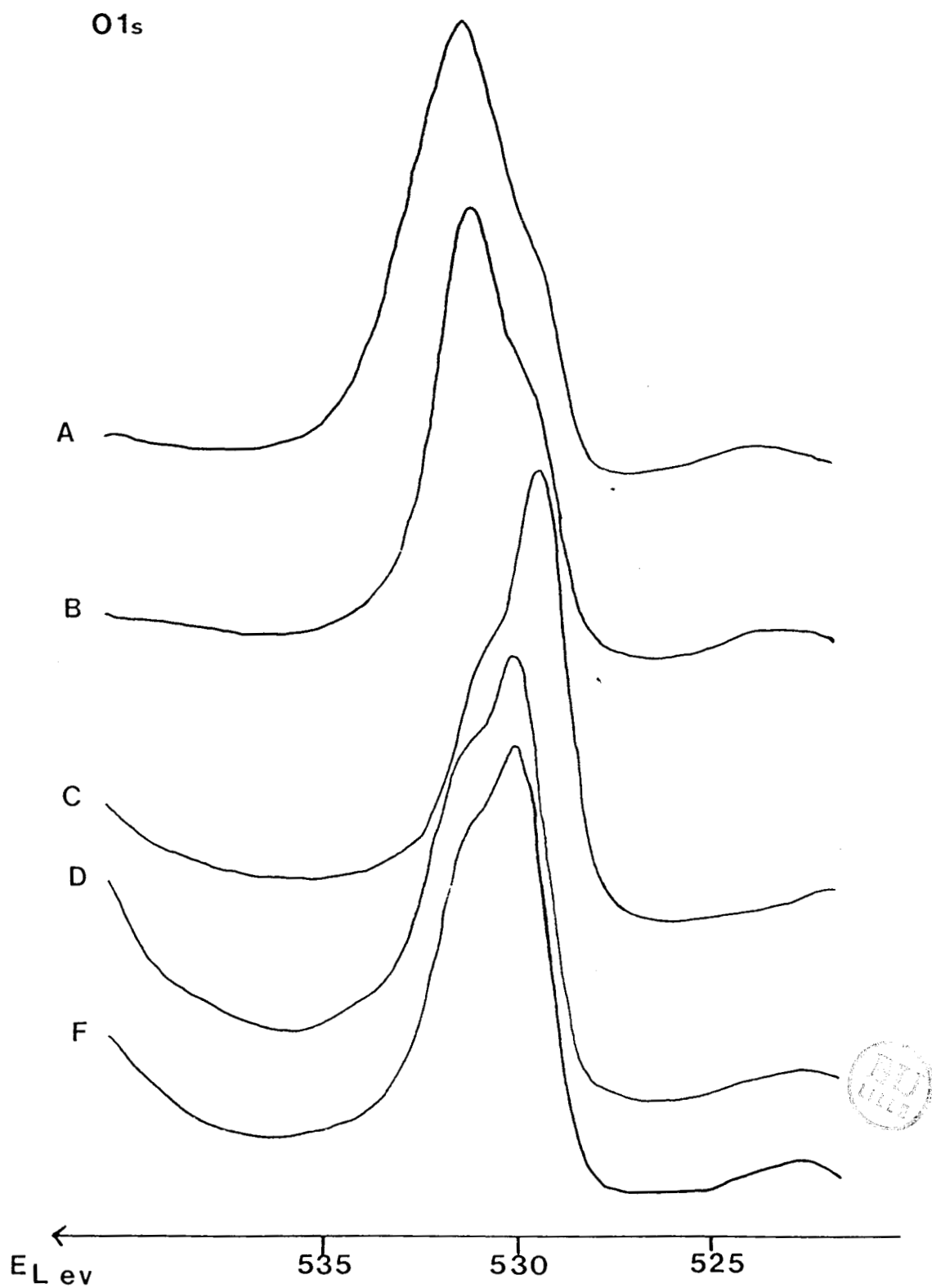


FIG. III.11a : EVOLUTION DE LA RAIE O1s EN FONCTION DES DIFFERENTS TRAITEMENTS DE L'ALLIAGE MnNi₅ .

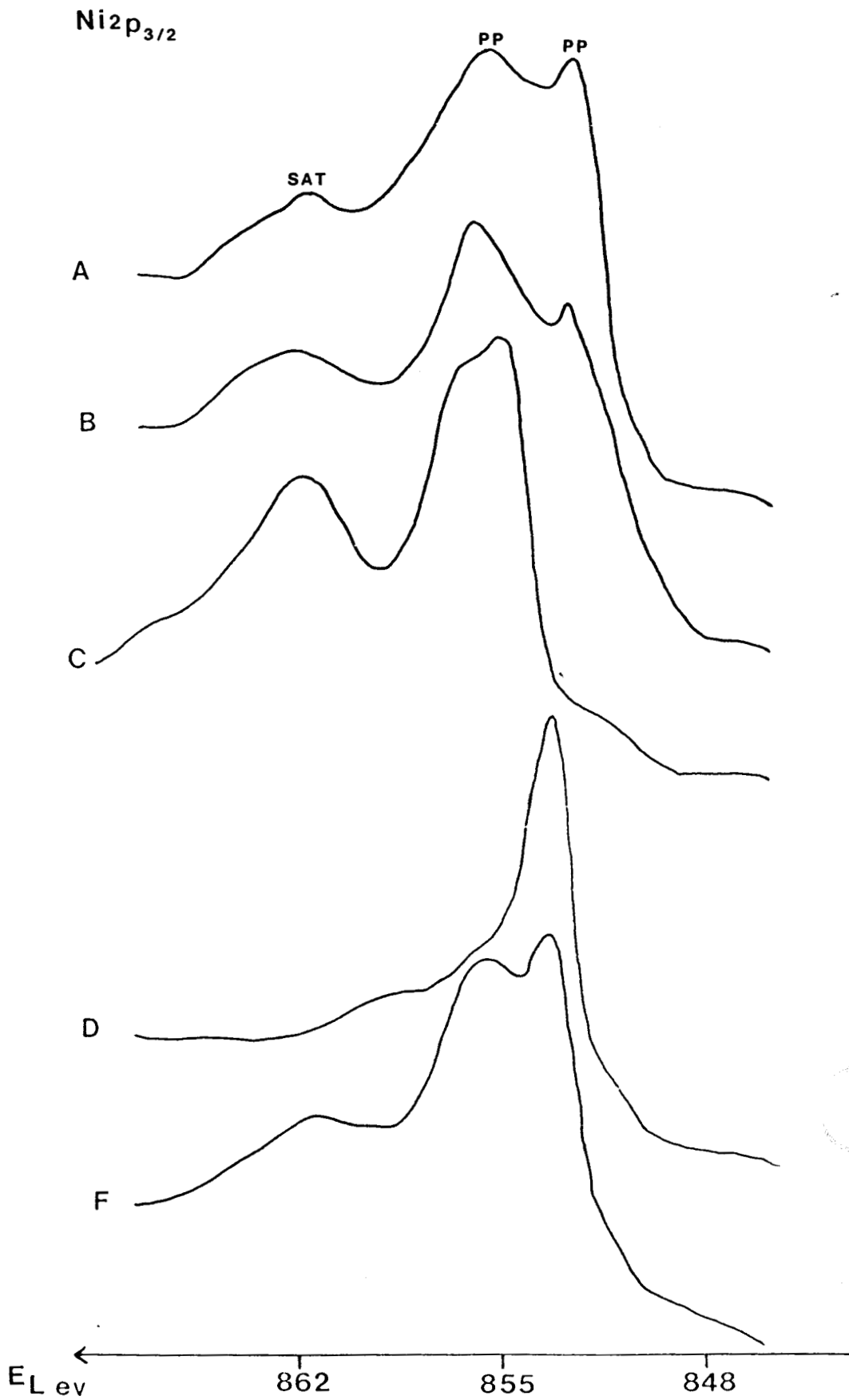


FIG. III.11b : EVOLUTION DE LA RAIE Ni2p EN FONCTION DES DIFFERENTS TRAITEMENTS DE L'ALLIAGE MnNi₅ .

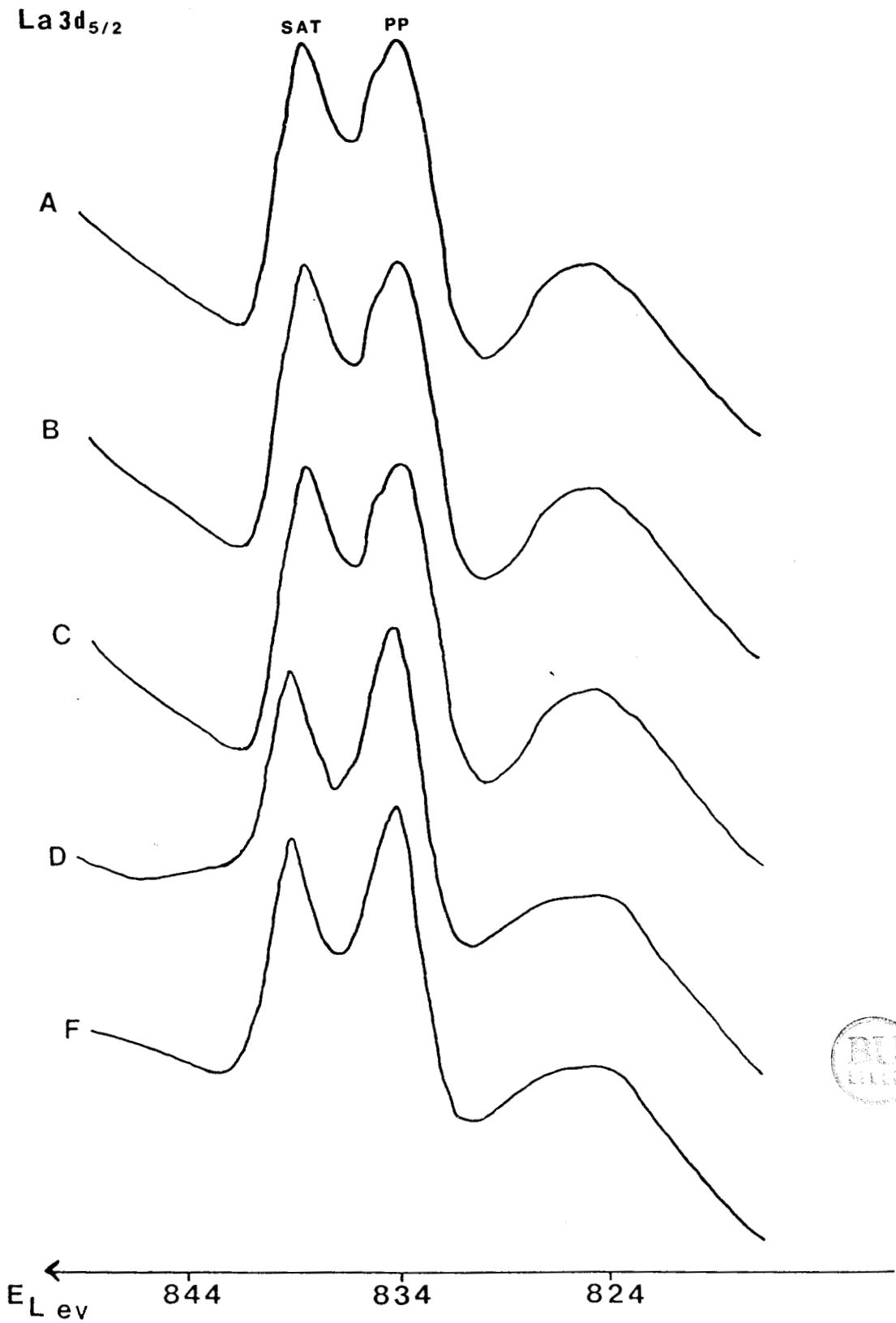


FIG. III.11c : EVOLUTION DE LA RAIE $La3d$ EN FONCTION DES DIFFERENTS TRAITEMENTS DE L'ALLIAGE $MnNi_5$.

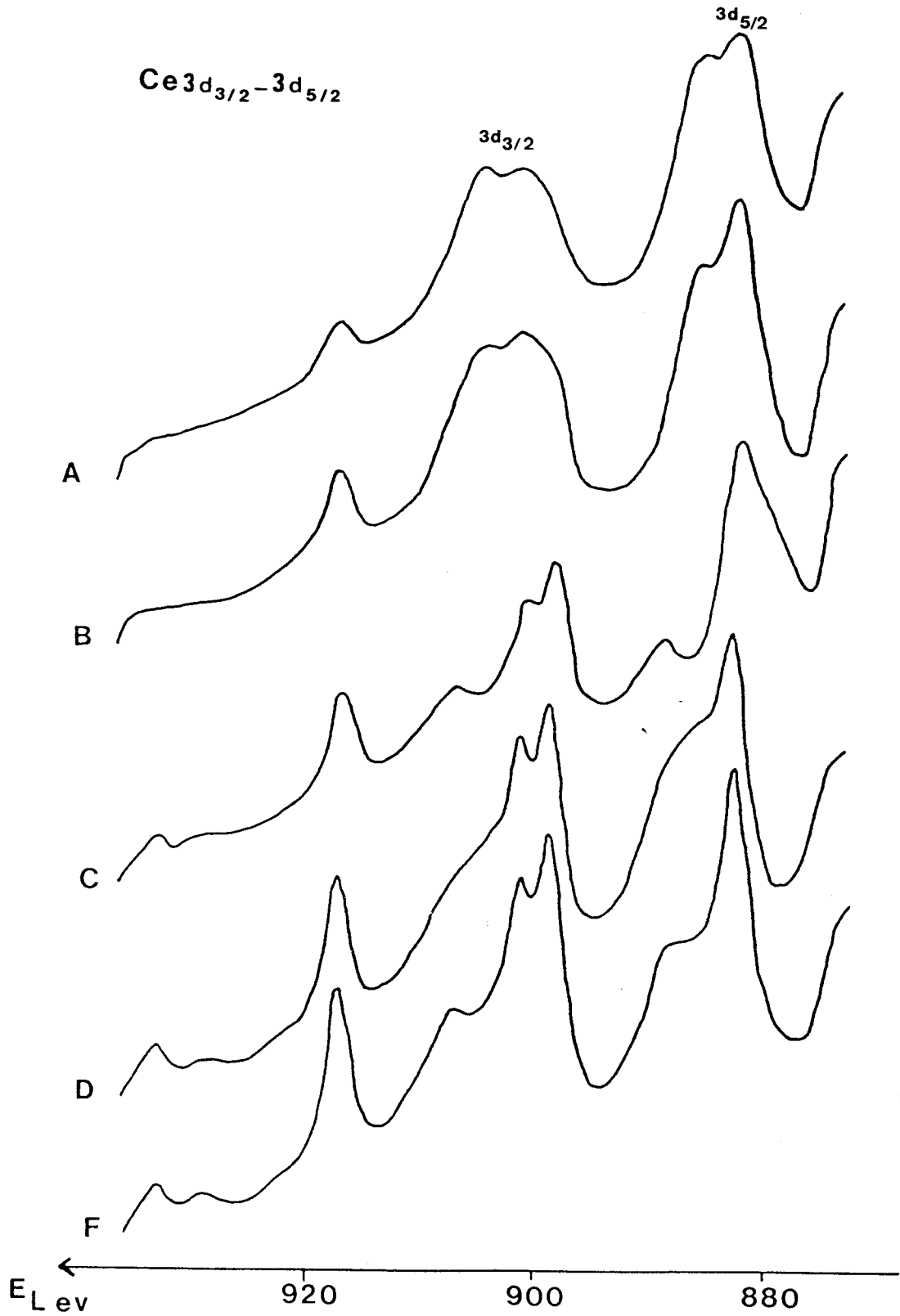


FIG. III.11d : EVOLUTION DE LA RAIE Ce3d EN FONCTION DES DIFFERENTS TRAITEMENTS DE L'ALLIAGE $MnNi_5$.

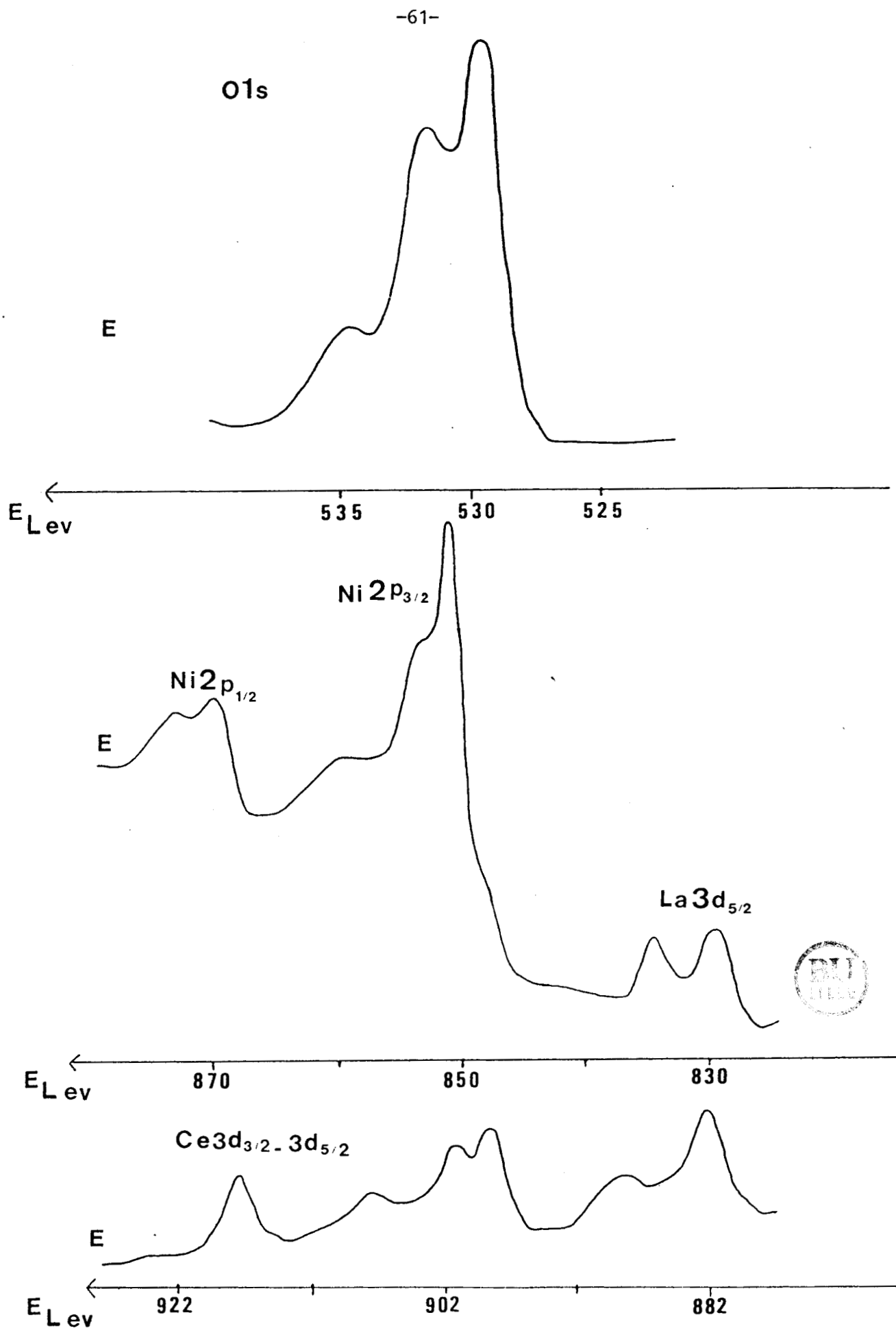


FIG. III.11e : SPECTRES DE L'OXHYDRURE $MnNi_{5,6,76}O$
 APRES REDUCTION SOUS H_2 PUR A $300^\circ C$.

refroidis jusque l'ambiante sous flux gazeux avant d'être analysés. Les spectres obtenus correspondent aux spectres D. Afin de se placer dans les mêmes conditions que celles utilisées pour élaborer les oxhydrures, nous avons traité les échantillons sous hydrogène pur à 300° C. Pour des raisons techniques, nous avons été contraints à utiliser un autre spectromètre dont la chambre de préparation permet d'atteindre des températures élevées sous hydrogène pur. Les spectres des échantillons réduits une nuit sous hydrogène pur à 300° C sont désignés par la lettre E.

a-5) Consommation des espèces hydrogène du réservoir
par l'isoprène à 150° C

Nous avons adapté le dispositif expérimental employé pour réaliser les expériences de consommation de l'hydrogène du réservoir des oxhydrures par l'isoprène au compartiment échantillon de la chambre de préparation du spectromètre. Des précautions particulières ont été prises pour prévenir toute contamination extérieure : l'hélium est purifié par passage dans un four à cuivre porté à 350° C et dans un piège rempli de platine déposé sur zéolithe. Un détecteur de fuites ultra sensible nous affranchit des fuites possibles du montage.

Cette expérience a été effectuée sur l'oxhydrure $MmNi_5O_{1,7}H_{8,0}$. Après avoir réduit le solide sous une atmosphère d'hydrogène à 300° C et refroidi jusque l'ambiante toujours sous flux d'hydrogène, l'échantillon est placé sous flux d'hélium à l'ambiante pendant quinze minutes puis chauffé à 150° C pendant quinze minutes. L'isoprène est ensuite introduit dans des conditions identiques à celles utilisées pour doser le réservoir (chapitre II). Après trois heures de réaction, durée nécessaire pour extraire l'hydrogène contenu dans l'oxhydrure $MmNi_5O_{1,7}H_{8,0}$, l'échantillon est avancé dans la chambre d'analyse du spectromètre, sans aucun transfert à l'air. Les spectres obtenus correspondent aux spectres F.

b) NATURE DES ESPECES

b-1) Le Lanthane

Dans les deux séries d'échantillons préparés à partir de

l'alliage LaNi_5 et de l'alliage MmNi_5 , on observe deux pics caractéristiques du lanthane à l'état La^{3+} .

Les raies $\text{La}3d_{5/2}$, dans le cas des alliages exposés à l'air (spectres A), sont semblables à celles reportées par d'autres auteurs (34,35) pour l'alliage LaNi_5 oxydé à l'ambiante. Les spectres des espèces lanthane ne sont pratiquement pas modifiés au cours des différents traitements ; ils sont semblables à celui du lanthane dans La_2O_3 (36,37,38).

b-2) Le Cérium

(Cet élément n'est présent que dans les échantillons à base de mischmétal).

- alliage MmNi_5 gardé à l'air: spectre A

L'allure générale des pics $3d_{3/2}$ - $3d_{5/2}$ est comparable au spectre du cerium à l'état Ce^{3+} dans Ce_2O_3 (36,37,38). Cependant, l'intensité du pic principal du $\text{Ce}3d_{5/2}$ et celle du pic satellite du $\text{Ce}3d_{3/2}$ à 916,7 eV indique que le cerium existe en partie à l'état Ce^{4+} . La surface de l'alliage est donc constituée d'un mélange d'oxydes mais avec une large proportion de Ce_2O_3 . Ce résultat est en accord avec des travaux réalisés sur l'alliage CeNi_5 oxydé à l'air ambiant (39).

Le spectre de l'alliage MmNi_5 obtenu après un décapage à l'argon correspondant à une épaisseur de 20 à 25 Å, est identique à celui de l'oxyde Ce_2O_3 pur, indiquant que les espèces Ce^{4+} ne sont présentes que dans les couches superficielles de l'alliage.

- hydrure "partiellement oxydé" : $\text{MmNi}_5\text{O}_{0,09}$, spectre B

Le spectre de l'oxyhydrure $\text{MmNi}_5\text{O}_{0,09}$ est comparable à celui de l'alliage. La structure et l'intensité des raies satellites $3d_{3/2}$ et $3d_{5/2}$ dénotent une proportion plus importante d'espèces Ce^{4+} par rapport à l'alliage. Un décapage de l'oxyhydrure $\text{MmNi}_5\text{O}_{0,09}$, réalisée dans les mêmes conditions que précédemment, laisse apparaître la persistance d'un signal caractéristique de l'ion Ce^{4+} .

Comme dans le cas de l'alliage, l'oxyhydrure $\text{MmNi}_5\text{O}_{0,09}$ présente en surface un mélange d'oxydes Ce_2O_3 et CeO_2 . L'oxyde Ce_2O_3 est majoritaire mais la quantité d'oxyde CeO_2 semble plus importante que dans le cas de l'alliage et présente dans les couches plus profondes. Compte-tenu

de la complexité du spectre, il est difficile d'évaluer les proportions des espèces Ce^{3+} et Ce^{4+} ; en conséquence, nous n'en donnons qu'une analyse qualitative.

- hydrure "totalement oxydé" : $MmNi_5O_{6,76}$, spectre C

La position et la structure des raies sont identiques à celles observées dans le cas de l'oxyde CeO_2 (36,37,38). La totalité du cerium à la surface est donc sous la forme CeO_2 . La même observation a été faite sur l'alliage $CeNi_5$ oxydé sous air pendant 24 heures à $325^\circ C$ (39).

- oxhydrure $MmNi_5O_{6,76}$ réduit à $300^\circ C$ sous mélange ($H_2 + N_2$) : spectre D

Le spectre D est proche du spectre de l'hydrure totalement oxydé. Seule une modification de l'allure des raies satellites $3d_{3/2}$ et $3d_{5/2}$ est observée. Ceci montre une réduction très faible des espèces Ce^{4+} en Ce^{3+} ; l'oxyde CeO_2 reste prépondérant.

- Oxhydrure $MmNi_5O_{6,76}$ réduit à $300^\circ C$ sous H_2 pur : spectre E

Après un traitement sous hydrogène pur, le spectre du cerium n'est pas modifié de façon significative. L'oxyde CeO_2 est majoritaire.

- oxhydrure réduit à $300^\circ C$ après épuisement de l'hydrogène du réservoir par l'isoprène à $150^\circ C$: spectre F

On constate une légère modification du spectre par rapport au spectre D, laissant apparaître une proportion d'espèces Ce^{3+} inférieure à celle observée dans le cas de l'oxhydrure réduit. Après consommation des espèces hydrogène du réservoir par l'isoprène à $150^\circ C$, une faible proportion d'oxyde Ce_2O_3 s'est réoxydée en CeO_2 .

b-3) L'oxygène

- Alliages $LaNi_5$ et $MmNi_5$: spectres A

Le maximum du pic $O1s$ à $531,5 eV$ est caractéristique de l'espèce OH^- ; ce qui indique la présence d'hydroxydes tels que $La(OH)_3$, $Ce(OH)_3$ et probablement $Ni(OH)_2$.

La largeur des pics à mi-hauteur ($3,9 eV$ pour $LaNi_5$ et $4,7 eV$ pour $MmNi_5$) et l'épaulement vers les plus faibles énergies de

liaison montrent la présence d'espèces Oxygène sous forme O^{2-} . Les spectres obtenus après décapage ne sont pas considérablement modifiés ; toutefois, la contribution des espèces O^{2-} apparaît de façon plus marquée.

- Oxhydrures $LaNi_5O_{0,4}$ et $MmNi_5O_{0,09}$: spectres B

Pour $LaNi_5O_{0,4}$, le spectre enregistré montre une prépondérance d'espèces hydroxyles (maximum à 531,5 eV) ; le pic plus étroit que dans le cas de l'alliage (largeur à mi-hauteur : 3 eV) indique une diminution des espèces oxygène sous forme O^{2-} et H_2O . Dans le cas de $MmNi_5O_{0,09}$, le spectre B est pratiquement identique à celui de l'alliage : les espèces hydroxyles et O^{2-} sont majoritaires. Le spectre obtenu après décapage laisse apparaître deux maxima : l'un à 530,1 eV que l'on peut attribuer aux espèces O^{2-} , l'autre à 531,5 eV correspond aux espèces OH^- .

On peut noter, que dans le cas de l'oxhydrure $LaNi_5O_{0,4}$ décapé, un seul maximum est visible à 531,2 eV et un large épaulement vers 529,6 eV.

- Oxhydrures $LaNi_5O_{6,5}$ et $MmNi_5O_{6,76}$: spectres C

Les spectres C de ces deux composés sont très différents. Dans le cas de l'échantillon à base de lanthane, le signal est très large (largeur à mi-hauteur : 4,3 eV). On distingue un maximum à 531,2 eV, caractéristique des espèces OH^- , et un autre pic à 529,6 eV caractéristique des espèces O^{2-} .

Dans le cas de l'échantillon à base de mischmétal, un seul pic apparaît à 529,9 eV. On observe un épaulement vers les plus grandes énergies de liaison indiquant l'existence d'espèces OH^- . La surface de l'oxhydrure $LaNi_5O_{6,5}$ est donc constituée d'un mélange d'oxydes et d'hydroxydes alors que l'oxhydrure $MmNi_5O_{6,76}$ présente en surface une prépondérance d'espèces O^{2-} .

- Réduction sous mélange ($H_2 + N_2$) à 300° C : spectres D

Les spectres D, pour les deux solides, sont similaires. Le maximum du pic se situe vers 530,0 eV. On constate un élargissement important des raies vers les plus grandes énergies de liaison ; ce qui indique que des espèces OH^- et H_2O formées au cours de la réduction restent adsorbées à la surface.

- Réduction sous hydrogène pur à 300° C : spectres E

Dans le cas de l'oxyhydrure réduit $MmNi_5O_{1,7}H_{8,0}$, la raie O1s est composée de trois pics :

- . à 529,4 eV (espèce O^{2-})
- . à 531,3 eV (espèce OH^-)
- . à 534,2 eV (espèce H_2O)

Pour l'oxyhydrure réduit $LaNi_5O_{1,5}H_{0,3}$, on distingue deux maxima à 529,3 eV (espèce O^{2-}) et 531,7 eV (espèce OH^-). Les composés hydroxylés sont majoritaires, le pic caractéristique de l'eau n'apparaît pas de façon nette, on observe un élargissement de la raie vers les plus fortes énergies de liaison.

- Oxyhydrure $MmNi_5O_{1,7}H_{8,0}$ après épuisement des espèces hydrogène du réservoir par l'isoprène : spectre F

Après consommation des espèces hydrogène du réservoir par l'isoprène à 150° C, le signal de l'oxygène est pratiquement identique à celui obtenu après réduction. La largeur à mi-hauteur est légèrement plus importante : elle passe de 4,2 eV (spectre D) à 4,5 eV (spectre E). La proportion des différentes espèces (O^{2-} , OH^- , H_2O) reste inchangée.

b-4) Le Nickel

- Alliages $LaNi_5$ et $MmNi_5$: spectres A

Les spectres A du $Ni2p_{3/2}$ sont tout-à-fait identiques pour les deux alliages. Ils montrent la présence de deux pics : l'un à 852,0 eV pour $LaNi_5$ et 852,6 eV pour $MmNi_5$ et le second à 855,2 eV pour $LaNi_5$ et 855,6 eV pour $MmNi_5$. Ils sont attribués respectivement au nickel métallique et aux ions Ni^{2+} (40,41,42,43). Le pic satellite associé à la présence des ions Ni^{2+} dans un environnement oxyde se situe vers 862 eV. Ni et NiO sont donc les espèces nickel prédominantes à la surface des intermétalliques. Les mêmes observations ont pu être faites sur des alliages $LaNi_5$ (34) et Ce_yNi_x (39) exposés à l'air. Après décapage, un seul maximum à 853 eV, caractéristique du nickel métal, apparaît ; mais la forme de la raie vers les plus fortes énergies de liaison indique la présence de nickel oxydé.

- Oxhydrures $\text{LaNi}_5\text{O}_{0,4}$ et $\text{MmNi}_5\text{O}_{0,09}$: spectres B

Les spectres B des oxhydrures à base de lanthane et de mischmétal ne sont pas modifiés notablement : on observe en surface un mélange de nickel métallique et de nickel oxydé ; les raies sont comparables à celles obtenues dans le cas des alliages. Après décapage, les spectres obtenus sont similaires à ceux des alliages décapés.

- Oxhydrures $\text{LaNi}_5\text{O}_{6,5}$ et $\text{MmNi}_5\text{O}_{6,76}$: spectres C

Les spectres du $\text{Ni}2p_{3/2}$, pour les deux échantillons, sont caractéristiques de l'oxyde NiO (41,42). Le nickel de surface est donc exclusivement sous forme d'ions Ni^{2+} . Les spectres sont identiques à ceux trouvés pour les alliages Ce_3Ni et CeNi_5 oxydés à 325°C (39).

- Oxhydrures réduits à 300°C sous mélange ($\text{H}_2 + \text{N}_2$) : spectres D

Pour l'oxhydrure $\text{LaNi}_5\text{O}_{6,5}$, réduit à 300°C sous mélange ($\text{H}_2 + \text{N}_2$), les spectres restent inchangés, même après 20 heures de traitement dans ces conditions. Le nickel de surface n'est pas réduit et reste sous la forme NiO .

Par contre, la réduction de l'oxhydrure $\text{MmNi}_5\text{O}_{6,76}$ conduit à la formation de nickel métallique (maximum à 853,1 eV). La quantité de nickel réduit, estimée à partir de la mesure des aires, est d'environ 50% ; elle n'évolue pas après 20 heures de réduction. Cette observation apporte un résultat très important : l'oxyde de nickel se réduit beaucoup plus facilement dans le cas des échantillons à base de mischmétal. Ceci suggère que les oxydes de terres rares, et en particulier l'oxyde de cerium, modifie le comportement des espèces nickel. La présence d'oxyde de cerium semble favoriser la réduction de NiO .

- Oxhydrures réduits à 300°C sous H_2 pur : spectres E

Dans le cas de l'oxhydrure $\text{LaNi}_5\text{O}_{6,5}$ réduit sous hydrogène pur à 300°C pendant 12 heures, les raies $\text{Ni}2p_{3/2}$ et $\text{Ni}2p_{1/2}$ sont caractéristiques du nickel métallique (43). La quasi totalité du nickel est sous forme métallique.

Le spectre obtenu, après réduction sous hydrogène pur à 300°C de l'oxhydrure $\text{MmNi}_5\text{O}_{6,76}$, laisse apparaître la persistance de nickel oxydé : le pic $\text{Ni}2p_{3/2}$ à 854,8 eV accompagné d'une raie satellite

à 860,4 eV ainsi que le pic $Ni2p_{1/2}$ à 873 eV sont caractéristiques de l'oxyde de nickel. La quantité de nickel métallique évaluée est proche de 70% alors qu'elle est pratiquement de 100% dans le cas de l'échantillon à base de lanthane. Il apparaît donc qu'en présence de lanthane, la réduction est difficile, mais quand elle démarre, elle est complète : la totalité de l'oxyde de nickel est réduit. Ceci pourrait être lié à la dimension des cristallites de NiO beaucoup plus gros dans le cas de l'oxydure $LaNi_5O_{6,5}$ que dans le cas de l'oxydure $MmNi_5O_{6,76}$. En présence de cerium, on démarre la réduction à plus basse pression car les cristallites sont probablement plus petits, mais on s'arrête à 70% de réduction du moins dans les couches superficielles. Ceci est peut être dû à l'existence d'un composé ternaire Ce-Ni-O. Les informations dont nous disposons actuellement sont insuffisantes et ne permettent pas de donner une explication complète et précise mais les différences de comportement des deux oxydures face à la réduction indiquent clairement qu'il existe une interaction Ce-Ni-O.

- Oxydure $MmNi_5O_{1,7}H_{8,0}$ après consommation des espèces hydrogène du réservoir par l'isoprène à 150° C : spectre F

Les raies $Ni2p_{3/2}$ montrent que le nickel s'est partiellement réoxydé en NiO à la surface. Compte-tenu des nombreuses précautions prises, il est peu probable que cette réoxydation provienne d'une contamination par l'oxygène de l'air ou de traces d'oxygène résiduelles dans les gaz.

Cet enrichissement en oxyde de nickel à la surface ne peut provenir que d'une migration des espèces oxygène du réseau vers la surface.

Les tableaux suivants résument la nature des espèces prépondérantes à la surface de chaque échantillon :

- Echantillons à base de Lanthane :

RAIES SPX SPECTRES	Ni2p _{3/2}	O1s	La3d _{5/2}
A	Ni ⁰ , Ni ²⁺	OH ⁻ (O ²⁻ , H ₂ O)	La ³⁺
B	Ni ⁰ , Ni ²⁺	OH ⁻	La ³⁺
C	Ni ²⁺	OH ⁻ , O ²⁻	La ³⁺
D	Ni ²⁺	O ²⁻ (OH ⁻ , H ₂ O)	La ³⁺
E	Ni ⁰	O ²⁻ , OH ⁻ (H ₂ O)	La ³⁺

- Echantillons à base de Mischmétal

RAIES SPX SPECTRES	Ni2p _{3/2}	O1s	La3d _{5/2}	Ce3d _{3/2} -3d _{5/2}
A	Ni ⁰ , Ni ²⁺	OH ⁻ (O ²⁻ , H ₂ O)	La ³⁺	Ce ³⁺
B	Ni ⁰ , Ni ²⁺	OH ⁻ , O ²⁻	La ³⁺	Ce ³⁺ , Ce ⁴⁺
C	Ni ²⁺	O ²⁻ (OH ⁻)	La ³⁺	Ce ⁴⁺
D	Ni ⁰ (50%) , Ni ²⁺ (50%)	O ²⁻ (OH ⁻ , H ₂ O)	La ³⁺	Ce ⁴⁺ + ε Ce ³⁺
E	Ni ⁰ (70%) + Ni ²⁺ (30%)	O ²⁻ , OH ⁻ , H ₂ O	La ³⁺	Ce ⁴⁺ + ε Ce ³⁺
F	Ni ⁰ , Ni ²⁺ (> 30%)	O ²⁻ , OH ⁻ , H ₂ O	La ³⁺	Ce ⁴⁺ + Ce ³⁺ (< ε)

c) REPARTITION DES ESPECES A LA SURFACE. EVOLUTION EN FONCTION
DES DIFFERENTS TRAITEMENTS

Les rapports atomiques calculés pour les différents échantillons sont présentés dans les tableaux III et IV. Les raies du Ni $2p_{3/2}$ interfèrent avec celles du La $3d_{3/2}$. Des corrections ont été apportées pour tenir compte des différentes contributions.

c-1) Alliages LaNi₅ et MmNi₅ gardés à l'air

Le rapport Ni / terres rares est voisin de 3 pour les deux échantillons. Il est donc nettement plus faible que le rapport de volume (Ni / La = 5 pour LaNi₅ et Ni / (Ce+La) = 6,1 pour MmNi₅), et montre un appauvrissement du nickel à la surface. Pour l'alliage MmNi₅, la surface est assez fortement enrichie en cerium par rapport au lanthane.

c-2) Hydrures "partiellement oxydés" : LaNi₅O_{0,4} et
MmNi₅O_{0,09}

La ségrégation des espèces terres rares à la surface des grains est accentuée. Ceci suggère que l'oxydation à température ambiante touche principalement les terres rares qui migrent à la surface sous forme d'oxydes et d'hydroxydes ; la surface est fortement appauvrie en nickel. Dans le cas de l'échantillon à base de mischmétal, on peut noter que les rapports Ni/Ce et Ni/La diminuent de la même façon.

c-3) Hydrures "totalement oxydés" : LaNi₅O_{6,5} et
MmNi₅O_{6,76}

Le traitement "d'oxydation totale" à 440° C provoque une augmentation de la proportion de nickel à la surface. Le rapport Ce/La reste pratiquement constant après oxydation totale du composé MmNi₅O_{6,76}.

c-4) Oxhydrures réduits sous hydrogène à 300° C

Après réduction, on constate une diminution du rapport Ni/terres rares pour les deux échantillons.

ECHANTILLON A BASE DE LANTHANE			ECHANTILLON A BASE DE MISCHMETAL		
Echantillons	rapports atomiques calculés	n_0	Echantillons	rapports atomiques calculés	n_0
	n_{Ni}	$n_{Ni} + \frac{3}{2}n_{La}$		n_{Ni}	$n_{Ni} + \frac{3}{2}n_{La} + xn_{Ce}$
Alliage $LaNi_5$	2,22	1,49	Alliage $MmNi_5$	2,22	1,59
Oxydure $LaNi_5O_{0,4}$	3,57	1,82	Oxydure $MmNi_5O_{0,09}$	2,70	1,56
Oxydure $LaNi_5O_{6,5}$	2,0	1,41	Oxydure $MmNi_5O_{6,76}$	2,22	1,48
Oxydure $LaNi_5O_{6,5}$ réduit sous (H_2+N_2) 300° C	2,63	1,61	Oxydure $MmNi_5O_{6,76}$ réduit sous (H_2+N_2) 300° C	1,16	0,57
Oxydure $LaNi_5O_{6,5}$ réduit sous H_2 300° C	2,5	1,14	Oxydure $MmNi_5O_{6,76}$ réduit sous H_2 300° C	1,72	0,80
			Oxydure $MmNi_{5,1,7}O_{8,0}$ après épuisement du réservoir par l'isoprène à 150° C	1,82	0,81

TABLEAU III



x prend les valeurs 3/2 ou 2 suivant l'oxyde principal obtenu

(Ce_2O_3 ou CeO_2).

ECHANTILLON A BASE DE LANTHANE		ECHANTILLON A BASE DE MISCHMETAL				
Rapports atomiques calculés	$\frac{n_{Ni}}{n_{La}}$	Rapports atomiques calculés	$\frac{n_{Ni}}{n_{La}}$	$\frac{n_{Ni}}{n_{Ce}}$	$\frac{n_{Ni}}{n_{La} + n_{Ce}}$	$\frac{n_{Ce}}{n_{La}}$
Echantillons		Echantillons				
Alliage $LaNi_5$	3,03	Alliage $MmNi_5$	19,09	4,27	3,49	4,59
Oxydure $LaNi_5O_{0,4}$	1,60	Oxydure $MmNi_5O_{0,09}$	8,54	2,61	2,00	3,26
Oxydure $LaNi_5O_{6,5}$	3,59	Oxydure $MmNi_5O_{6,76}$	17,36	4,80	3,76	3,61
Oxydure $LaNi_5O_{6,5}$ réduit sous (H_2+N_2) 300° C	2,30	Oxydure $MmNi_5O_{6,76}$ réduit sous (H_2+N_2) 300° C	8,80	2,30	1,82	3,81
Oxydure $LaNi_5O_{6,5}$ réduit sous H_2 300° C	1,60	Oxydure $MmNi_5O_{6,76}$ réduit sous H_2 300° C	9,52	2,50	1,97	3,81
RAPPORTS DE VOLUME	5	Oxydure $MmNi_5O_{1,7}H_{8,0}$ après épuisement du réservoir par l'isoprène à 150° C	8,34	2,08	1,66	4,01
RAPPORTS DE VOLUME		RAPPORTS DE VOLUME	14,7	10,4	6,1	1,4

TABLEAU IV

Dans le cas de l'échantillon à base de lanthane, le rapport Ni/La passe de 3,6 à 2,3 après réduction sous mélange ($H_2 + N_2$) et atteint une valeur égale à 1,6 après réduction sous hydrogène pur, la formation de nickel métallique n'étant visible qu'après le traitement sous hydrogène pur.

Pour l'échantillon à base de mischmétal, le rapport Ni/(Ce+La) passe de 3,8 à 1,8 après réduction sous mélange ($H_2 + N_2$) et reste pratiquement constant après réduction sous hydrogène pur, la quantité de nickel métallique formée étant approximativement la même après l'un ou l'autre de ces deux traitements. De plus, le rapport Ce/La reste inchangé après réduction de l'oxyde $MmNi_5O_{6,76}$. Cet appauvrissement de nickel à la surface peut être attribué soit à la formation d'agrégats de particules métalliques, ce qui paraît peu vraisemblable compte tenu de l'augmentation de l'aire spécifique et des résultats de microscopie électronique, soit à la migration du nickel métallique vers le coeur des cristallites.

c-5) Oxhydrure $MmNi_5O_{1,7}H_{8,0}$ après épuisement du réservoir d'hydrogène par l'isoprène à 150° C

Les rapports varient peu ; on observe une légère diminution de la quantité de nickel de surface ainsi qu'une faible augmentation de cerium. Les rapports O/Ni et O/(Ni+La+Ce) augmentent, traduisant un enrichissement de la surface en espèces oxygène.

5 - DISCUSSION

Nous avons vu, au chapitre II, que les hydrures partiellement oxydés - $LaNi_5O_{0,4}$ et $MmNi_5O_{0,09}$ - ne peuvent absorber que de très faibles quantités d'hydrogène alors que les hydrures totalement oxydés constituent des réservoirs d'hydrogène d'une capacité 10 fois plus grande dans le cas de l'échantillon à base de lanthane et 200 fois plus grande pour l'échantillon à base de mischmétal.

Compte-tenu des résultats de diffraction X obtenus, il semble que la structure de ces composés soit en partie responsable de cette différence de comportement.

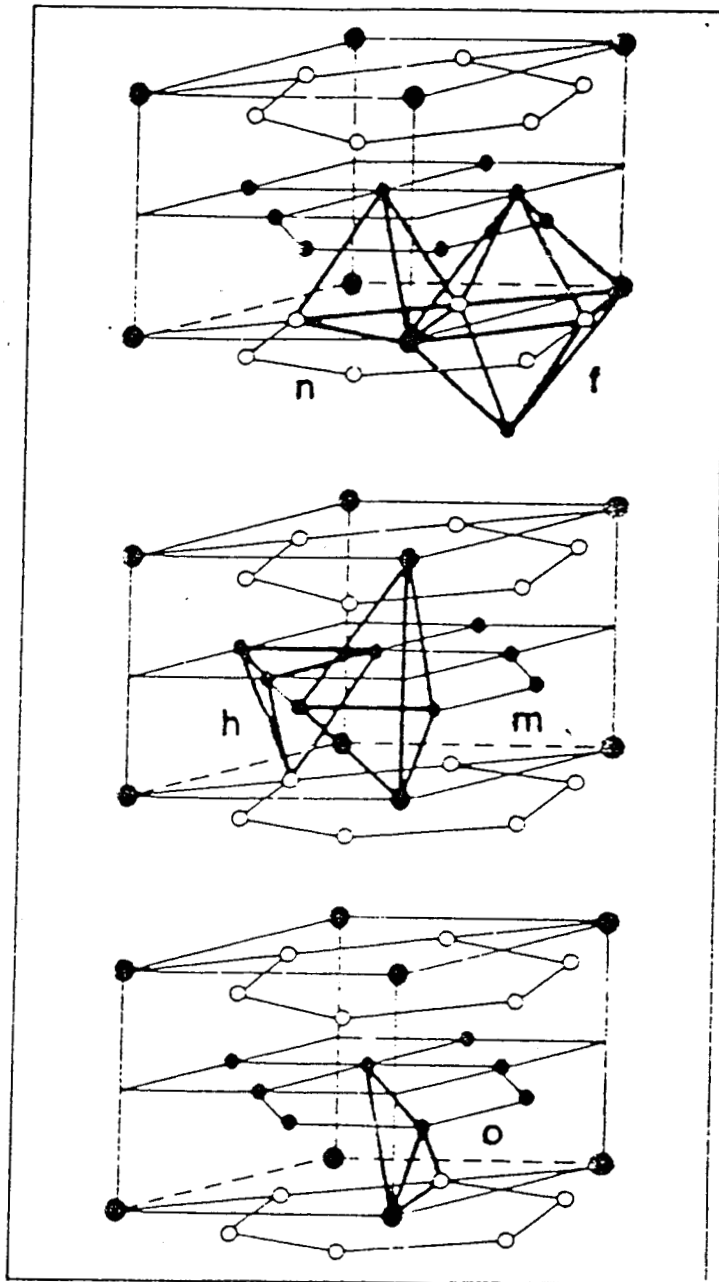


FIG . III.12 : Structure de l'hydrure LaNi₅H_{6,5}
(sites interstitiels occupés par l'hydrogène) .



- Hydrures "partiellement oxydés" :

Les hydrures partiellement oxydés conservent la structure hexagonale de l'intermétallique de départ. D'autre part, les résultats de l'analyse S.P.X. montrent que ces solides présentent en surface un excès de terres rares sous forme d'oxydes et d'hydroxydes. Ceci suggère que l'oxydation à température ambiante touche principalement les terres rares qui migrent à la surface et qui préservent une partie du nickel à l'état métallique. Le solide est donc constitué d'une phase d'intermétallique LaNi_5 ou MmNi_5 , entourée d'une couche de terres rares oxydées amorphes. Le nickel de surface est également partiellement oxydé.

L'analyse physico-chimique des hydrures partiellement oxydés à l'état réduit n'a pas été effectuée mais il est fort probable que peu de modifications interviennent au cours de la réduction. En effet, les résultats de thermogravimétrie montrent que les teneurs en oxygène restent inchangées après le traitement sous hydrogène à 300°C , de même les aires spécifiques n'évoluent pas. On peut penser que le nickel métallique de surface est le site de dissociation de l'hydrogène moléculaire et que les espèces hydrogène, qui diffusent à l'intérieur du solide, sont insérées dans le réseau de l'intermétallique (44). On peut donc supposer que le mécanisme d'absorption de l'hydrogène dans les hydrures partiellement oxydés est semblable à celui des intermétalliques lors de l'hydruration (figure III.12). Les quantités d'hydrogène absorbées par les hydrures partiellement oxydés sont cependant très faibles, mais sont sans doute liées aux conditions opératoires utilisées pour préparer les oxhydrures. En effet, les capacités de ces réservoirs, mesurées par le dosage sous flux d'hélium et d'isoprène, correspondent aux quantités d'hydrogène retenues par les solides sous une atmosphère d'hydrogène. Il est probable qu'un traitement sous haute pression conduise à des réservoirs d'hydrogène d'une capacité supérieure, semblable à celle des intermétalliques lorsqu'ils sont soumis à plusieurs dizaines de bars d'hydrogène.

- Hydrures "totalement oxydés" :

Dans le cas des hydrures totalement oxydés, la structure de l'intermétallique est complètement détruite. Les phases détectées

par diffraction X correspondent à NiO , La_2O_3 dans le cas de l'échantillon à base de lanthane, et une phase isotype de CeO_2 dans le cas de l'échantillon à base de mischmétal, assez mal cristallisées.

Les résultats obtenus par S.P.X. montrent qu'après l'oxydation totale la quantité de nickel de surface a augmenté ; les degrés d'oxydation de chaque terre rare correspondent aux formes les plus oxydées, la totalité du nickel est sous forme de NiO . Par ailleurs, l'aire spécifique des échantillons, après le traitement sous air à 440°C , est 3 à 4 fois plus élevée que celle des hydrures partiellement oxydés. Cette étape, qui correspond à l'oxydation de coeur des solides, s'accompagne donc d'un éclatement des particules et de migrations d'espèces à la surface, notamment le nickel.

- Oxhydrures réduits :

A l'état réduit, les stoéchiométries calculées à partir de la perte de masse enregistrée par thermogravimétrie correspondent à une réduction de la totalité de l'oxyde de nickel ; par diffraction X, la phase nickel métallique est détectée et également la phase NiO du moins pour le composé $\text{MmNi}_5\text{O}_{1,7}\text{H}_{8,0}$. Mais la présence de cette phase est peut-être due à une réoxydation involontaire du nickel lors du transfert de l'échantillon. Elle n'est donc pas significative et devra être confirmée.

Les résultats S.P.X. indiquent que le nickel de surface est exclusivement sous forme de nickel métallique pour le composé $\text{LaNi}_5\text{O}_{1,5}\text{H}_{0,3}$ lorsqu'il est soumis à une atmosphère d'hydrogène à 300°C . Pour le solide $\text{MmNi}_5\text{O}_{1,7}\text{H}_{8,0}$, un traitement sous hydrogène dilué à 10% dans l'azote conduit à la formation de nickel métallique (environ 50%) alors que l'oxyde $\text{LaNi}_5\text{O}_{6,5}$ traité dans les mêmes conditions ne présente en surface que des espèces nickel oxydées. Après une réduction sous hydrogène pur à 300°C , une partie du nickel reste à l'état oxydé (30%) dans le cas du solide $\text{MmNi}_5\text{O}_{1,7}\text{H}_{8,0}$. Simultanément, nous avons mis en évidence une réduction partielle des espèces Ce^{4+} en Ce^{3+} . L'interaction de l'oxyde de cerium sur la réductibilité du nickel doit probablement jouer un rôle important (45,46). La présence des espèces Ni^{2+} et Ni^0 doit résulter d'un système de couples d'oxydo-réduction, capable d'activer l'hydrogène. En effet, les différences de capacité d'absorption de

l'hydrogène entre les oxhydrures $\text{LaNi}_5\text{O}_{1,5}\text{H}_{0,4}$ et $\text{MmNi}_5\text{O}_{1,7}\text{H}_{8,0}$, qui contiennent tous deux du nickel métallique accessible à l'hydrogène, ne peuvent s'expliquer que par la prise en compte d'un autre facteur qui modifie les propriétés électroniques du nickel et crée de nouveaux sites réactifs.

La présence d'espèces $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ en interaction avec le nickel semble en être la cause ; le lanthane qui ne possède qu'un seul degré d'oxydation ne peut modifier l'état électronique du nickel. Les résultats S.P.X. de l'échantillon à base de mischmétal, après épuisement du réservoir par l'isoprène à 150°C , montrent qu'une proportion de nickel métallique de surface s'est réoxydée, de même qu'une partie des ions Ce^{3+} s'est transformée en espèces Ce^{4+} . Si les sites hydrogénants sont constitués d'une association "Ni-Ce", dans un environnement particulier et possédant des insaturations de coordination nécessaires à l'activité d'hydrogénation, il est raisonnable de penser que de tels sites sont sensibles à la nature de la phase gaz. Ainsi, la purge sous helium précédant l'introduction de l'isoprène peut provoquer un réarrangement des sites de surface qui interagissent avec les ligandes de cations voisins. La réoxydation simultanée des espèces nickel et cerium confirme, en outre, l'existence d'une interaction Ni-Ce-O et suggère que ces sites jouent le rôle de portes de sortie des espèces hydrogène du réservoir.

A l'état réduit, on observe par S.P.X. un appauvrissement en nickel à la surface des hydrures totalement oxydés. D'autre part, l'aire spécifique est considérablement augmentée dans le cas de l'oxhydruce $\text{MmNi}_5\text{O}_{1,7}\text{H}_{8,0}$ ($48\text{ m}^2/\text{g}$) et les résultats de microscopie électronique montrent une diminution de la taille des particules. Il semble donc que la réduction sous hydrogène à 300°C provoque une dispersion des particules et une migration du nickel métallique vers le coeur du solide. Les variations d'aires spécifiques plus importantes dans le cas de $\text{MmNi}_5\text{O}_{1,7}\text{H}_{8,0}$ sont liées à la quantité d'hydrogène absorbée qui provoque une dispersion plus grande due à l'existence de deux phénomènes concomitants, l'absorption de l'hydrogène et l'éclatement des grains. Les résultats de diffraction X montrent que la maille du nickel métallique est dilatée et apporte la preuve que l'hydrogène contenu dans l'hydruce complètement oxydé est inséré dans le réseau du nickel métallique.

L'oxyhydrure $MmNi_5O_{1,7}H_{8,0}$ serait donc constitué d'un coeur de nickel métallique, contenant les espèces hydrogène du réservoir ; le nickel métallique présent à la surface active vraisemblablement la liaison H-H mais des sites particuliers "Ni-Ce-O", capables eux aussi d'activer l'hydrogène, semblent être les sites hydrogénants.

Dans le cas de l'oxyhydrure $LaNi_5O_{1,5}H_{0,4}$, on peut envisager que le nickel métallique, au coeur du solide, soit aussi le réservoir d'hydrogène et que seul le métal de surface active l'hydrogène et joue le rôle de site actif .

Le rôle des oxydes de terres rares, difficile à déterminer, doit probablement modifier les propriétés d'absorption. Compte-tenu des très faibles quantités d'hydrogène présentes dans les hydrures partiellement oxydés, il apparaît que la création de cette structure oxyde engendre des propriétés tout-à-fait particulières. Si le nickel métallique est, dans le cas des hydrures totalement oxydés, le réservoir d'hydrogène, on peut penser que la présence d'oxydes de terres rares, possédant des lacunes en oxygène, facilite la mobilité des espèces hydrogène au sein du solide.

6 - CONCLUSION

L'analyse physico-chimique a permis de mettre en évidence certaines propriétés structurales des hydrures "partiellement oxydés" et "totalement oxydés" et d'en déduire certaines propriétés particulières relatives à leur comportement en tant que réservoir d'hydrogène.

- Les hydrures partiellement oxydés seraient constitués d'un coeur d'intermétallique de structure hexagonale, contenant les espèces hydrogène, alors que dans le cas des hydrures totalement oxydés, constitués d'un mélange de phases d'oxydes de nickel et de terres rares et de nickel métallique, l'hydrogène serait inséré dans le réseau du nickel métallique.

- L'obtention de cette structure oxyde modifie considérablement le comportement de ces solides et aboutit à la création de composés réservoirs d'hydrogène tout-à-fait originaux.

- Dans le cas des hydrures partiellement oxydés, le nickel métallique de surface active la liaison H-H et constitue probablement les sites d'hydrogénation.

- Dans le cas des hydrures totalement oxydés, les différences de comportement sont liées à l'existence d'une structure oxyde particulière qui permet d'insérer des quantités beaucoup plus importantes.

La capacité d'absorption de l'hydrogène du composé $MmNi_{5,0}O_{1,7}H_{8,0}$ ne peut s'expliquer que par des états électroniques particuliers, une dispersion plus importante et la création de nouveaux sites plus réactifs, résultant d'une interaction Nickel-Cerium-Oxygène.

DEUXIEME PARTIE

"TESTS CATALYTIQUES"

--0000000--

C H A P I T R E I V

--0000000--

MODELE CINETIQUE D'EXTRACTION
DE L'HYDROGENE

MODELE CINETIQUE D'EXTRACTION
DE L'HYDROGENE

--0000000--

1 - INTRODUCTION

Le but de ce chapitre est de proposer un modèle cinétique décrivant l'ensemble des phénomènes qui se produisent lors de l'extraction des espèces hydrogène H* contenues dans l'oxhydrure $MmNi_{5,1,7}O_{8,0}$ par l'isoprène à 150° C.

2- DESCRIPTION DES DIFFERENTES ETAPES DE REACTION

La variation de la vitesse relative d'hydrogénation avec le temps (chap. II, figure II.2) laisse apparaître deux domaines : d'abord une décroissance rapide puis ensuite plus lente de façon quasi-linéaire avec le temps pour finalement s'annuler au bout de 3 heures environ. Durant les premières minutes de la réaction pendant lesquelles la vitesse relative varie rapidement, on considère que l'isoprène consomme les espèces H* de surface, déclenchant ensuite un processus de diffusion ; l'hydrogène de l'intérieur est attiré vers la surface.

Le rapport HY_n / HY_0 donne une valeur de la vitesse relative d'hydrogénation. D'autre part, l'intégrale entre t et t_c de la courbe de dosage est directement proportionnelle au nombre de moles d'hydrogène qu'il reste à extraire du réservoir au temps t. On peut ainsi calculer la concentration relative en espèces hydrogène :

$$[H^*]_{rel} = \frac{[H^*]_t}{[H^*]_{total}}$$

sa variation, en fonction du temps, est représentée sur la figure IV.1.

Il est également possible de tracer la vitesse relative d'hydrogénation en fonction de la concentration relative en espèces hydrogène restant à l'intérieur du solide. La courbe obtenue (figure IV.2) n'est pas linéaire et peut être décomposée en trois parties :

- La zone I correspond à la consommation de l'hydrogène de surface. La conversion de l'isoprène est totale et conduit à la formation d'isopentane. Ceci signifie que la diffusion de l'hydrogène est rapide et que, par conséquent, l'étape limitante est la vitesse d'hydrogénation de l'isoprène.

- La zone II correspond à une variation quasi-linéaire de la vitesse relative d'hydrogénation en fonction de la quantité relative d'espèces H* du solide. On peut supposer qu'elle correspond à l'étape de diffusion de l'hydrogène du réseau vers la surface ; de plus, à partir de ce stade de la réaction, on ne détecte plus d'isopentane et le produit majoritaire, parmi les monoènes formés, est le méthyl-2 butène-2.

- La zone III est caractérisée par une modification de l'allure de la courbe qui marque un palier. Il faut noter que dans cette zone le réservoir est pratiquement vide et la conversion de l'isoprène très faible. Les mesures sont donc peu précises et l'erreur commise est la plus grande.

3 - MODELE CINETIQUE PROPOSE :

a) BLOCAGE DES SITES PENDANT LA CONSOMMATION DE L'HYDROGENE DU RESERVOIR PAR L'ISOPRENE

Nous avons montré, au chapitre II, que la quantité d'hydrogène extraite par l'isoprène à 150° C dépendait du temps d'attente sous hélium. La quantité d'hydrogène totale, contenue dans le solide, reste constante mais la quantité d'espèces réactives diminue en fonction du temps de purge. Les résultats obtenus pour trois temps de purge différents sont les suivants :

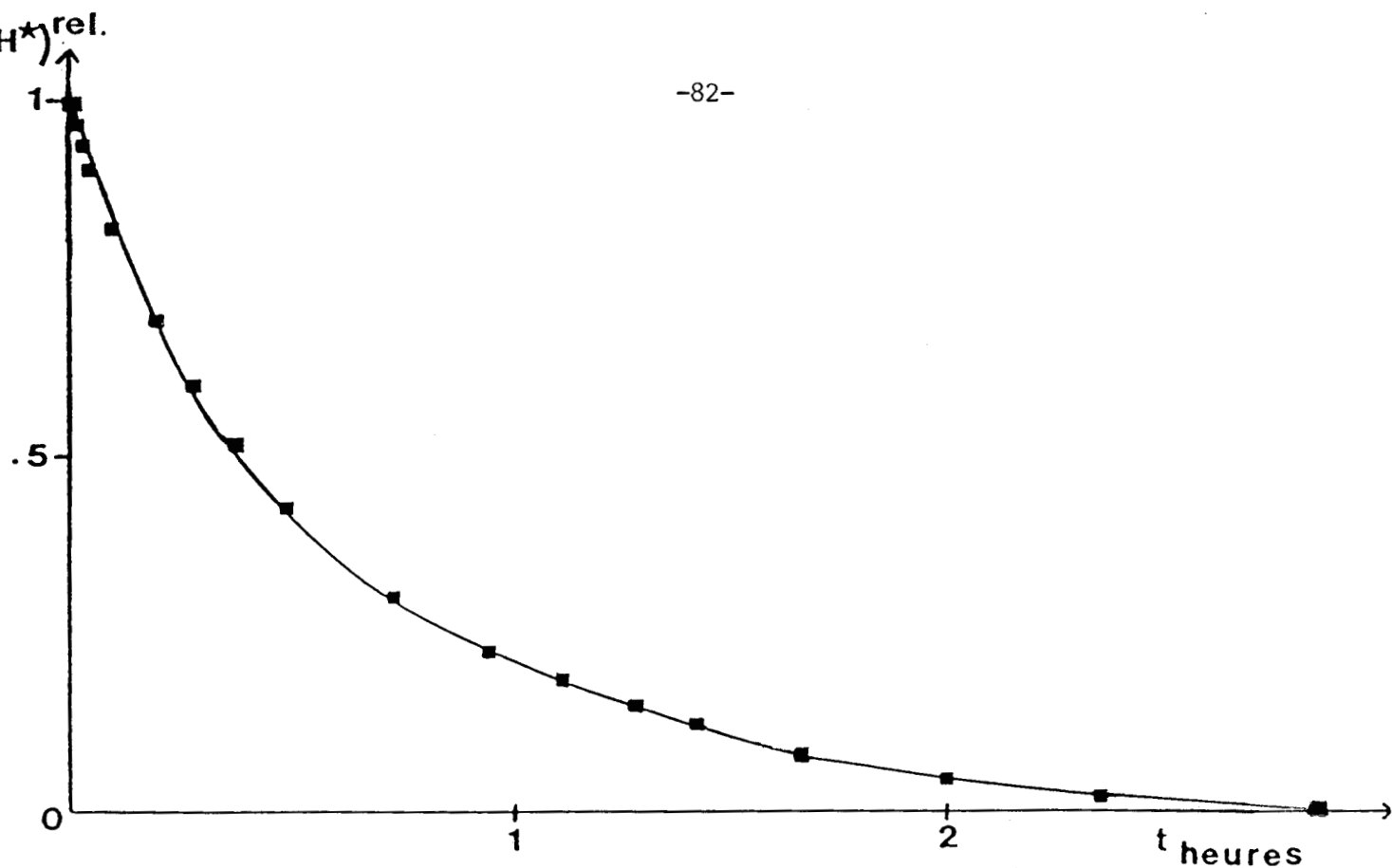


FIG. IV.1 : CONCENTRATION RELATIVE EN ESPECES H^* EN FONCTION DU TEMPS DE CONSOMMATION PAR L'ISOPRENE .

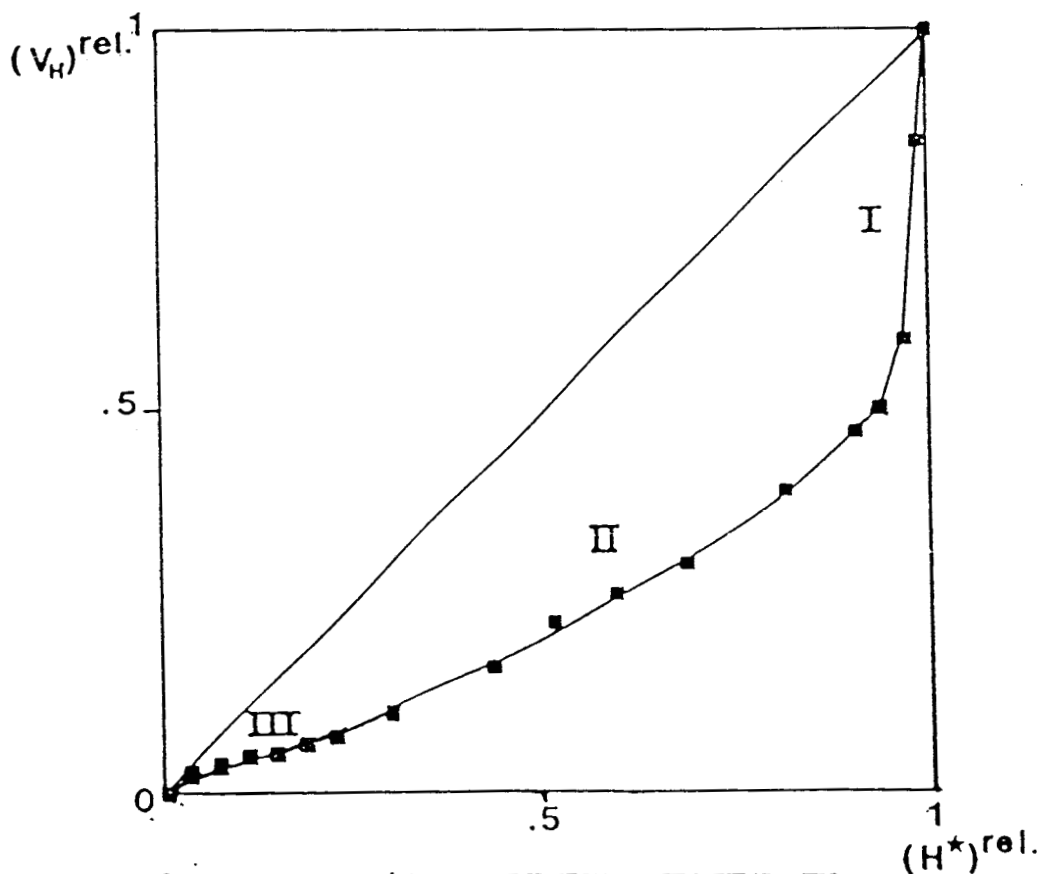


FIG. IV.2 : VITESSE D'HYDROGENATION RELATIVE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION RELATIVE EN ESPECES H^* .

Temps de purge sous hélium (minutes)	Q_{H^*}
30	$MmNi_{5,1,7}H_{8,0}$
50	$MmNi_{5,1,7}H_{4,0}$
70	$MmNi_{5,1,7}H_{2,5}$

D'autre part, l'allure des courbes $HY_n = f(t)$ obtenues après différents temps de purge (chap. II, figure II.4) montre que la diminution de l'activité initiale en fonction du temps d'attente sous hélium suit l'évolution de la courbe d'hydrogénation sous flux (hélium + isoprène). De plus, toutes les courbes se rejoignent dans la partie linéaire. Le phénomène, observé sous hélium, se poursuit donc pendant l'extraction des espèces hydrogène du réservoir par l'isoprène à 150° C.

Les sites hydrogénants sont, selon le modèle de Siegel, constitués de cations dans un environnement octaédrique possédant deux insaturations de coordination. Pendant une attente prolongée sous hélium, ces sites sont susceptibles de se modifier de telle sorte qu'ils ne soient plus capables d'accueillir l'hydrogène. Le blocage des sites de surface serait donc responsable de la diminution de la quantité d'hydrogène consommable par le diène en fonction du temps de purge et perturbe également la sortie de l'hydrogène du réservoir sous flux (helium + isoprène).

b) MODELE CINETIQUE PROPOSE

b-1) Présentation du modèle

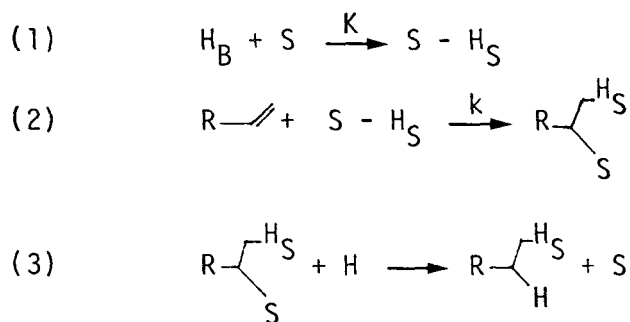
NOMENCLATURE ET SIGNIFICATION DES SYMBOLES UTILISES :

H_B : hydrogène du réseau

$[H_B]$: concentration en H_B au temps t

- [H*] : concentration totale de l'hydrogène du réservoir
 H : second hydrogène réagissant avec l'isoprène
 K : constante de vitesse de diffusion
 k : constante de vitesse pour l'introduction d'un premier H dans l'hydrogénation de l'isoprène.
 S : site apte à réagir avec une espèce H_B
 [S-H_S] : concentration en sites d'hydrogénation au temps t.
 [S_T] : concentration totale de sites
 [S₀] : concentration en sites au temps t = 0
 t : temps
 P_{HC} : pression partielle d'isoprène

Les réactions peuvent être schématisées de la façon suivante :



En considérant que l'introduction du second hydrogène est rapide ($\text{R}-\text{C}(\text{H}_S)(\text{S}) \approx 0$), les équations cinétiques s'écrivent :

$$v_1 = K [\text{H}_B] [\text{S}]$$

$$v_2 = k P_{\text{HC}} [\text{S}-\text{H}_S]$$

b-2) Cinétique initiale

Au début de la consommation, on considère que la surface est totalement saturée en hydrogène : $[\text{S}] = 0$; $[\text{S}_T] = [\text{S}-\text{H}_S]$. La première partie de la courbe $v_H^{\text{rel}} = f([\text{H}^*]^{\text{rel}})$ - Zone I - doit être trai-

tée séparément puisqu'elle correspond uniquement à l'épuisement des espèces hydrogène de surface. Elle peut ainsi être décrite par les étapes (2) et (3). La vitesse de la réaction est celle de l'hydrogénation de l'isoprène :

$$v = - \frac{d [S - H_S]}{dt} = k P_{HC} [S - H_S]$$

l'intégration de cette équation conduit à l'expression suivante :

$$\ln \frac{v}{v_0} = - k P_{HC} t$$

En portant les variations de $\ln v$ en fonction du temps (figure IV.3) pour chacune des expériences réalisées avec des temps de purge sous helium différents, nous obtenons une série de droites de même pente pour les premiers instants de la réaction, correspondant à la zone I des courbes $V_H^{rel} = f ([H^*]^{rel})$. La linéarité, au début de la réaction de consommation par l'isoprène, vérifie bien que seules les espèces hydrogène de surface participent à la réaction d'hydrogénation du diène. Après cette période de durée t , le phénomène de diffusion intervient.

La pente des droites $\ln v = f(t)$ nous permet de déterminer la valeur de la constante $k P_{HC}$. Celle-ci est égale à $0,8 \text{ min}^{-1} \cdot \text{torr}$ pour toutes les courbes. La constante d'hydrogénation k est donc la même quelque soit la durée de la purge, ce qui signifie que les espèces hydrogène de surface sont consommées à la même vitesse. Lorsque la durée de la purge est plus importante, la quantité d'hydrogène extractible devient plus faible, la diffusion apparaît alors à des temps supérieurs.

b-3) Cinétique de diffusion

Au bout de une à deux minutes, les hydrogènes de surface sont consommés, le système est alors décrit par les équations (1) (2) et (3) et on atteint l'état stationnaire :

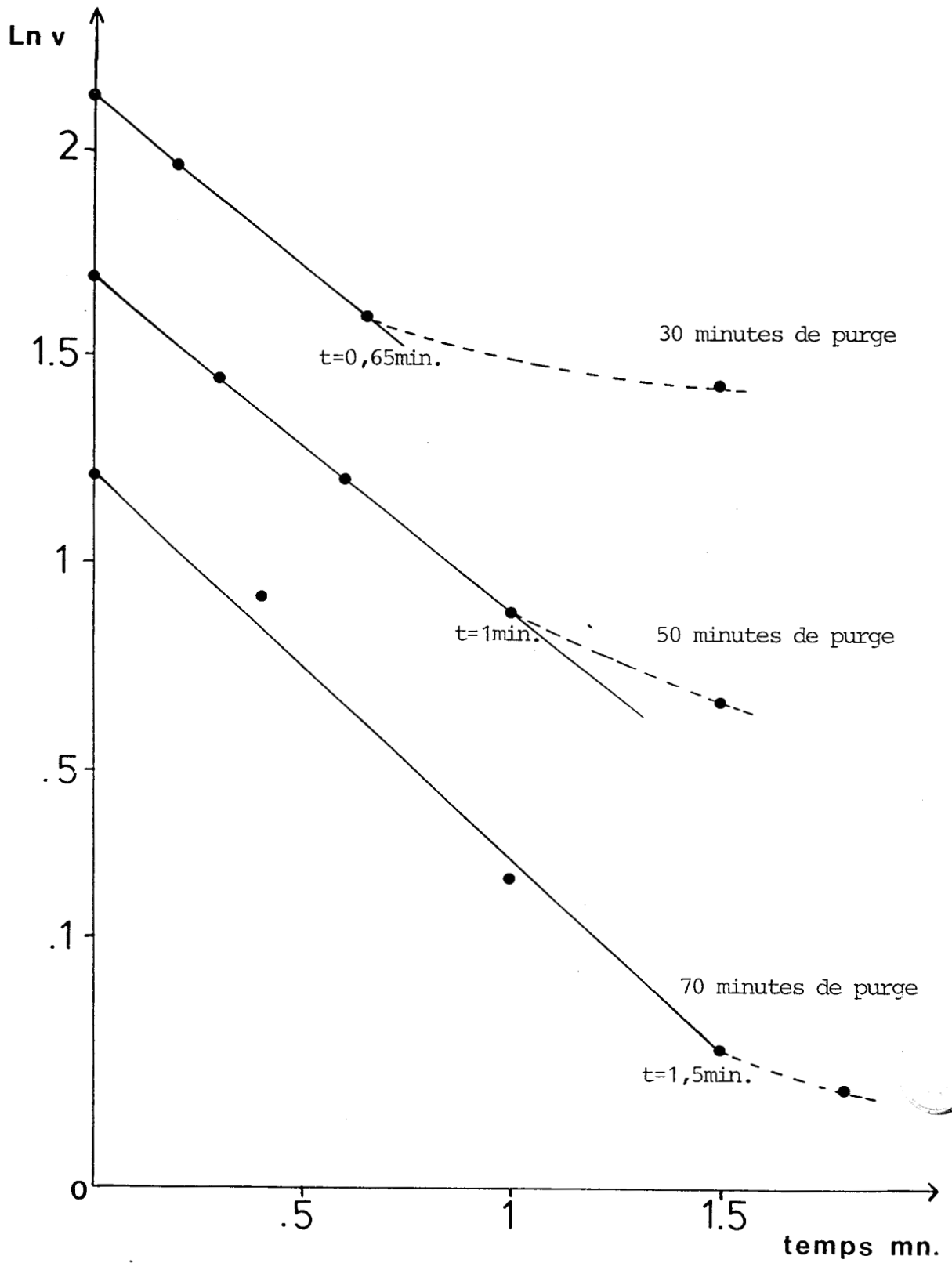


FIG . IV.3 : VARIATIONS DE $\ln v$ EN FONCTION DU TEMPS
POUR LES DIFFERENTS TEMPS DE PURGE .

$$v_1 = v_2 = v$$

$$v = K [H_B] [S] = k P_{HC} [S - H_S]$$

on en tire :

$$[S] = \frac{v}{K [H_B]} \quad \text{et} \quad [S - H_S] = \frac{v}{k P_{HC}}$$

le nombre total de sites est :

$$[S_T] = [S] + [S - H_S] = v \left(\frac{1}{K [H_B]} + \frac{1}{k P_{HC}} \right) \quad (4)$$

b-4) Cinétique de blocage des sites

Des mesures préliminaires de potentiel de surface réalisées sur le chromite de cuivre, dans des conditions identiques à celles de la consommation par l'isoprène, montrent que sous helium ou sous mélange (hélium + isoprène), le potentiel évolue de la même façon, la surface devenant plus négative.

Les mesures sur les oxhydrures n'ont pas pu être faites. Le dispositif expérimental utilisé (47) nécessite le dépôt de l'échantillon sur une électrode en position verticale. La mauvaise adhérence de la poudre sur l'électrode, les traitements sous courant gazeux et le chauffage n'ont pas permis de réaliser les mesures, l'échantillon se décollant de l'électrode. (Un nouveau système à électrode horizontale est actuellement en construction au laboratoire). Compte-tenu que le même phénomène se produit sur le chromite de cuivre (28), pour lequel la séquence expérimentale est identique à celle adoptée pour les dosages des réservoirs des oxhydrures, les résultats sont tout-à-fait extrapolables. Des mesures complémentaires seront cependant nécessaires afin de quantifier le phénomène dans le cas des oxhydrures. Le potentiel de surface devient négatif, ce qui suggère que des espèces chargées négativement migrent vers la surface ; sa loi de variation avec le temps est logarithmique :

$$V = A \text{ Lnt} + C^{\text{te}}$$

V : potentiel de surface

A : constante

Les variations du potentiel de surface sont proportionnelles à la concentration des dipôles superficiels suivant la relation :

$$\Delta V = \frac{N\mu}{\epsilon}$$

N : nombre de dipôles/m²
 μ : moment dipolaire
 ε : constante diélectrique dans la couche dipolaire.

Si la variation du potentiel est due à la variation du nombre de sites superficiels, le nombre de sites va évoluer en fonction du temps :

$$[S_T] = [S_0] - \alpha Lnt$$

En considérant l'expression (4), on obtient :

$$v \left(\frac{1}{K [H_B]} + \frac{1}{k P_{HC}} \right) = [S_0] - \alpha Lnt$$

A l'instant t = 0 : v = v₀ = k P_{HC} [S₀] ⇒ [S₀] = $\frac{v_0}{k P_{HC}}$

ce qui conduit à l'expression suivante :

$$\frac{v}{v_0} = v_H^{rel} = \frac{1 - \frac{\alpha}{[S_0]} Lnt}{\frac{k P_{HC}}{K [H_B]} + 1}$$

b-5) Vérification du modèle :

L'ensemble de la courbe expérimentale $v_H^{rel} = f([H^*]^{rel})$ peut être modélisé avec des valeurs de $\alpha/[S_0]$ et K égales à 0,17 et 1,18 min⁻¹ respectivement (figure IV.4). L'expression numérique est la suivante :

$$v_H^{rel} = \frac{1 - 0,17 Lnt}{\frac{0,8}{1,18 [H^*]^{rel}} + 1}$$

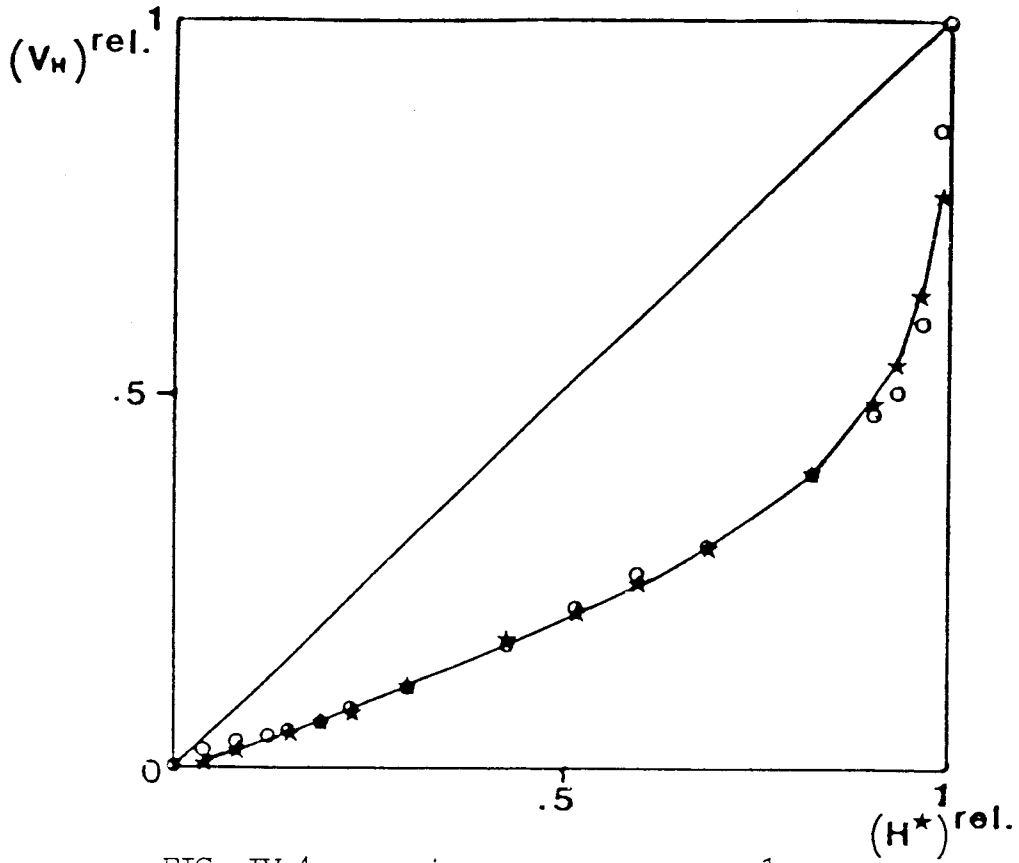


FIG. IV.4 $\frac{\alpha}{S_0} = 0,17$; $K = 1,18 \text{min}^{-1}$

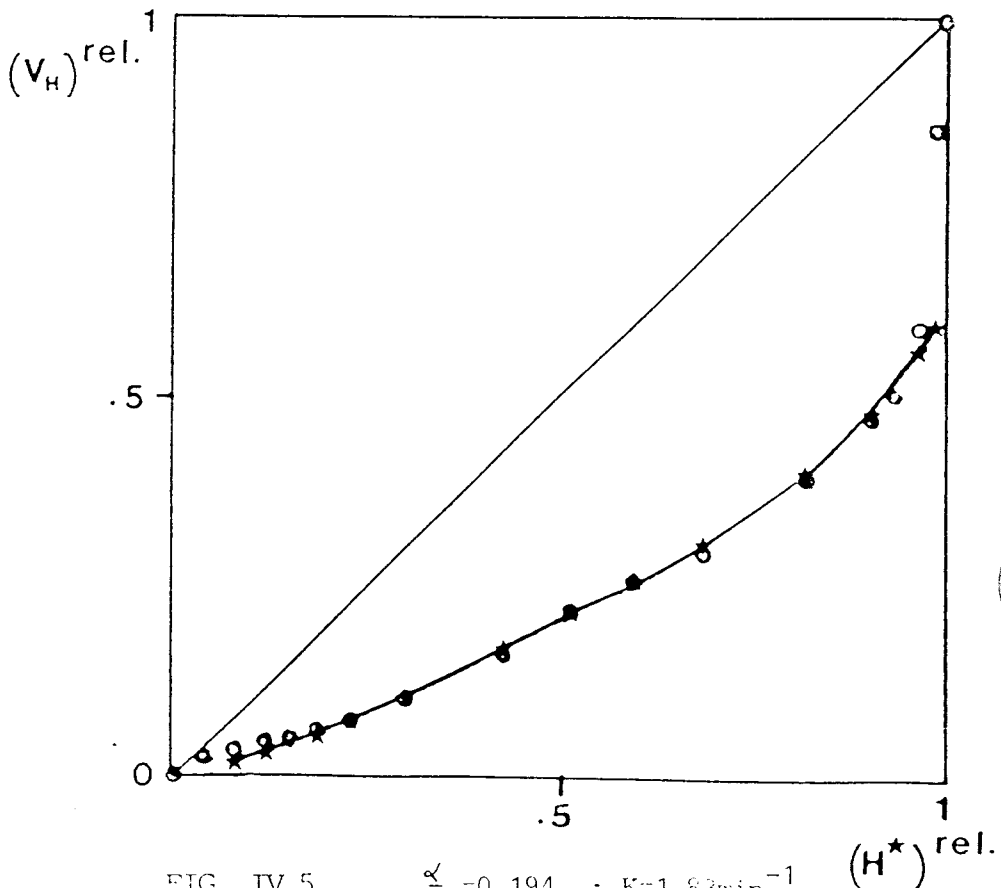


FIG. IV.5 $\frac{\alpha}{S_0} = 0,194$; $K = 1,83 \text{min}^{-1}$

★ Valeurs calculées
○ Valeurs expérimentales



On constate que seuls les points expérimentaux de la zone III s'écartent des points calculés. Comme nous l'avons déjà signalé précédemment, cette partie de courbe correspond à des valeurs de V_H^{rel} et $[H^*]^{rel}$ très faibles donc beaucoup moins précises. De plus, il est fort probable que la constante de diffusion K n'a pas la même valeur pendant toute la durée de la consommation des espèces hydrogène. En effet, au fur et à mesure que l'on pompe l'hydrogène du solide par l'isoprène, les paramètres de maille varient, aboutissant à une contraction du réseau qui ralentit la vitesse de diffusion de l'hydrogène de cœur vers la surface. La constante de vitesse de diffusion doit donc diminuer avec le contenu du réservoir qu'il reste à extraire. Pour effectuer les calculs de V_H^{rel} en fonction de $[H^*]^{rel}$, l'origine du temps - $t = 0$ - a été choisie au bout d'une purge de trente minutes, c'est-à-dire au moment où on introduit l'isoprène. Mais, le modèle proposé ne nous permet pas de calculer la valeur de V_H^{rel} au temps $t = 0$; la valeur du temps initial peut être considérée comme une variable. Ainsi, nous avons envisagé d'autres valeurs de $t = 0$ en supposant que le blocage des sites d'hydrogénation pouvait commencer avant les trente minutes de purge. Seule, une bonne corrélation entre valeurs expérimentales et théoriques peut être obtenue avec un temps initial pris au bout d'une purge de 28 minutes (figure IV.5). Les valeurs des constantes sont dans ce cas : $\alpha/[S_0] = 0,194$ et $K = 1,83 \text{ min}^{-1}$. Ceci montre donc que la mesure de l'activité d'hydrogénation après un temps de purge de trente minutes est tout-à-fait correcte et confirme la validité de la procédure. Par ailleurs, ceci signifie qu'après cette durée de purge, tous les sites sont capables de réagir avec l'hydrogène ; le phénomène de blocage n'est pas encore intervenu.

Ce modèle peut également rendre compte de l'évolution des vitesses initiales en fonction du temps de purge. Lorsqu'on laisse le solide sous hélium, on observe une diminution de la vitesse d'hydrogénation initiale semblable à celle de la vitesse d'hydrogénation sous mélange (hélium + isoprène) ; la variation du potentiel de surface est la même sous hélium seul et sous mélange réactionnel. Ce phénomène est attribué à la disparition des sites de surface ; par conséquent, la vitesse initiale au bout d'un temps de purge t s'exprime de la façon suivante :

$$v_0^t = k P_{HC} [S_T] = k P_{HC} ([S_0] - \alpha Lnt)$$

La vitesse initiale au temps $t = 0$, pris après une purge de 30 minutes, s'écrivant : $v_0 = k P_{HC} [S_T] = k P_{HC} [S_0]$ puisque nous avons montré que tous les sites sont accessibles à l'hydrogène du solide.

On a donc :

$$\frac{v_0^t}{v_0} = v_0^{rel} = 1 - \frac{\alpha}{[S_0]} Lnt$$

Pour une purge de 50 minutes, l'expression vaut :

$$v_0^{rel} = 1 - 0,17 \text{ Ln } 20 = 0,49$$

Pour une purge de 70 minutes, on a :

$$v_0^{rel} = 1 - 0,17 \text{ Ln } 40 = 0,37.$$

Les valeurs expérimentales de v_0^{rel} sont égales à 0,64 et 0,40 pour des temps de purge sous hélium de 50 et 70 minutes respectivement. Les valeurs calculées s'écartent donc légèrement des valeurs expérimentales, le modèle prévoyant des valeurs inférieures. Il faut noter que durant la purge, la température n'est pas constante. Le solide est traité de la façon suivante :

- 15 minutes sous hélium à l'ambiante
- x minutes sous hélium à 150° C

x prend les valeurs suivantes :

Temps de purge sous helium (minutes)	x (minutes)
30	15
50	35
70	55

Si le phénomène de blocage des sites était uniquement un processus activé, l'augmentation de température provoquerait une accélération de la réaction ; ce qui n'est pas le cas. La différence entre les valeurs théorique et expérimentale pratiquement nulle pour un temps de purge de 70 minutes et notable pour un temps de purge de 50 minutes montre que la vitesse de blocage des sites est plus grande à 25° C qu'à 150° C. Ce phénomène n'est donc pas dû à une chimisorption.

4 - DISCUSSION DU PHENOMENE DE BLOCAGE DES SITES

L'ensemble des résultats montre que la diffusion de l'hydrogène du solide vers la surface, pendant la consommation par l'isoprène est limitée par un phénomène de blocage des sites d'hydrogénation. Les résultats de l'analyse S.P.X. (chapitre III) indiquent que la surface du solide, après épuisement du réservoir par l'isoprène à 150° C, s'est enrichie en espèces oxygène O^{2-} et/ou OH^- ; ce qui est tout-à-fait en accord avec l'évolution du potentiel de surface qui devient de plus en plus négatif. L'origine de cette apparition d'espèces oxygénées à la surface de l'oxyhydrure ne peut être due à des traces d'oxygène ou d'eau résiduelles dans les gaz compte tenu des précautions prises et de la concordance parfaite des résultats obtenus par les différentes techniques d'analyse mises en oeuvre. L'hypothèse d'une oxydation par d'éventuelles impuretés est donc à écarter, comme nous l'avons d'ailleurs souligné dans le paragraphe précédent.

Le blocage des sites d'hydrogénation résulte d'une reconstruction de la surface, sensible à la nature de la phase gaz : on peut envisager que ces sites, relativement instables, interagissent avec les ligandes de cations voisins. Ainsi, le blocage des insaturations de coordination peut être dû à une migration d'espèces oxygène ou hydroxyles vers la surface. Plus la purge sous hélium est prolongée, et plus le nombre de sites actifs est bloqué. La variation de potentiel de surface provoque alors une migration des espèces hydrogène vers le coeur du solide. Finalement, lorsque la concentration en sites devient nulle, la vitesse de réaction devient nulle. Une telle hypothèse peut aussi expliquer qu'un simple traitement sous hydrogène à l'ambiante ne suffise pas à restaurer la totalité du contenu du réservoir. Un traitement à plus haute température est nécessaire pour régénérer la

la surface et restructurer le solide après épuisement du réservoir.

Une étude faite sur un hydrure de $MmNi_{4,5}Al_{0,5}$ (31) a montré que la présence d'un gaz inerte (hélium ou argon) modifiait les cinétiques d'absorption et de désorption du deuterium. Il est probable que le même phénomène de blocage des sites d'absorption de l'hydrogène soit responsable de ce comportement.

Au laboratoire, les résultats de dosage des réservoirs d'hydrogène par l'isoprène du chromite de cuivre (27), des aluminates de cuivre (48) et des oxydes cuivre-zinc (49) laissent présager que ce phénomène se produit pendant l'extraction des espèces hydrogène du réservoir par le diène. Il semble donc que le blocage des sites hydrogénants sous gaz inerte, dû à une modification structurale de la surface, soit un phénomène général sur les systèmes réservoirs d'hydrogène de type oxhydrures.

5 - CONCLUSION

Le comportement du réservoir de l'oxhydrure $MmNi_{5,0}H_{1,7}O_{8,0}$ en absence d'hydrogène gazeux peut être décrit de la façon suivante :

- Tout d'abord, la surface est totalement saturée en hydrogène et seules les espèces hydrogène de surface réagissent avec l'isoprène. La vitesse de réaction est celle de l'hydrogénation de l'isoprène. On peut estimer que l'hydrogène de surface représente environ 8% de l'hydrogène contenu dans le solide.

- Lorsque la surface s'est appauvrie en hydrogène, l'hydrogène du réseau diffuse vers la surface. Simultanément, l'état de surface du solide évolue conduisant à un blocage des sites hydrogénants. Le modèle cinétique proposé nous permet de rendre compte de la vitesse de réaction qui résulte de deux phénomènes concurrents.

- Finalement, lorsqu'il reste 10% de l'hydrogène à extraire, la vitesse d'hydrogénation devient plus lente. Ce changement peut être attribué à l'existence d'autres phénomènes, tels que la contraction du réseau, qui perturbent la diffusion de l'hydrogène. Ainsi le modèle pourrait encore être affiné mais des mesures quantitatives approfondies de potentiel de surface restent à effectuer.

C H A P I T R E V

--0000000--

ACTIVITE CATALYTIQUE

ACTIVITE CATALYTIQUE

--0000000--

I - INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés catalytiques des oxhydrures "partiellement oxydés" - $\text{LaNi}_5\text{O}_{0,4}\text{H}_{0,04}$; $\text{MmNi}_5\text{O}_{0,09}\text{H}_{0,04}$ - et "complètement oxydés" - $\text{LaNi}_5\text{O}_{1,5}\text{H}_{0,3}$; $\text{CFMNi}_5\text{O}_{1,6}\text{H}_{0,4}$; $\text{MmNi}_5\text{O}_{1,7}\text{H}_{8,0}$ - dans l'hydrogénation de diènes et d'aromatiques.

Deux réactions, dans des conditions opératoires différentes, sont envisagées : l'hydrogénation de l'isoprène, en microréacteur à la pression atmosphérique, et l'hydrogénation du naphthalène en unité pilote sous pression. Les mesures d'activité et de sélectivité ainsi que la résistance à l'empoisonnement par les hydrocarbures sont présentées.

2 - HYDROGENATION DE DIENES

a) CONDITIONS EXPERIMENTALES DES TESTS CATALYTIQUES

La réaction est l'hydrogénation de l'isoprène. Les expériences catalytiques sont réalisées dans un microréacteur, sous flux, à la pression atmosphérique. Le montage et les techniques d'analyse sont décrits dans l'annexe II.

Les conditions sont les suivantes :

$$P_{H_2} = 0,98 \text{ atm}$$

$$P_{HC} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ atm}$$

$$d_{H_2} = 2 \text{ l.h}^{-1}$$





$$T = 20 \longrightarrow 150^\circ \text{ C}$$

b) RESULTATS DES TESTS CATALYTIQUES

b-1) Hydrogénation de l'isoprène sur les hydrures "partiellement oxydés"

Les hydrures oxydés à l'air à l'ambiante et réduits sous hydrogène pur à 300° C - $LaNi_5O_{0,4}H_{0,04}$ et $MmNi_5O_{0,09}H_{0,04}$ - sont testés dans l'hydrogénation de l'isoprène dans les conditions décrites précédemment.

Les mesures d'activité et de sélectivité obtenues pour différentes températures de réaction sont données ci-dessous :

ECHANTILLON	T °C	CONVERSION INITIALE %	ACTIVITE INITIALE *	SELECTIVITE %			
							
$LaNi_5O_{0,4}H_{0,04}$	20	0,2	$2,5 \cdot 10^{-5}$		100		
$MmNi_5O_{0,09}H_{0,04}$		4,0	$5,5 \cdot 10^{-4}$	8,5	26	49	16,5
$LaNi_5O_{0,4}H_{0,04}$	100	44,1	$4,37 \cdot 10^{-3}$	9,5	33	43,6	13,9
$MmNi_5O_{0,09}H_{0,04}$		93,8	$10,22 \cdot 10^{-3}$	13,3	32,9	43	10,8
$LaNi_5O_{0,4}H_{0,04}$	150	50,0	$4,43 \cdot 10^{-3}$	0,9	4,3	15,1	79,7
$MmNi_5O_{0,09}H_{0,04}$		100,0	$1,4 \cdot 10^{-2}$	0,9	11,5	17,4	70,2

* L'activité est exprimée en moles d'isoprène transformées. $h^{-1} \cdot m^{-2}$.



L'oxyhydrure $\text{LaNi}_5\text{O}_{0,4}\text{H}_{0,04}$ possède à 20°C une activité d'hydrogénation initiale très faible ; celle de l'oxyhydrure $\text{MmNi}_5\text{O}_{0,09}\text{H}_{0,04}$ est approximativement dix fois plus grande. Mais dans les deux cas, on observe un phénomène de désactivation : la conversion chute au cours du temps et devient nulle au bout de quelques minutes de réaction. Ce phénomène qui se produit à température ambiante se poursuit également pour des températures supérieures allant jusque 150°C . La figure V.1 représente l'évolution de l'activité d'hydrogénation de l'isoprène à 100°C en fonction du temps. L'activité initiale est environ deux fois plus grande pour l'échantillon à base de mischmétal. L'activité décroît sensiblement de la même façon pour les deux solides ; on note cependant une baisse plus brutale pour l'oxyhydrure $\text{LaNi}_5\text{O}_{0,4}\text{H}_{0,04}$. Elle s'annule au bout de 32 minutes de réaction pour ce dernier et au bout de 50 minutes pour l'oxyhydrure $\text{MmNi}_5\text{O}_{0,09}\text{H}_{0,04}$.

A partir de 150°C , on n'observe plus cette diminution d'activité ; la conversion reste constante pour les deux échantillons. L'oxyhydrure $\text{MmNi}_5\text{O}_{0,09}\text{H}_{0,04}$ possède une activité hydrogénante environ trois fois plus grande que celle du composé à base de lanthane. Dans les deux cas, l'isopentane est le produit principal de la réaction.

Compte-tenu du phénomène de désactivation observé pour des températures inférieures à 150°C , et des taux de conversion élevés obtenus à 150°C , aucune étude cinétique de la réaction n'a pu être effectuée.

b-2) Hydrogénation de l'isoprène sur les hydrures "complètement oxydés"

Les mesures d'activité et de sélectivité des hydrures "totalement oxydés" et réduits - $\text{LaNi}_5\text{O}_{1,5}\text{H}_{0,3}$; $\text{CFMmNi}_5\text{O}_{1,6}\text{H}_{0,4}$; $\text{MmNi}_5\text{O}_{1,7}\text{H}_{0,8}$ - dans l'hydrogénation de l'isoprène à 20°C sont présentées dans le tableau suivant :

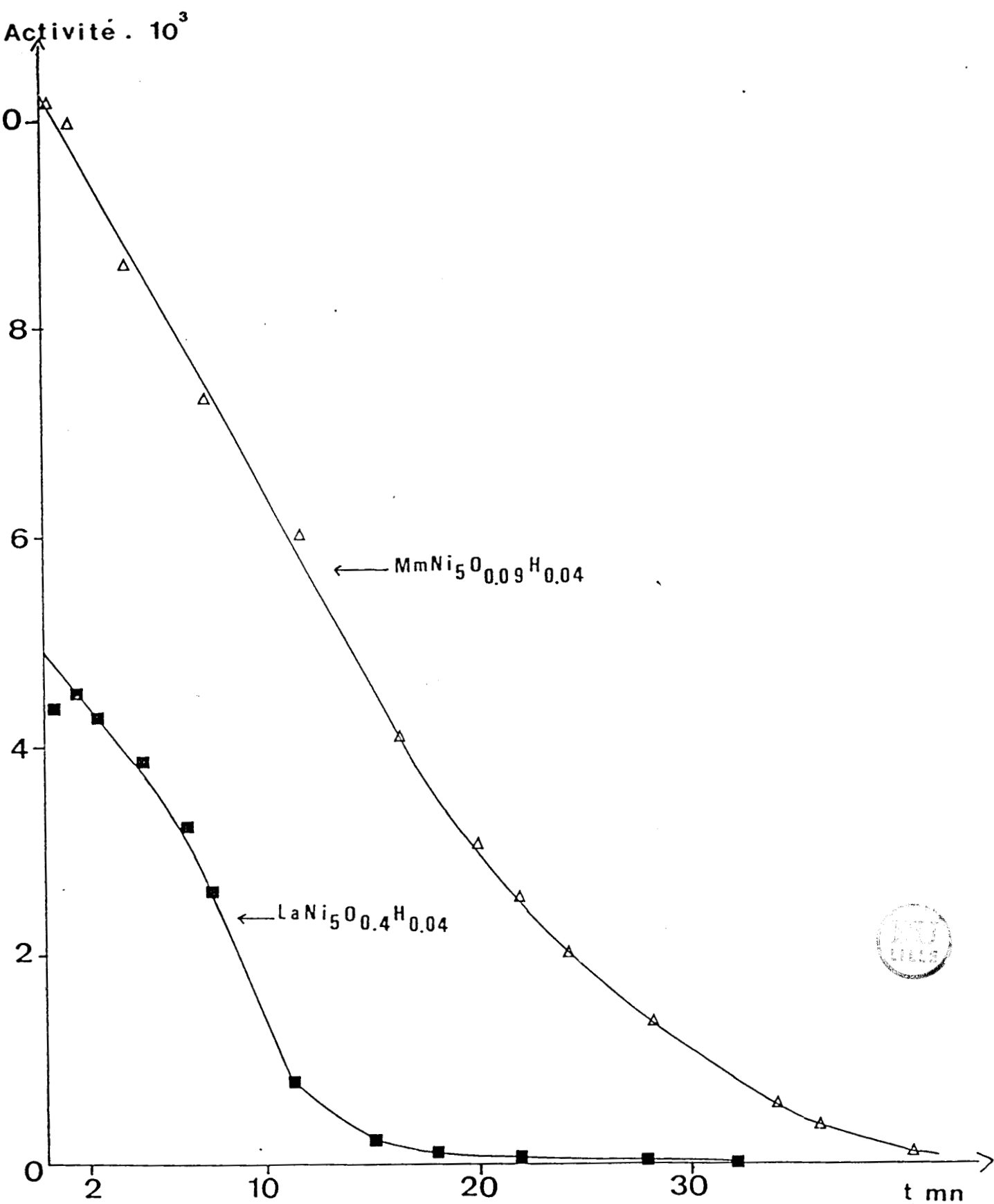






FIG. V.1 : EVOLUTION DE L'ACTIVITE D'HYDROGENATION
DE L'ISOPRENE EN FONCTION DU TEMPS A T=100°C .

ECHANTILLON	CONVERSION INITIALE %	ACTIVITE INITIALE *	DISTRIBUTION DES PRODUITS %			
						
$\text{LaNi}_5\text{O}_{1,5}\text{H}_{0,3}$	4,6	$0,8 \cdot 10^{-4}$		28	72	
$\text{CFMnNi}_5\text{O}_{1,6}\text{H}_{0,4}$	15,7	$2,9 \cdot 10^{-4}$	18	35	44	3
$\text{MmNi}_5\text{O}_{1,7}\text{H}_{8,0}$	100	$5 \cdot 10^{-2}$				100

* L'activité est exprimée en moles d'isoprène transformées. $\text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$.

Dans le cas des échantillons sans cerium, l'activité d'hydrogénation est du même ordre de grandeur. A 20° C, on observe toujours une baisse de l'activité en fonction du temps. Cependant, celle-ci est moins brutale que celle obtenue pour les hydrures faiblement oxydés. A partir de 100° C, la conversion est totale et reste constante ; elle conduit essentiellement à la formation d'isopentane (85% des produits obtenus).

Pour l'oxyhydrure $\text{MmNi}_5\text{O}_{1,7}\text{H}_{8,0}$, les résultats obtenus sont nettement meilleurs et sont sans aucune commune mesure avec ceux donnés par les autres solides faiblement ou complètement oxydés. En effet, l'activité est au moins multipliée par un facteur 100 par rapport à l'hydrure de MmNi_5 partiellement oxydé et aux hydrures de LaNi_5 et CFMnNi_5 complètement oxydés. Il est cependant difficile de mesurer l'activité de cet oxyhydrure car même en utilisant de très faibles masses de catalyseur (inférieures à 5 mg), la conversion de l'isoprène reste égale à 100%. Par ailleurs, il conduit à la formation d'isopentane seul alors que tous les autres solides étudiés orientent la réaction vers la production de monoènes, principalement le méthyl-2 butène-2. L'oxyhydrure $\text{MmNi}_5\text{O}_{1,7}\text{H}_{8,0}$ est donc un hydrogénéant puissant et de plus résistant à l'empoisonnement par le diène : l'activité reste constante à température ambiante même pour des durées de réaction supérieures à celles employées pour les autres solides. Les manipulations effectuées ne nous permettent donc pas de déterminer les ordres de réaction par rapport à l'hydrogène ou au diène car les taux de transformation sont

trop élevés ; il est également difficile de comparer les sélectivités des différents catalyseurs pour la même raison. Le choix d'une réaction plus "dure" telle que l'hydrogénation d'aromatiques devrait permettre de déterminer les paramètres cinétiques.

c) DISCUSSION

Les résultats de l'hydrogénation de l'isoprène, à l'ambiante, montrent que les hydrures partiellement oxydés à base de lanthane et de mischmétal sont des catalyseurs relativement médiocres : l'activité catalytique est faible et diminue rapidement au cours du temps. Il est difficile de donner une explication juste et précise à ce phénomène de désactivation. Il est probablement dû à un encrassement de la surface par le diène qui forme un dépôt de carbone conduisant à un empoisonnement des sites catalytiques ; ceux-ci peuvent être régénérés par un traitement sous hydrogène pur à 300° C. A partir de 150° C, le phénomène disparaît : l'activité catalytique est stable, l'isopentane est le produit majoritaire de la réaction. L'augmentation de température permet donc de garder la surface propre et active. L'activité d'hydrogénation du catalyseur $MmNi_5O_{0,09}H_{0,04}$ est cependant meilleure que celle de $LaNi_5O_{0,4}H_{0,04}$, de même que sa résistance au diène ; ce qui suggère que l'oxyde de cerium modifie le comportement du nickel métallique, qui est supposé être le métal responsable de l'activité hydrogénante, en créant de nouveaux sites plus réactifs. L'exaltation de l'activité observée pour le $MmNi_5O_{0,09}H_{0,04}$ est en accord avec les résultats obtenus par certains auteurs (17) qui trouvent une activité plus faible pour les intermétalliques ne contenant pas de cerium dans la réaction d'hydrogénation du monoxyde de carbone et dans l'hydrogénéolyse de l'éthane. D'autres chercheurs (50) ont également montré que l'ajout d'ions Ce^{3+} à des catalyseurs au nickel supportés sur silice ou zéolithe modifiait considérablement les activités et sélectivités dans la réaction $(CO + H_2)$ et l'hydrogénéolyse du butane.

Parmi les hydrures "totalement oxydés", les échantillons à base de lanthane et de Cerium-Free Mischmétal donnent des résultats comparables. Ceci montre que les oxydes de praséodyme et néodyme influent peu ou pas sur les propriétés catalytiques de ces solides. Par ailleurs,

l'activité de l'oxyhydrure $\text{LaNi}_5\text{O}_{1,5}\text{H}_{0,4}$ à température ambiante est légèrement plus grande que celle de $\text{LaNi}_5\text{O}_{0,4}\text{H}_{0,04}$. A 100°C , l'activité reste constante et conduit à la formation de 85 % d'isopentane quand l'hydrure est totalement oxydé tandis qu'elle chute et devient très rapidement nulle dans le cas de l'hydrure partiellement oxydé. Ces observations semblent indiquer que les espèces hydrogène contenues dans le solide jouent un rôle dans la réaction d'hydrogénation de l'isoprène. Les résultats obtenus à partir de l'oxyhydrure $\text{MmNi}_5\text{O}_{1,7}\text{H}_{8,0}$ renforcent cette hypothèse. Il possède en effet une activité hydrogénante très grande, conduit exclusivement à l'hydrogénation totale et ne présente aucun phénomène de désactivation en fonction du temps. Par ailleurs, les travaux de WALLACE et coll. (16), réalisés sur un grand nombre de composés intermétalliques oxydés à 400°C , ont montré que les solides contenant du cerium étaient les catalyseurs de méthanation les plus actifs.

Les excellentes propriétés catalytiques de l'oxyhydrure $\text{MmNi}_5\text{O}_{1,7}\text{H}_{8,0}$ sont probablement liées à la présence d'un réservoir d'hydrogène important dont les espèces participent à la réaction d'hydrogénation. Cependant, pour mettre en évidence le rôle catalytique de l'hydrogène contenu dans le solide, un marquage au deutérium du solide ou la substitution de l'hydrogène gazeux par du deutérium suivis d'une analyse des produits de réaction par spectrométrie de masse et R.M.N. seraient nécessaires et permettraient de déterminer dans quelle mesure interviennent les espèces hydrogène du réservoir et apporteraient des informations précieuses quant au mécanisme de la réaction.

Afin de voir si les résultats obtenus à l'échelle du microréacteur étaient transposables à l'échelle industrielle, c'est-à-dire dans des conditions expérimentales très différentes, et pour comparer les oxyhydrures aux autres catalyseurs à base de nickel classiquement utilisés dans l'industrie, des tests d'hydrogénation du naphthalène en unité pilote ont été effectués sur deux oxyhydrures : $\text{MmNi}_5\text{O}_{0,09}\text{H}_{0,04}$ et $\text{MmNi}_5\text{O}_{1,7}\text{H}_{8,0}$.

3 - HYDROGENATION DU NAPHTALENE

a) CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les tests d'hydrogénation du naphthalène ont été réalisés en unité pilote, au laboratoire semi-industriel de la S.F.B.P. à Dunkerque. Le schéma de l'installation est représenté sur la figure V.2.

Les conditions de réaction sont les suivantes :

$$P_{H_2} = 75 \text{ à } 150 \text{ bars}$$

$$d_{H_2} = 2 \text{ l.h}^{-1}$$

$$T = 100^\circ \text{ C}$$

charge : - composition : 2% naphthalène dans le cyclohexane
- débit : 20 g.h⁻¹.

Les oxhydrures $MmNi_5O_{0,09}$ et $MmNi_5O_{6,76}$ sont réduits sous flux d'hydrogène à 300° C, pendant une nuit, avant la réaction.

b) RESULTATS ET DISCUSSION

Les résultats de l'étude cinétique de l'hydrogénation du naphthalène, à 100° C sous 150 bars d'hydrogène sont représentés sur la figure V.3.

Les deux courbes montrent que le catalyseur le plus oxydé est meilleur dans l'hydrogénation du naphthalène : l'activité hydrogénante est 5 à 6 fois plus grande que celle de $MmNi_5O_{0,09}H_{0,04}$. On observe une légère baisse de l'activité dans les premières minutes de la réaction, mais celle-ci se stabilise rapidement et reste constante après 30 heures de réaction. Dans le cas de $MmNi_5O_{0,09}H_{0,04}$, la conversion diminue continuellement au cours du temps et devient nulle au bout de 25 heures de travail.

D'autre part, l'oxhydrure $MmNi_5O_{1,7}H_{8,0}$ conduit principalement à la formation de décaline alors que l'oxhydrure faiblement oxydé, forme surtout de la tétraline (figure V.4).

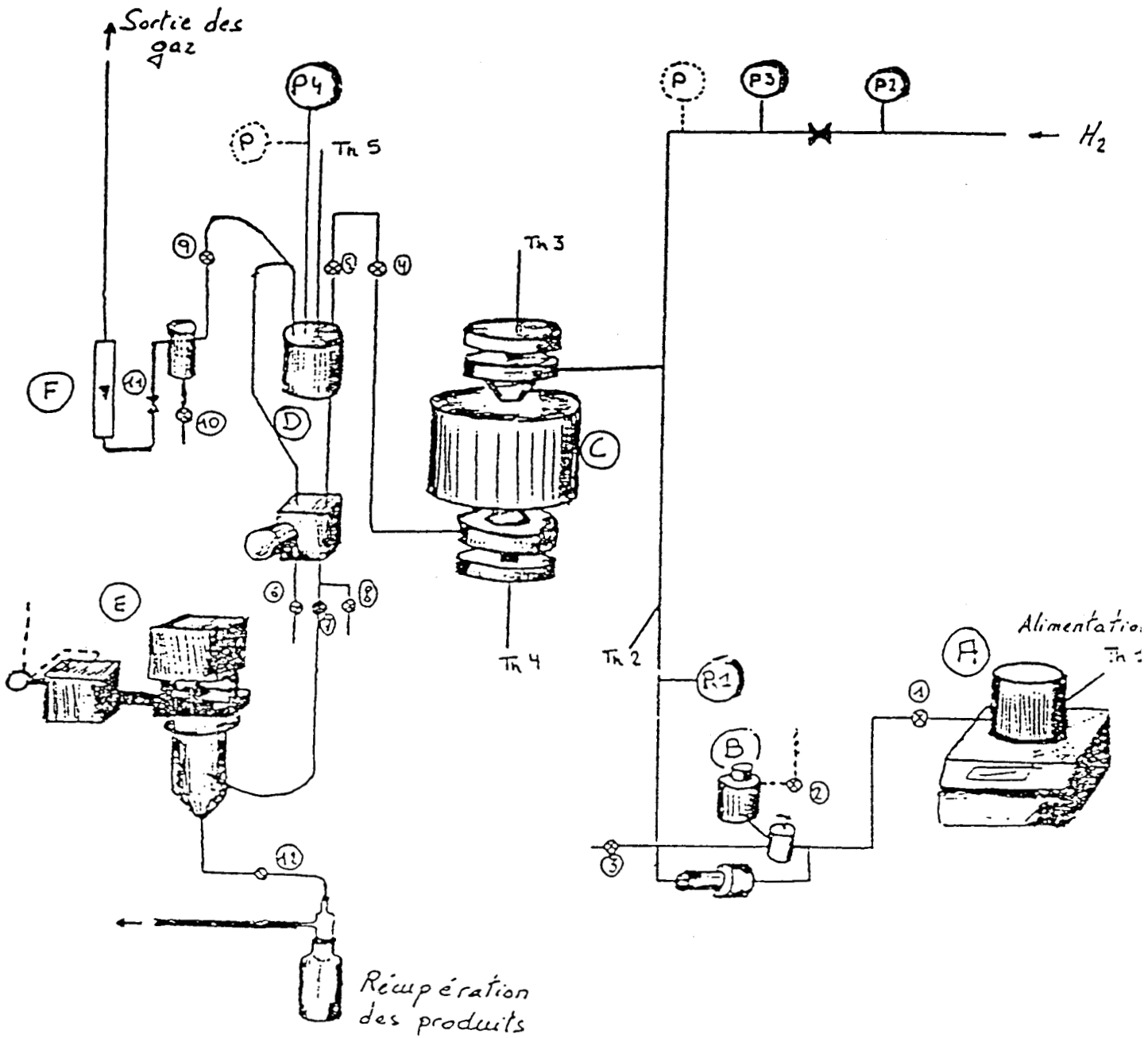


FIG. V.2 : SCHEMA DE L'UNITE PILOTE .

ELEMENTS PRINCIPAUX :

- A : bac d'alimentation
- B : pompe d'alimentation
- C : reacteur
- D : separateur
- E : vanne
- F : rotamètre

- (P) : mesure de pression à lecture directe
- - - (P) : mesure de pression par l'automate
- Th : thermocouple
- ⊗ : robinet



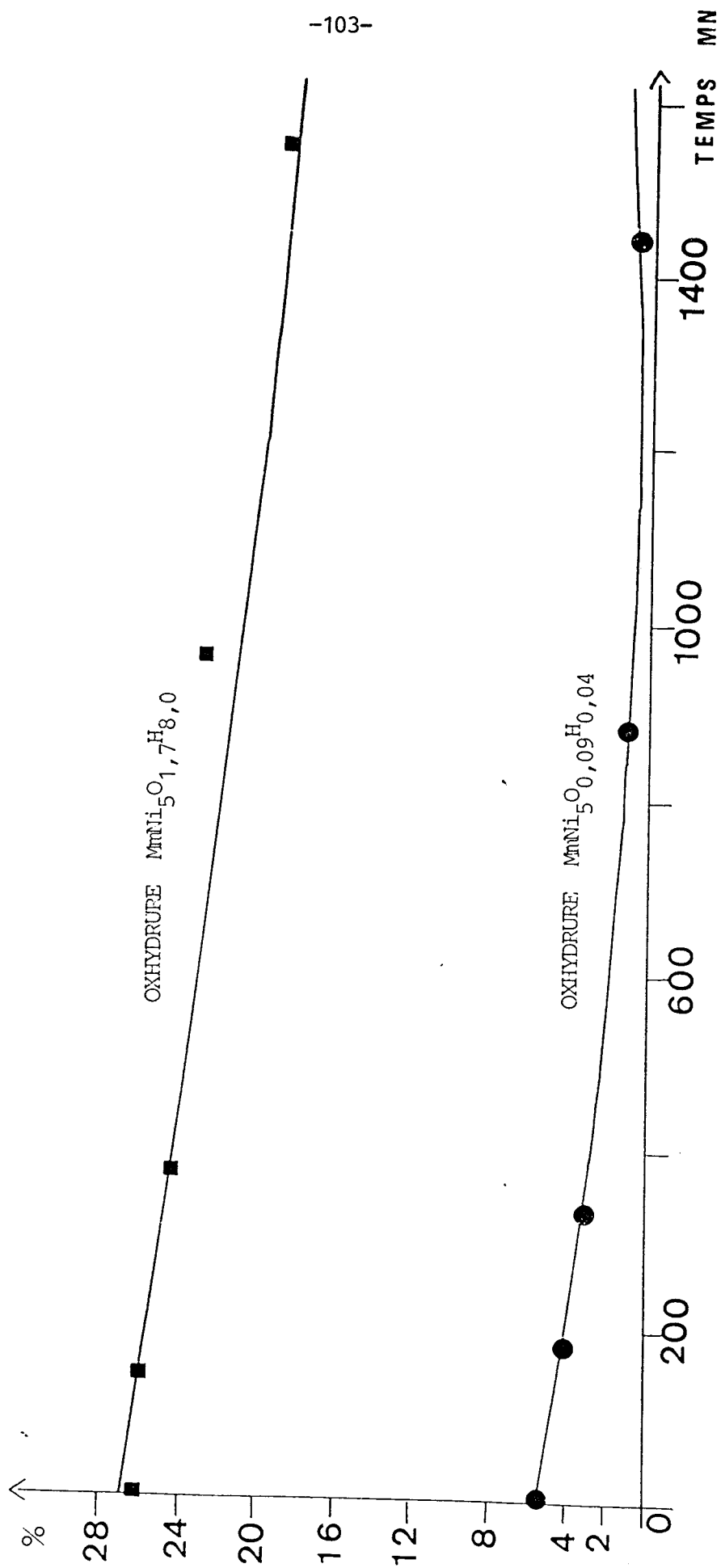


FIG. V.3 : CONVERSION DU NAPHTHALENE EN FONCTION DU TEMPS .

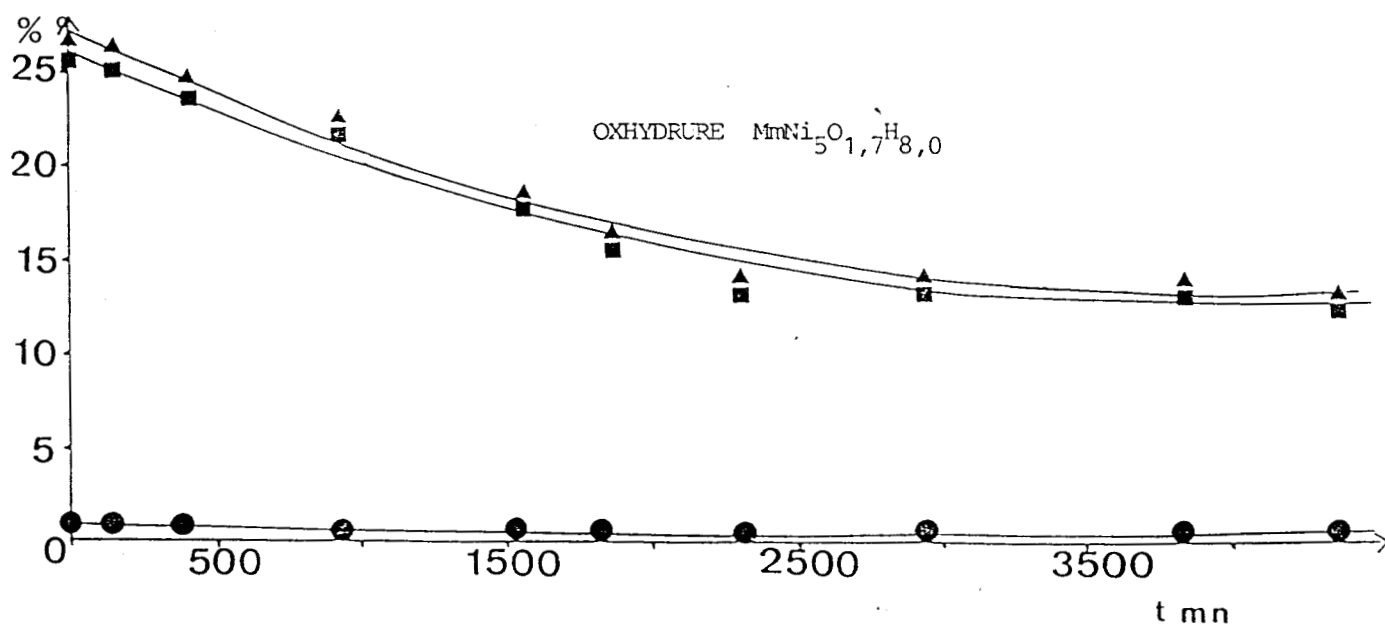
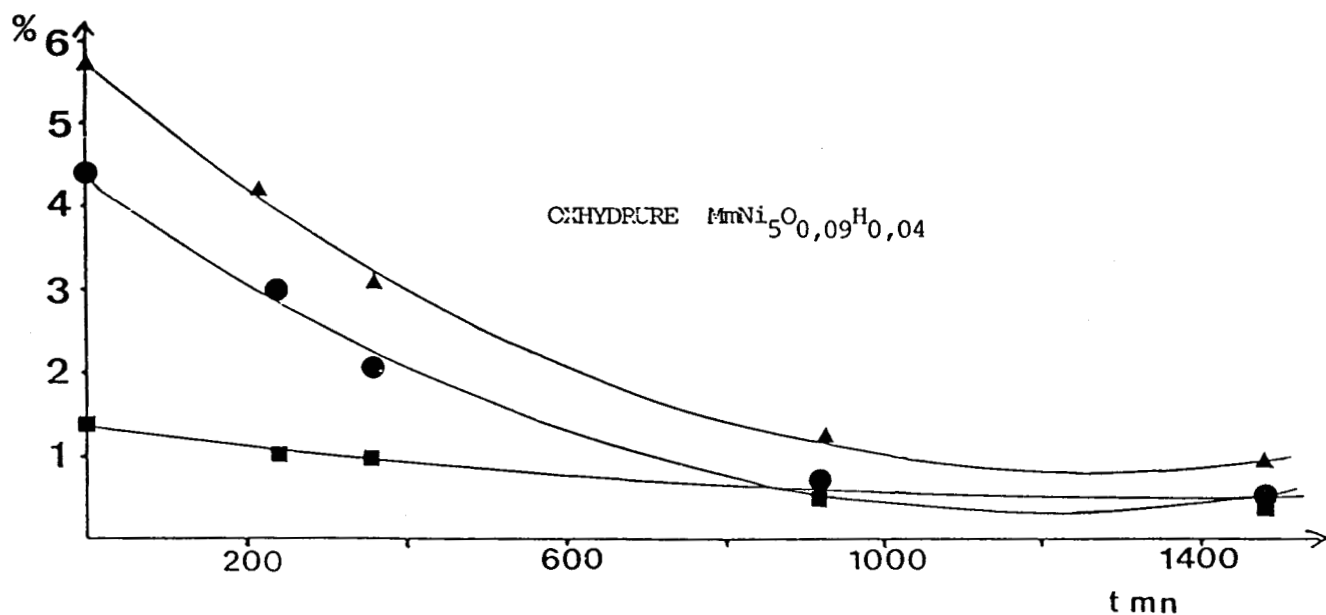
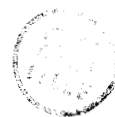
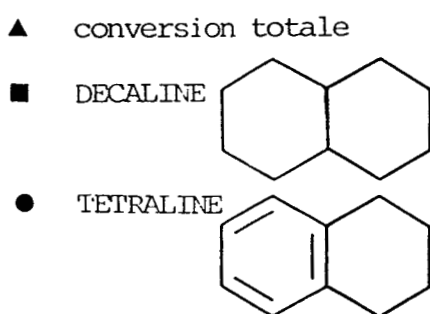


FIG. V.4 : SELECTIVITES DES OXHYDRURES DANS L'HYDROGENATION DU NAPHTALENE .



Les résultats obtenus dans l'hydrogénation du naphthalène sont donc tout-à-fait analogues à ceux obtenus dans l'hydrogénation de l'isoprène.

Un autre résultat important est l'ordre de la réaction par rapport à la pression d'hydrogène. Il a été montré, dans le cas du catalyseur $MmNi_5O_{1,7}H_{8,0}$, que l'ordre par rapport à l'hydrogène était nul dans le domaine P_{H_2} compris entre 75 et 150 bars, alors que les catalyseurs classiques -nickel supportés- donnent un ordre deux par rapport à l'hydrogène. Ceci suggère que l'hydrogène du réservoir participe à la réaction d'hydrogénation mais il faudrait également mesurer l'ordre par rapport au substrat pour confirmer cette hypothèse. L'existence d'un ordre nul par rapport à la pression d'hydrogène présente un grand intérêt tant sur le plan des applications industrielles que sur le plan fondamental. D'autre part, le pouvoir hydrogénant de l'oxyhydrure $MmNi_5O_{1,7}H_{8,0}$ est beaucoup plus fort (la décaline est le produit majoritaire de la réaction) que les catalyseurs au nickel supportés qui ne produisent que la tétraline.

Pour pousser plus loin les comparaisons entre les oxyhydrures et les autres catalyseurs à base de nickel, il faudrait ramener les valeurs d'activités à un même paramètre ; pour cela, il serait nécessaire de connaître la quantité de métal en surface des oxyhydrures pour calculer, par exemple, le nombre de rotations par unité de temps (turnover number) afin de mieux juger des capacités hydrogénantes de ces derniers. Néanmoins, il apparaît à la vue des premiers résultats obtenus jusqu'à présent que l'oxyhydrure $MmNi_5O_{1,7}H_{8,0}$ possède des propriétés catalytiques très prometteuses pour l'avenir.

4 - CONCLUSION

De l'ensemble de ces résultats, nous pouvons conclure que les hydrures de composés intermétalliques tels que $LaNi_5$, $MmNi_5$ et $CFMmNi_5$ "partiellement" et "totalement oxydés" sont des catalyseurs d'hydrogénation. Parmi les composés étudiés, l'hydrure de $MmNi_5$ oxydé à 440° C et réduit à 300° C - $MmNi_5O_{1,7}H_{8,0}$ - est de loin le catalyseur le plus performant :

- il possède une grande activité hydrogénante

- il est très sélectif dans l'hydrogénation des diènes et des aromatiques en saturés

- il présente une bonne résistance à l'encrassement par les diènes et les aromatiques

- à haute pression, l'ordre par rapport à l'hydrogène est nul.

Les autres catalyseurs, testés dans les mêmes conditions, possèdent une activité médiocre et se désactivent rapidement. Le comportement catalytique des différents solides semble être lié à la quantité d'hydrogène insérée dans le réservoir. L'oxydation totale d'une part et la présence de cerium d'autre part ont permis de créer un matériau nouveau capable d'absorber de grandes quantités d'hydrogène à la pression atmosphérique - $MmNi_5O_{1,7}H_{8,0}$ - et présentant d'excellentes propriétés hydrogénantes.

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

--0000000--

CONCLUSION GENERALE

--0000000--

Notre travail a porté sur l'étude des propriétés structurales et catalytiques d'une nouvelle classe de composés : les hydrures métalliques oxydés - baptisés oxhydrures - de type $\text{LnNi}_5\text{O}_y\text{H}_x$ (Ln = terres rares : La,Ce,Nd,Pr).

- Nous avons synthétisé deux types de composés par des traitements alternés d'oxydation et de réduction à températures variables des hydrures métalliques - LaNi_5 , CFMNi_5 , MmNi_5 - :

* les hydrures "partiellement oxydés" obtenus par une oxydation des hydrures métalliques à basse température (20° C).

Ils sont constitués d'un coeur d'intermétallique LnNi_5 , de structure hexagonale, entouré d'une couche d'oxydes de terres rares amorphes. Le nickel métallique de surface active la liaison H-H.

* les hydrures "complètement oxydés" obtenus par une oxydation des hydrures métalliques à haute température (440° C).

Ils sont constitués de deux phases : une phase NiO et une phase oxyde de terres rares.

A l'état réduit, le nickel métallique migre vers le coeur des cristallites ; la réduction s'accompagne d'une dispersion des particules.

Pour l'oxhydrure à base de lanthane, le nickel de surface, exclusivement à l'état métallique, constitue le site de dissociation de l'hydrogène moléculaire et le site d'hydrogénation.

Pour l'oxyhydrure à base de mischmétal, la présence des espèces Ni^0 et Ni^{2+} à la surface résulte d'une interaction Ce-Ni-O engendrant de nouveaux sites plus réactifs.

- La méthode dynamique de dosage de l'hydrogène a montré l'existence de réservoirs d'hydrogène dans ces solides :

* Les hydrures "partiellement oxydés" à base de lanthane et de mischmétal sont des réservoirs d'hydrogène dont les espèces sont insérées dans le réseau de l'intermétallique. La quantité d'hydrogène absorbée est cependant relativement faible par rapport à celle des hydrures complètement oxydés.

* L'oxyhydrure totalement oxydé à base de mischmétal est un réservoir d'hydrogène de capacité comparable à celle des hydrures métalliques de départ. Toutefois, le remplissage du réservoir peut être obtenu à pression atmosphérique d'hydrogène alors que pour les intermétalliques, il faut travailler sous pression (40 à 80 atm). L'hydrogène est inséré dans les cristallites de nickel à l'état métallique. Les différences de comportement des oxyhydrures en tant que réservoirs d'hydrogène sont liées d'une part à la quantité d'oxygène et d'autre part à la présence ou non de cerium.

- De plus, l'étude du comportement du réservoir d'hydrogène de l'oxyhydrure $MmNi_5O_{1,7}H_{8,0}$ a mis en évidence un certain nombre de propriétés intrinsèques de ce réservoir telles que la diffusion de l'hydrogène du réseau vers la surface, la réversibilité sous hydrogène moléculaire, et a abouti à la proposition d'un modèle cinétique de l'extraction de l'hydrogène du réservoir en absence d'hydrogène gazeux.

Celle-ci résulte de deux phénomènes concurrents : la diffusion de l'hydrogène du réseau vers la surface et le blocage des sites d'hydrogénation, conduisant à une condensation de l'hydrogène dans le cœur du solide.

- L'étude des propriétés catalytiques des oxyhydrures a montré que :

* les hydrures "partiellement oxydés" possèdent une activité hydrogénante et une résistance à l'empoisonnement par

les hydrocarbures médiocres.

* l'hydrure "totalement oxydé" contenant du cerium - $\text{MmNi}_5\text{O}_{1,7}\text{H}_{8,0}$ - constitue un catalyseur d'hydrogénation puissant, très sélectif dans l'hydrogénation totale et résistant à l'encrassement par les diènes et les aromatiques. A haute pression, l'activité d'hydrogénation ne varie pas avec la pression d'hydrogène.

Ses excellentes propriétés catalytiques sont liées à la présence d'un réservoir d'hydrogène important, contenant des espèces actives participant vraisemblablement à la réaction d'hydrogénation.

L'ensemble de ces travaux a fait l'objet d'un brevet européen portant sur la méthode de préparation des oxhydrures (51). Un second brevet relatif aux applications de ces solides en catalyse a été déposé récemment (52).

Ces nouveaux matériaux-catalyseurs, réservoirs d'hydrogène, tout-à-fait exceptionnels de par leurs propriétés d'échange et de réactivité avec le milieu extérieur laissent entrevoir un avenir très prometteur tant sur le plan des applications industrielles que sur le plan fondamental :

- l'existence d'un réservoir d'hydrogène devrait permettre de travailler à des pressions en hydrogène plus basses dans les différents traitements des charges pétrolières ; le caractère réfractaire des oxydes de terres rares assure une bonne stabilité des oxhydrures à haute température. De plus, on a constaté une très bonne thiotolérance des oxhydrures dans l'hydrogénation du naphthalène. On peut donc conclure que ces nouveaux matériaux pourront être testés dans toute réaction d'hydrogénation réputée difficile et dans tout traitement de produits nécessitant une étape d'hydrogénation. La présence d'espèces nickel à l'état métallique laisse également entrevoir des propriétés hydrogénéolysantes.

- au plan fondamental, pour préciser les mécanismes d'insertion et de rétrocession de l'hydrogène, le rôle des différents oxydes, le mode d'interaction du nickel avec le cerium et interpréter la synergie observée pour l'obtention du réservoir d'hydrogène et les performances catalytiques, la caractérisation des composés devra être affinée par diverses méthodes physico-chimiques. D'autres modes de préparation

sont actuellement envisagés et testés. Ils devraient permettre, en faisant varier la nature et la concentration des différents éléments, d'optimiser les systèmes catalytiques et de faire progresser la connaissance de ces nouveaux matériaux.

B I B L I O G R A P H I E

--00000000--

- (1) W.E. WALLACE, R.S. CRAIG et V.U.S. RAO
Adv. Chem. Ser. 186, 207 (1980).
- (2) W.E. WALLACE, R.F.Jr. KARLICEK et H. IMAMURA
J. Phys. Chem. 83, 1708 (1979).
- (3) Int. Symp. on the properties and applications of metal hydrides,
Colorado Springs, Colo. 7-11 avril 1980
J. Less Com. Met. 73, 74, (1980).
- (4) J.C. ACHARD et A. PERCHERON-GUEGAN
Entropie 116/117, 43 (1984).
- (5) T. TAKESHITA, W.E. WALLACE et R.S. CRAIG
J. Catal. 44, 236 (1976).
- (6) V.T. COON, T. TAKESHITA, W.E. WALLACE et R.S. CRAIG
J. Phys. Chem. 80, 1878 (1976).
- (7) G.B. ATKINSON et L.J. NICKS
J. Catal. 46, 417 (1977).
- (8) C.A. LUENGO, A.L. CABRERA, H.B. Mc KAY et M.B. MAPLE
J. Catal. 47, 1 (1977).
- (9) K. SOGA, H. IMAMURA et J. IKEDA
J. Phys. Chem. 81, 1762 (1977).

- (10) K. SUGA, H. IMAMURA et S. IKEDA
J. Catal. 56, 119 (1979).
- (11) T. HIRATA
J. Less Com. Met. 107, 23 (1985).
- (12) P.D. GOODELL
J. Less Com. Met. 89, 45 (1983).
- (13) X.-n. YU, Q.-z. ZHANG, K.XIE, S.-x. QI, J. KANG et Z.-d. LIN
Acta Phys. Sin. 32, 1333 (1983).
- (14) W.E. WALLACE
Chem. Tech. 752 (1982).
- (15) H. IMAMURA et W.E. WALLACE
J. Catal. 65, 127 (1980).
- (16) A. SHAMSI et W.E. WALLACE
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 22, 582 (1983).
- (17) J. BARRAULT, D. DUPREZ, A. GUILLEMINOT, A. PERCHERON-GUEGAN et
J.C. ACHARD
Appl. Catal. 5, 99 (1983).
- (18) V.V. LUNIN et YU.I. SOLOVETSKII
Kinet. Catal. 26, 694 (1985).
- (19) C. ANCION et G. PONCELET
Acta Chimica Hungarica 119, 185 (1985).
- (20) C.F. AISSI, M. DAAGE, G. WROBEL, M. GUELTON et J.P. BONNELLE
Appl. Catal. 73, 309 (1982).
- (21) K.H.J. BÜSCHOW et H.H. VAN MAL
J. Less Com. Met. 29, 203 (1972).

- (22) J.H.N. VAN VUCHT, F.A. KUIJPERS et H.C.A.M. BRUNING
Philips Res. Rept. 25, 133 (1970).
- (23) H.H. VAN MAL
Thesis, Technol. Un. Delft
Philips Res. Rept. Suppl. n° 1, 1 (1976).
- (24) O. BOSER
J. Less Com. Met. 46, 91 (1976).
- (25) C.E. LUNDIN et F.E. LYNCK
Int. Symp. on hydrides for energy storage Geibo, Norway
(14-19 VIII 1977).
- (26) J.P. VALENTIN
D.E.A., LILLE (1983).
- (27) L. JALOWIECKI, M. DAAGE et J.P. BONNELLE
Appl. Catal. 16, 1 (1985).
- (28) L. JALOWIECKI
Thèse de Troisième Cycle, N° 1145, LILLE (1984).
- (29) P. TURLIER, H. PRALIAUD, P. MORAL, G.A. MARTIN et J.A. DALMON
Appl. Catal. 19, 287 (1985).
- (30) J. BARRAULT, A. GUILLEMINOT, J.C. ACHARD, V. PAUL-BONCOUR et
A. PERCHERON-GUEGAN
Appl. Catal. 21, 307 (1986).
- (31) O.J. EDER et P. WEINZIERL
8 th Int'l Conference on Solid Compounds of Transition Elements ;
VIENNA (9-13 avril 1985).
- (32) P.W. SELWOOD
J.A.C.S. 92, 39 (1970).

- (33) S. SIEGEL
J. Catal. 30, 139 (1973).
- (34) L. SCHLAPBACH
Solid State Communications 38, 117 (1981).
- (35) L. SCHLAPBACH et C.R. BRUNDLE
J. Phys. 42, 1025 (1981).
- (36) T.L. BARR
Quantitative Surface Analysis of materials
American Society for Testing and Materials 83, (1978).
- (37) P. BURROUGHS , A. HAMNETT, A.F. ORCHARD et G. THORNTON
J.C.S. Dalton, 1686 (1976).
- (38) D.D. SARMA, P. VISHNU KAMATH et C.N.R. RAO
Chem. Phys. 73, 71 (1983).
- (39) M. HOUALLA, C.L. KIBBY, F. POURARIAN, L. PETRAKIS et D.M. HERCULES
Catalysis on the Energy Scene 243, (1984).
- (40) G.C. ALLEN, P.M. TUCKER et R.K. WILD
Oxidation of Metals 13, 223 (1979).
- (41) J. BRUNNER et M. THULER
Bericht der Herbsttagung der Schweizerischen Physikalischen
Gesellschaft 50, 143 (1977).
- (42) L.M. MORONEY, R. St C. SMART et M. WYN ROBERTS
J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 79, 1769 (1983).
- (43) G. SCHON et S.T. LUNDIN
J. Electr. Spectr. and Relat. Phenom. 1, 105 (1972/73).

- (44) I. YOSHIHIKO, O. SHUICHIRO et A. ETSUO
J. Less Com. Met. 120, 163 (1986).
- (45) A. MAUBERT, G.A. MARTIN, H. PRALIAUD et P. TURLIER
React. Kinet. Catal. Lett. 24, 183 (1984).
- (46) M. POSPISIL et I. PETRECKY
Chem. Commun. 49, 2241 (1984).
- (47) Y. BARBAUX
Thèse d'Etat, N° 425, LILLE (1978).
- (48) L. JALOWIECKI, G. WROBEL, M. DAAGE et J.P. BONNELLE
J. Catal. (soumis à publication).
- (49) G. WROBEL, F. BALI, L. JALOWIECKI, A. BETTAHAR et J.P. BONNELLE
Nouv. J. Chim. (soumis à publication).
- (50) G.N. SAUVION, J.F. TEMPERE, M.F. GUILLEUX, G. DJEGA-MARIADASSOU
et D. DELAFOSSE
J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 81, 1357 (1985).
- (51) H. DIAZ, J.P. MARCQ, M. PINABIAU et Y. BARBAUX
Brevet Européen n° 85 08210
"Rare Earth oxhydrides and processes for their production"
Société Française des Pétroles B.P. - Mai 1986.
- (52) M. PINABIAU, J.P. BONNELLE et J.P. MARCQ
Brevet n° 86 16279
"Utilisation des oxhydrides de terres rares pour l'hydrogénation
de composés insaturés".
Société Française des Pétroles B.P. - Novembre 1986.

A N N E X E S

-=0000000=-

	Page
<u>ANNEXE I</u> : HYDRURATION.....	116
<u>ANNEXE II</u> : REACTIONS CATALYTIQUES.....	118
a) Micro-réacteur.....	118
b) Introduction de l'hydrocarbure.....	118
c) Détection.....	118
d) Prélèvement des produits.....	120
<u>ANNEXE III</u> : SPECTROMETRIE DE MASSE.....	123
a) Appareillage.....	123
b) Traitement des spectres de masse.....	123
* ISOTOPIE NATURELLE.....	124
* FRAGMENTATION.....	125
* DISTRIBUTION IONIQUE.....	126
<u>ANNEXE IV</u> : THERMOGRAVIMETRIE.....	128
a) Montage.....	128
b) Mesure des aires B.E.T.....	128
<u>ANNEXE V</u> : LA SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS.....	131
a) Principe de la spectroscopie de photoélectrons.....	131
b) Analyse S.P.X.....	131
b-1) Analyse qualitative.....	131
b-2) Déplacement chimique.....	132

b-3) Détermination de l'énergie de liaison.....	132
b-4) Intensité - Analyse semi-quantitative.....	133
c) Appareillage.....	134
c-1) La source.....	134
c-2) L'analyseur.....	136
c-3) Système de détection et d'acquisition.....	136
c-4) Système de pompage.....	136
c-5) Traitement de l'échantillon.....	137
c-6) Mise en oeuvre de l'échantillon.....	138
 BIBLIOGRAPHIE DES ANNEXES.....	 139

I - HYDRURATION

Le schéma du montage est représenté sur la figure 1.

Les cycles d'hydruration sont effectués dans un autoclave (A_1) en acier inoxydable (capacité : 40 cm^3 , diamètre : 21,5 mm, longueur : 120 mm) pouvant supporter des pressions allant jusque 250 bars et une température de 400°C ; il est placé à l'intérieur d'un four (F).

L'autoclave peut être mis sous vide à l'aide de la pompe à palettes (P) ; le vide est de l'ordre de 10^{-2} torr. Des vannes d'arrêt permettent de le mettre sous pression d'hydrogène et de l'isoler.

Un second autoclave (A_2), identique au précédent, vide, sert à contrôler l'absorption d'hydrogène. La mesure de pression s'effectue sur un manomètre à aiguilles (M) gradué de 1 en 1 bar jusque 100 bars.

Un thermocouple situé à l'intérieur de l'autoclave, à la surface de l'alliage, est relié à un lecteur de température (T).

L'hydrogène pur à 99,995% est détendu par un manodétendeur et purifié successivement par :

- un oxysorb (MESSER GRIESHEIM) qui élimine les traces d'oxygène par chimisorption sur un gel de silice imprégné de trioxyde de chrome. L'épuration est garantie à moins de 0,1 ppm.

- un filtre à cartouches (MATHESON) qui retient les traces d'eau par un tamis moléculaire.

L'azote est pur à 99,5%.

Les gaz proviennent de l'Air Liquide.

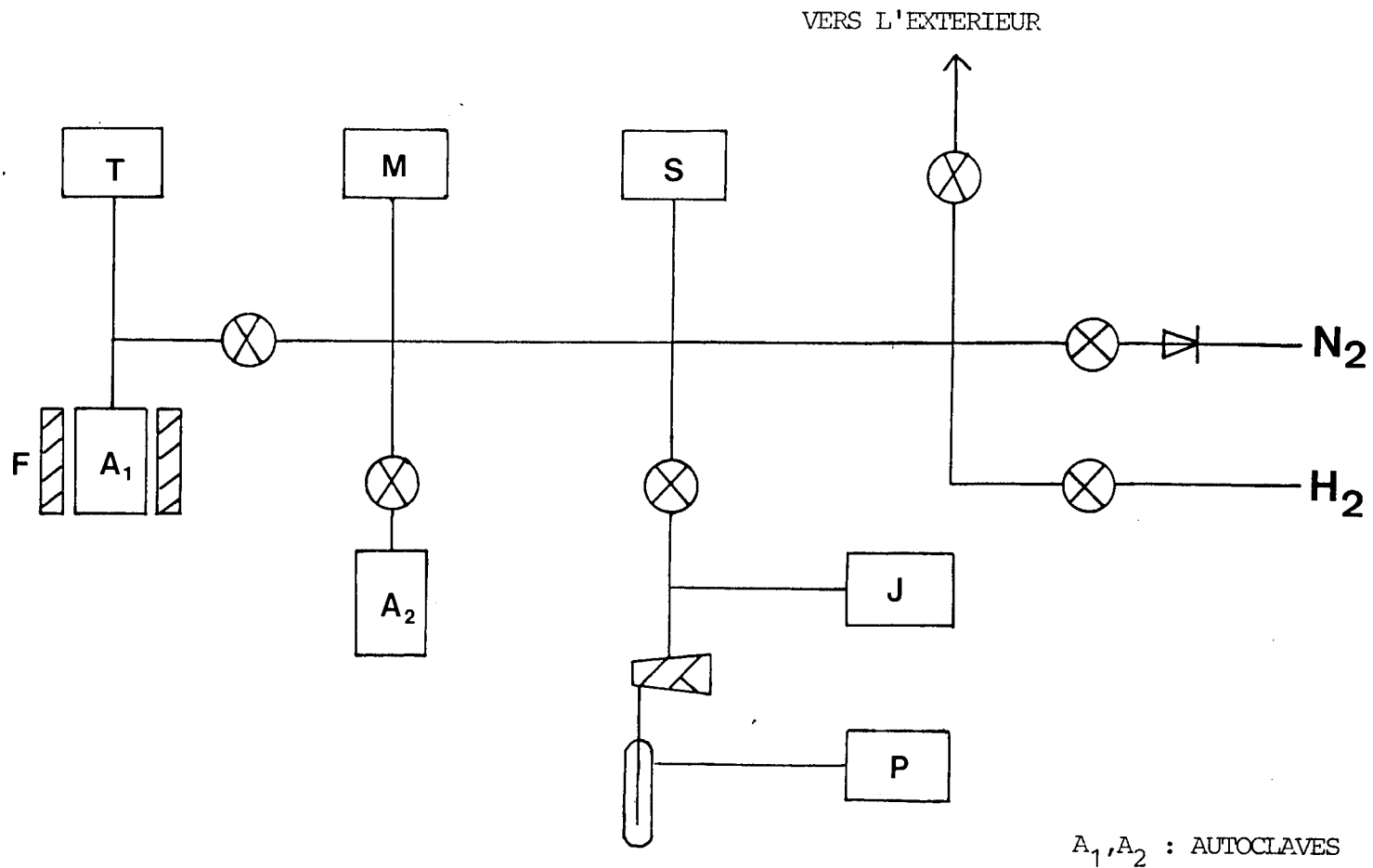


FIG. 1 : MONTAGE D'HYDRURATION .

- A₁, A₂ : AUTOCLAVES
- F : FOUR
- J : JAUGE A VIDE
- M : MANOMETRE
- P : POMPE A PALETTES
- S : SOUPEPE DE SECURITE
- T : LECTEUR DE TEMPERATURE

II - REACTIONS CATALYTIQUES

Les expériences catalytiques sont effectuées dans un microréacteur sous flux, à la pression atmosphérique (figure 2).

a) Micro-réacteur

Réalisé en verre, il contient les grains de catalyseur, non tassés, au-dessus d'une plaque frittée qui augmente la turbulence du flux gazeux.

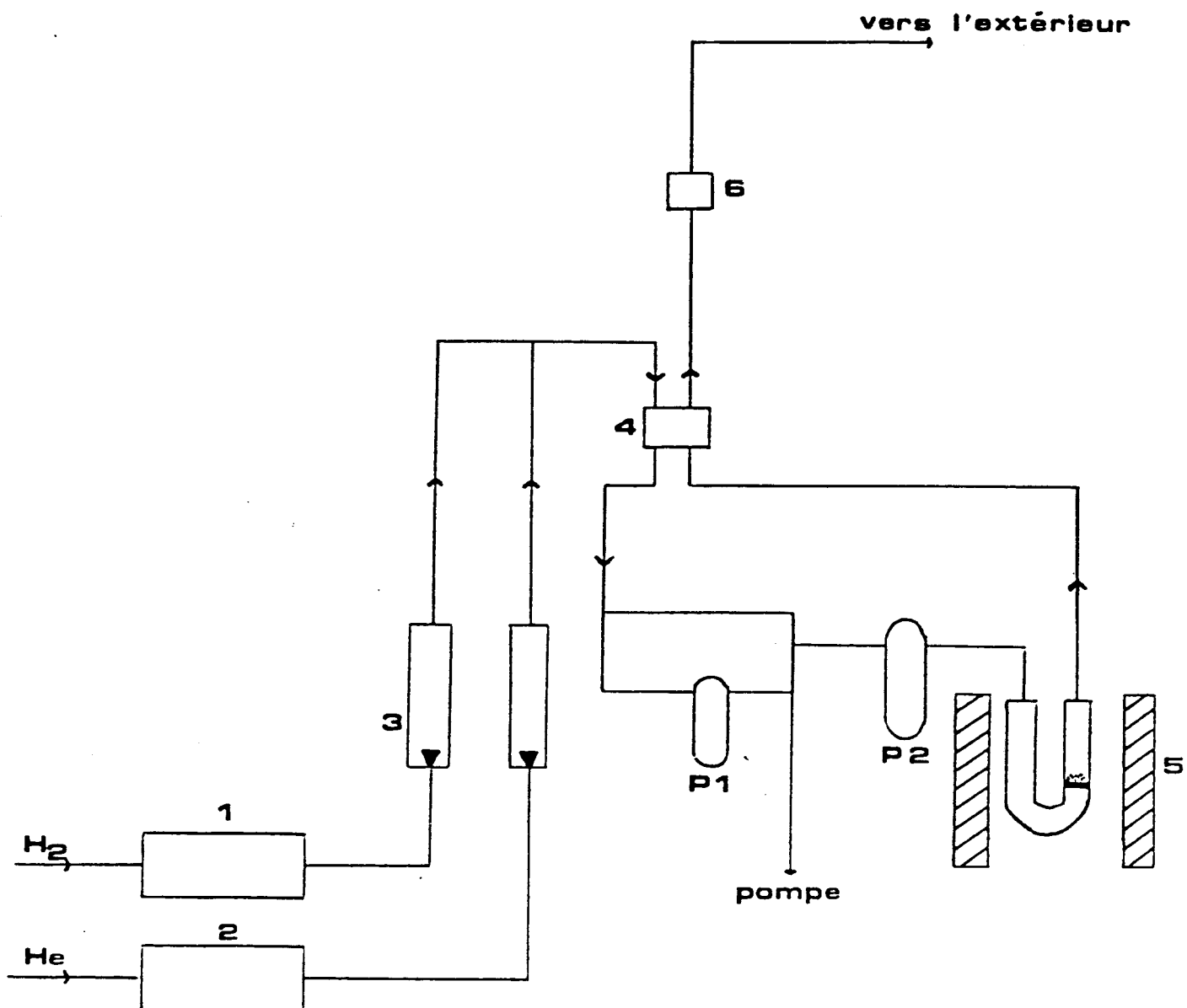
b) Introduction de l'hydrocarbure

Le piège à injection (P_1), constitué d'un tube en U, peut être isolé à l'aide de vannes, du reste du montage, sans interruption du flux gazeux sur le catalyseur. La pompe à vide, primaire, permet d'y faire le vide. Il est alors plongé dans l'azote liquide afin d'y maintenir l'hydrocarbure. Une fois l'hydrocarbure piégé, la circulation des gaz est rétablie dans toute l'installation. On peut admettre l'hydrocarbure en réchauffant le piège P_1 . (on remplace l'azote liquide par de l'eau à température ambiante). Un second piège (P_2), identique au précédent, est plongé dans un mélange réfrigérant (alcool-azote liquide) qui permet de fixer la pression d'hydrocarbure et la maintenir constante. Il s'agit d'une distillation à faible température.

c) Détection

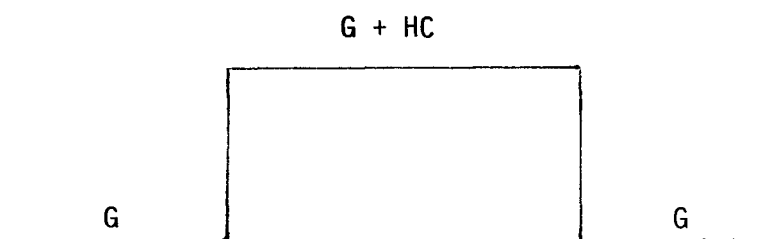
Un catharomètre, placé à la sortie du réacteur, permet de détecter le passage de l'hydrocarbure par variation de conductivité thermique.

Le signal obtenu, au niveau de l'enregistreur, est rectangulaire.



- 1 PLATINE SUR ZEOLITHE
- 2 FOUR A CUIVRE
- 3 ROTAMETRES
- 4 CATHAROMETRE
- 5 MICROREACTEUR
- 6 ECHANTILLONNAGE

FIG. 2 : MONTAGE CATALYTIQUE .



G : gaz vecteur (hydrogène ou hélium)

HC : hydrocarbure.

La hauteur du palier est proportionnelle à la pression d'hydrocarbure, la surface à la quantité d'hydrocarbure et la longueur inversement proportionnelle au débit du gaz vecteur.

Ce palier permet, non seulement le contrôle et la correction de la pression d'hydrocarbure, mais aussi d'enregistrer l'échelle du temps de réaction.

d) Prélèvement des produits

Les produits formés au cours de la réaction catalytique sont prélevés :

- soit à l'aide d'une seringue à gaz, ceci en vue d'une analyse chromatographique.

- soit par piégeage dans l'azote liquide, dans ce cas la quantité de produit est plus importante et permet une analyse par spectrométrie de masse.

e) Analyse des produits

Les produits sont analysés par chromatographie en phase gazeuse à "détection F.I.D." (VARIAN modèle 3700). La colonne appropriée est une colonne capillaire squalane (100 m, 0,2 mm) maintenue à 45° C. La température de l'injecteur est 100° C, celle du détecteur est 200° C, le gaz vecteur est l'hélium.

f) Expression des résultats

La composition du mélange à la sortie du réacteur est donnée directement par les chromatogrammes.

La surface d'un pic (S), représentatif d'une espèce i est proportionnelle à sa concentration, la conversion de i est :

$$\alpha_i = \frac{S_i}{\sum_i S_i}$$

La conversion des produits hydrogénés j est :

$$\alpha = \frac{\sum_j S_j}{\sum_i S_i}$$

La sélectivité en produit hydrogéné j_1 est : $S = \frac{S_{j_1}}{\sum_j S_j}$

L'activité (A) d'un catalyseur est définie comme étant le nombre de moles de réactif converties par unité de temps et par unité de masse de catalyseur (m). Si v est la vitesse d'hydrogénation, on a les relations :

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

$$v = \frac{\alpha}{100} \times \frac{d_{H_2}}{P_{H_2}} \times \frac{P_{HC}}{V_M}$$

avec :

d_{H_2} : débit d'hydrogène

P_{H_2} : pression d'hydrogène (peu différente de la pression atmosphérique).

P_{HC} : pression d'hydrocarbure

V_M : volume molaire à pression atmosphérique et température ambiante.

Le débit d'hydrogène étant fixé, la vitesse d'hydrogénation est proportionnelle à αP_{HC} : $v = K \cdot \alpha \cdot P_{HC}$, où K est une constante. Pour une même masse de catalyseur, l'activité d'hydrogénation est également proportionnelle à αP_{HC} .

g) Produits utilisés

L'isoprène (méthyl-2 butadiène) est un produit FLUKA dont la pureté est supérieure à 99%.

Les gaz proviennent de l'Air Liquide. L'hydrogène et l'hélium ont une pureté supérieure à 99,95% ; le deuterium N 24 est pur à 99,4%.

L'oxygène présent dans l'hydrogène est retenu sous forme d'eau par un piège constitué de platine sur zéolithe, tandis qu'un four à cuivre porté à 350° C transforme en CuO celui présent dans l'hélium.

III - SPECTROMETRIE DE MASSE

L'analyse qualitative et quantitative de molécules deutérées par spectrométrie de masse permet de déterminer la distribution isotopique pour chaque molécule. Le paramètre intéressant, qui peut en être déduit, est le nombre moyen d'atomes de deutérium introduits dans les produits hydrogénés au cours de la réaction catalytique.

a) Appareillage

Les analyses ont été effectuées sur un ensemble couplé chromatographie phase gaz (GIRDEL, série 30) et spectromètre de masse quadripolaire (RIBERMAG R10-10) associé au système informatique SYDAR 121.

CARACTERISTIQUES CHROMATOGRAPHIQUES :

- colonne capillaire squalane (100 m, 0,2 mm) chauffée à 40° C.
- injecteur diviseur Pyrex (rapport de division 1,5%) chauffé à 60° C.
- pression du gaz vecteur constante : 0,9 bar.

CARACTERISTIQUES DU SPECTROMETRE DE MASSE :

- Température de transfert : 60° C.
- Energie des ions : 7,5 eV.
- Energie des électrons : 80 eV.

b) Traitement des spectres de masse

L'effet isotopique provoque dans la colonne chromatographique une légère différence dans l'élution des produits plus ou moins deutérés. Pour une même molécule comportant un ou deux atomes de deuterium, le maximum des pics chromatographiques ne coïncide pas exactement. Au niveau des calculs de distribution isotopique, il est donc important

d'utiliser, non pas la hauteur des pics de masse, mais l'intégrale, à une masse donnée du pic chromatographique.

* ISOTOPIE NATURELLE

- Cas des molécules légères :

Pour une molécule C_nH_m , le pic parent apparaît à la masse $M = 12n + m$, le pic dû à l'isotopie naturelle en ^{13}C et 2D à $M+1 = 12n+m+1$.

Les tables numériques de Beynon [1] affectent un pourcentage de 1,085 pour ^{13}C et 0,016 pour 2D .

$$I_{M+1} = I_M \times I N_M$$

$$I N_M = (n \times 1,085 \times 10^{-2}) + (m \times 0,016 \times 10^{-2})$$

$I N_M$: isotopie naturelle de M ; I_M : intégrale du pic de masse M.

- Cas des molécules deutérées :

La molécule deutérée $C_nH_{m-x}D_x$ présente un pic d'ion moléculaire à la masse $M+x$. Plusieurs cas sont observés correspondant aux différentes valeurs du nombre de deutérium x .

Si la molécule possède n carbones et $(m-x)$ hydrogènes, son coefficient d'I.N. est équivalent à celui de la molécule hypothétique C_nH_{m-x} :

$$I N_{M+x} = (n \times 1,085 \times 10^{-2}) + ((m-x) \times 0,016 \times 10^{-2})$$

Dans chaque pic de masse $M+x$, il existe une contribution due à l'isotopie naturelle de la masse $M+x - 1$. Il est possible de retirer, à chaque pic $M+x$, l'isotopie naturelle en ^{13}C et 2D du pic $M+x - 1$:

$$I'_{M+x} = I_{M+x} - (I'_{M+x-1} \times I N_{M+x-1})$$

I' : valeur corrigée de l'isotopie naturelle.

On doit donc effectuer une correction d'isotopie naturelle de proche en proche de la masse la plus faible à la masse la plus grande.

* FRAGMENTATION

- Cas des molécules légères :

L'ion parent M est accompagné de pics aux masses M-1 et M-2 dus à la perte d'un ou de deux hydrogènes. (on ne considère pas les autres fragmentations du type -CH₃).

On détermine les coefficients de fragmentation F_{-H} et F_{-2H} à l'aide des relations :

$$I_{M-2} = F_{-2H} I_M$$

$$I_{M-1} = F_{-H} I_M$$

- Cas des molécules deutérées :

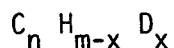
La méthode de formulation de la fragmentation d'une espèce M est basée sur les approximations suivantes :

- Toutes les liaisons C-H ont la même probabilité de rupture et celle d'une liaison C-D lui est proportionnelle :

$$F_{-D} = 0,77 F_{-H}$$

- Les sensibilités des pics parents des différents deutéro-isomères sont les mêmes.

- La perte d'un, de deux hydrogènes ou d'un deutérium est calculée sur une base statistique des atomes d'hydrogène ou de deutérium présents dans la molécule.



La probabilité de perdre 1H = $\frac{m-x}{m}$

" " " 2H = $\frac{m-x}{m} \left(\frac{m-x-1}{m-1} \right)$

" " " 1D = $\frac{x}{m}$

Pour une perte de masse de :

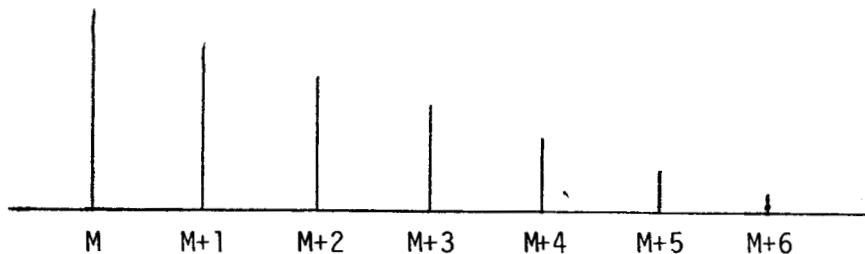
Les coefficients de correction de fragmentation sont :

$$1 \quad \left(\frac{m-x}{m}\right) F_{-H}$$

$$2 \quad \left(\frac{m-x}{m}\right) \times \left(\frac{m-x-1}{m-1}\right) F_{-2H} + \frac{x}{m} F_{-D}$$

Pour déterminer F_{-H} et F_{-2H} , il faut étudier le spectre de la molécule légère pris dans les mêmes conditions.

On effectue une correction de fragmentation de proche en proche en partant de la masse la plus grande à la masse la plus faible. Le nombre maximum de deutérium observé dans nos expériences sur l'isoprène est de 6. Le spectre résultant après les corrections est du type :



* DISTRIBUTION IONIQUE

La somme des intégrales de tous les pics est ramenée à 100 pour déterminer le pourcentage de molécules ayant un nombre de deutérium donné, soit :

d_x , la distribution isotopique pour une molécule donnée

d_x , le pourcentage de molécules ayant x deutérium :

$$d_x = \frac{I_{M+x}}{\sum_{j=0}^m I_{M+j}} \times 100$$

Le nombre moyen des atomes de deutérium contenus dans une molécule i est par conséquent :

$$\bar{n}_i = \frac{\sum_{x=0}^m x d_x}{100} \quad x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6.$$

Pour s'affranchir des réactions d'échange sur le produit non hydrogéné R, on préfère utiliser le nombre moyen d'atomes de deutérium introduits par molécule hydrogénée pour une réaction donnée. Ce nombre moyen est calculé par rapport au nombre total d'atomes de deutérium mis en jeu dans les réactions d'hydrogénation et d'échange sur le nombre total de molécules hydrogénées :

$$\bar{n}_D = \frac{\sum_i \bar{n}_i \alpha_i}{\alpha_H}$$

α_i : conversion de l'espèce i (y compris R)

α_H : conversion des produits hydrogénés.

IV - THERMOGRAVIMETRIE

L'analyse thermogravimétrique consiste à mesurer la masse d'une substance participant à une réaction, en fonction de l'atmosphère environnante, de la température et du temps.

a) Montage

Le montage utilisé est schématisé sur la figure 3.

Il comporte un système d'introduction et de purification des gaz et une partie mesure constituée d'une électrobalance SARTORIUS type 4102, symétrique, dont la sensibilité est de 0,1 μ g pour une prise d'échantillon de 100 mg.

Les gaz utilisés provenant de l'Air Liquide, sont extrêmement purs : grade N 45 pour l'oxygène et qualité U pour l'hydrogène, l'azote et l'hélium.

L'hélium et l'hydrogène sont purifiés de toutes traces d'oxygène grâce à un piège contenant 2% de platine sur tamis moléculaire 13 x.

Tous les gaz sont desséchés par passage dans plusieurs pièges à - 80° C.

b) Mesure des aires B.E.T.

Après chaque traitement, l'ensemble du circuit est balayé par l'hélium à un débit de 121/h. Lorsque la masse est stable, on plonge les tubes contenant les deux nacelles, tare et échantillon, dans des dewars remplis d'azote liquide.

On admet successivement différents débits d'azote, dans l'hélium, et on suit l'évolution de la masse d'azote physisorbée à chaque pression partielle d'azote.

Les pressions partielles d'azote sont comprises entre $0,05 \text{ atm} < \frac{P}{P_0} < 0,3 \text{ atm}$.

P_0 : tension de vapeur saturante de l'azote à - 196° C = 1 atm.

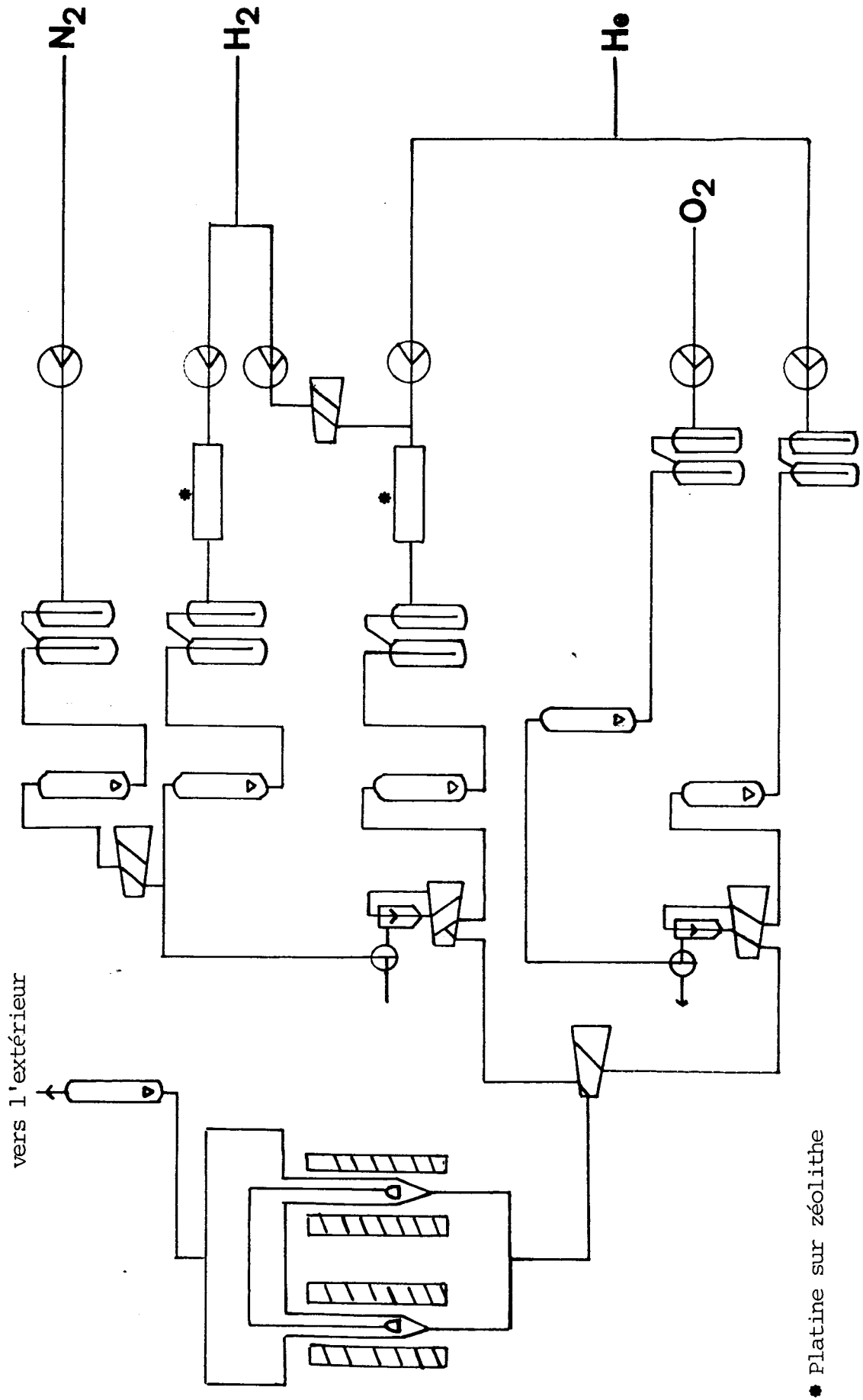


FIG. 3 : MONTAGE DE THERMOGRAVIMETRIE .



Les aires spécifiques sont ensuite calculées suivant la théorie B.E.T.

V - LA SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS

a) Principe de la spectroscopie de photoélectrons

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (S.P.X.) consiste à mesurer l'énergie cinétique des photoélectrons émis par un matériau irradié par un faisceau de rayons X monoénergétiques. Le principe de conservation de l'énergie permet d'établir la relation entre l'énergie cinétique du photoélectron (E_C) et l'énergie de liaison du niveau dont il provient (E_L) qui s'écrit en première approximation :

$$E_C = h\nu - E_L \quad (1)$$

L'énergie de recul de l'atome étant négligeable, la grandeur mesurée dans ce type d'analyse est l'énergie cinétique des électrons émis. Elle permet la détermination de l'énergie de liaison. Cette énergie dépend de l'environnement chimique et de la structure des composés étudiés.

b) Analyse S.P.X.

b-1) Analyse qualitative

La relation (1) montre que l'on peut exciter tous les électrons dont l'énergie de liaison est inférieure à $h\nu$ (seuil photoélectrique). En utilisant des photons X d'énergie suffisante ($K\alpha_{Al} = 1486,6$ eV), on peut atteindre, outre les électrons de valence, certains niveaux électroniques de coeur dont les valeurs sont caractéristiques d'un élément donné. La S.P.X. permet donc l'analyse de tous les éléments (sauf H et He).

Les raies observées sur un spectre photoélectronique peuvent avoir une origine différente.

On observe des pics principaux correspondant à des électrons issus des niveaux énergétiques de tous les éléments constituant l'échantillon. Ces pics peuvent être des singulets "vrais" ou multiplets non

résolus (O1s , C1s) ou doublets parfois accompagnés de pics satellites situés vers les basses énergies cinétiques par rapport au pic principal (Ni2p_{3/2}).

Il existe également des pics issus du processus Auger ayant une énergie cinétique indépendante de l'énergie excitatrice. Enfin, chaque pic intense est accompagné d'un fond ou bruit continu croissant représentant les électrons ayant perdu une partie de leur énergie cinétique dans des chocs inélastiques lors de la traversée du solide.

b-2) Déplacement chimique

La spectroscopie S.P.X. permet de préciser le degré d'oxydation et dans une certaine mesure l'environnement chimique immédiat des éléments par l'influence de ces paramètres sur les énergies de liaison des niveaux électroniques de l'atome. En effet, il en résulte des déplacements de quelques électrons volts pour la mesure des énergies de liaison. Il est donc possible de distinguer, par exemple, le métal de son oxyde. L'identification se fait alors en comparant les énergies de liaison de l'électron d'un niveau d'un élément avec celles du même niveau du même élément contenu dans un matériau de référence.

b-3) Détermination de l'énergie de liaison

La relation (1), reliant l'énergie cinétique et l'énergie de liaison, doit être complétée par la fonction d'extraction du spectromètre ϕ sp :

$$E_C = h\nu - E_L - \phi \text{ sp}$$

Cette fonction ϕ sp peut être déterminée, à priori, avec un étalon convenable. Cependant, le phénomène d'effet de charge peu reproductible rend difficile cette détermination pour les matériaux isolants ou semi-conducteurs. En effet, le processus de photoéjection des électrons crée des charges positives à la surface du matériau ; dans le cas d'un échantillon conducteur, celles-ci sont neutralisées par contact électrique entre masse et échantillon, mais si ce dernier est mauvais conducteur, les charges électriques superficielles créent un potentiel positif qui ralentit les photoélectrons et par conséquent déplacent les pics vers les plus faibles énergies cinétiques.

Cette difficulté est résolue en utilisant un élément de référence, interne à l'échantillon, subissant le même effet de charge. Nous avons utilisé comme référence le carbone de contamination : pic Cls à 285 eV.

On peut ainsi calculer l'énergie de liaison d'un élément A du solide (E_{LA}) à partir des énergies cinétiques mesurées pour le niveau considéré de A (E_{CA}) et pour le niveau Cls (E_{CCls}). On obtient la relation suivante :

$$E_{LA} = E_{CCls} + 285 - E_{CA}$$

b-4) Intensité - Analyse semi-quantitative

L'intensité d'un signal S.P.X. dépend non seulement de la concentration d'un élément déterminé mais aussi d'un certain nombre de paramètres expérimentaux et instrumentaux, il s'écrit :

$$I = F \times n \times \sigma \times \lambda \times T \times \left(1 - \exp \left(\frac{-Z}{\lambda \sin \theta} \right) \right)$$

avec :

F : flux de photons incidents

n : nombre d'atomes par unité de volume de l'élément

σ : section de capture ou probabilité d'émission d'un photoélectron

λ : libre parcours moyen ou profondeur d'échappement du photoélectron

T : facteur de transmission du spectromètre

Z : profondeur analysée

θ : angle d'émission de photoélectrons par rapport à la surface de l'échantillon

Pour un matériau d'épaisseur infinie, la relation devient :

$$I^{\infty} = F \times \sigma \times N \times T \times \lambda \quad (a)$$

et permet de déterminer la concentration d'un élément à partir de l'intensité du pic de l'un de ses niveaux électroniques. Cependant, il est

difficile d'évaluer les facteurs T et F dans l'absolu, néanmoins, ils sont supposés constants dans toute la matière. On se sert donc de rapports d'intensités entre les réponses de deux niveaux de deux éléments A et B du matériau qui permettront d'évaluer des migrations d'espèces ou des modifications de structure à la surface des échantillons.

D'après la formule (a), le rapport d'intensité pour le niveau i de l'élément A et j de l'élément B s'écrit :

$$\frac{I_{A_i}}{I_{B_j}} = \frac{n_A}{n_B} \cdot \frac{\sigma_{A_i}}{\sigma_{B_j}} \cdot \frac{T_{A_i}}{T_{B_j}} \cdot \frac{\lambda_{A_i}}{\lambda_{B_j}} \cdot \frac{F}{F} \quad (b)$$

Dans les conditions courantes de fonctionnement du spectromètre, T est proportionnel à l'énergie cinétique ($T = a E_C$) et λ dépend de E_C selon une relation empirique de la forme :

$$\lambda = b E_C^\alpha \text{ avec } 0,5 < \alpha < 0,8$$

La relation (b) devient alors :

$$\frac{I_{A_i}}{I_{B_j}} = \frac{n_A}{n_B} \times \frac{\sigma_{A_i}}{\sigma_{B_j}} \times \left(\frac{E_{C_A}}{E_{C_B}} \right)^{1+\alpha}$$

Pour les valeurs des sections efficaces dépendant de l'énergie d'excitation et du niveau électronique, on utilise généralement les calculs théoriques de SCOFIELD [2].

c) Appareillage

Le spectromètre est du type (LEYBOLD-HERAEUS LHS 10) dont les principales composantes sont (Figure 4) :

c-1) La source

Nous avons deux sources excitatrices :

- La transition K α 1,2 de l'aluminium dont l'énergie

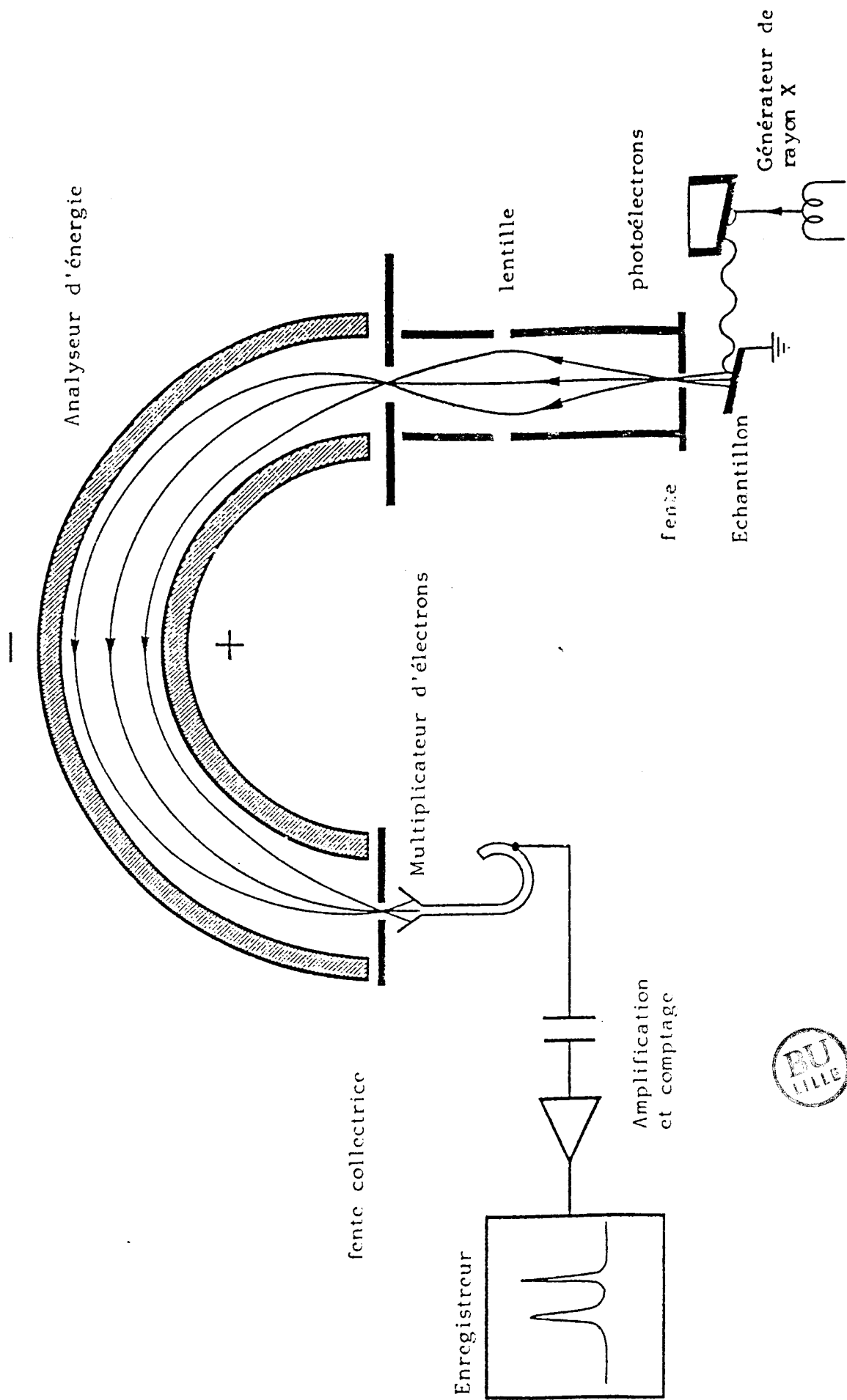


FIG. 4 : SCHEMA D'UN SPECTROMETRE DE PHOTOELECTRONS .



$h\nu = 1486,6$ eV et la largeur à mi-hauteur $\sim 0,8$ eV.

- La transition $K\alpha_{1,2}$ du magnésium dont l'énergie $h\nu = 1253,6$ eV et la largeur à mi-hauteur $\sim 0,7$ eV.

Tous nos spectres sont enregistrés avec la radiation $K\alpha$ de l'aluminium.

La puissance fournie au canon de rayons X est de 260 watts et l'angle d'émission des photoélectrons par rapport à la surface de l'échantillon est de 90° .

c-2) L'analyseur

C'est un analyseur dispersif électrostatique. Il est constitué de deux demi-sphères concentriques entre lesquelles est appliquée une différence de potentiel V . Seuls les électrons possédant une énergie cinétique correspondant à cette tension seront focalisés sur la fente de sortie du spectromètre.

L'analyseur peut fonctionner de deux façons :

- à énergie de traversée de l'analyseur constante (mode $\Delta E = \text{cte}$).

L'énergie des électrons dans l'analyseur, E_0 , reste la même pendant la prise d'un spectre ; la résolution E_0 est donc constante pour toutes les énergies analysées. (ΔE_0 est la largeur à mi-hauteur du faisceau monoénergétique (E_0) à la sortie de l'analyseur).

- à rapport de retard constant (mode $\Delta E/E = \text{cte}$).

L'énergie de traversée des électrons dans l'analyseur, E_0 , varie mais le rapport entre l'énergie des électrons à la sortie de l'échantillon E et l'énergie dans l'analyseur E_0 reste constant ($E_0/E = \text{cte}$). Compte tenu du fait que $E_0 = R.\Delta E_0$, (avec R pouvoir de résolution) on peut exprimer ce mode comme $\Delta E_0/E = \text{cte}$.

On voit donc que, comme E varie, les différentes énergies sont analysées avec différentes résolutions ΔE_0 . Nous avons choisi ce mode pour la prise des spectres.

c-3) système de détection et d'acquisition

La détection du signal se fait par un multiplicateur d'élec-

trons situé à la sortie de l'analyseur. Les signaux sont ensuite amplifiés puis enregistrés. Nous disposons de deux modes d'enregistrement :

- mode analogique : enregistrement sur une table traçante X-Y. On utilise ce mode lorsqu'il s'agit d'espèces d'intensités relativement bonnes et de spectres bien résolus, et aussi pour visualiser rapidement la composition chimique d'un matériau.

- mode numérique : enregistrement avec microprocesseur. On utilise ce second mode quand les signaux doivent être traités numériquement (accumulation, lissage, décomposition...) Chaque zone d'énergie, caractéristique du matériau, est balayée l'une après l'autre et stockée en mémoire et sera ensuite reproduite sur une table traçante en fin d'acquisition.

c-4) Système de pompage

Le vide est assuré par des pompes turbomoléculaires qui n'entraînent que peu de contamination. Il est de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-9} mbar.

c-5) Traitement de l'échantillon

Le spectromètre comprend en plus de la chambre d'analyse :

- une chambre de traitement basse pression (10^{-6} - 10^{-7} mbar)
- une seconde chambre de traitement pouvant aller de la pression atmosphérique jusque 15 bars.

Nous avons utilisé cette dernière pour effectuer les traitements sous atmosphère d'hydrogène.

Cependant, le dispositif réalisé ne permet pas d'atteindre des températures élevées (supérieures à 200° C) sous hydrogène pur. Aussi pour traiter nos échantillons à la température désirée - $T = 300^{\circ}$ C - nous avons dû les placer sous flux d'un mélange hydrogène-azote (10% H_2 + 90% N_2).

Pour réduire les échantillons sous hydrogène pur à 300° C, nous avons utilisé un autre spectromètre qui possède une chambre de préparation permettant d'atteindre de hautes températures sous hydrogène pur. Le spectromètre est un A.E.I. ES 200 B dont les caractéristiques des diffé-

rents éléments importants ont déjà été développées dans les thèses de J. GRIMBLLOT, P. DUFRESNE, S. KASZTELAN [3,4,5].

Les analyses par S.P.X. sont faites in situ après chaque traitement.

c-6) Mise en oeuvre de l'échantillon

Les échantillons étudiés se présentent sous forme de poudre. Pour les déposer sur le porte-échantillon, deux méthodes sont envisageables :

- La première méthode consiste à presser la poudre sur un porte-échantillon en cuivre recouvert d'un métal mou tel que l'indium. Nous avons utilisé cette méthode pour des analyses où l'échantillon n'est pas chauffé.

- Pour traiter les échantillons à haute-température, la poudre est alors pressée sur un porte-échantillon d'acier inoxydable creusé d'une petite cavité.

BIBLIOGRAPHIE DES ANNEXES

- [1] J.H. BEYNON
"mass Spectrometry and its application to organic chemistry", Elsevier
Publishing Company (1960).

- [2] J.H. SCOFIELD
J. Electr. Spectr. and Relat. Phenom., 8, 129 (1976).

- [3] J. GRIMBLOT
Thèse de Doctorat ès Sciences, LILLE (1977).

- [4] P. DUFRESNE
Thèse de Docteur-Ingénieur, LILLE (1981).

- [5] S. KASZTELAN
Thèse de Docteur-Ingénieur, LILLE (1984).

RESUME

- = 0 0 0 0 0 0 0 0 = -

L'objet de ce travail est l'étude de nouveaux composés intermétalliques de type LnNi_5 (LaNi_5 , CFMNi_5 , MmNi_5) oxydés, appelés oxhydrures.

Deux types de composés ont été synthétisés : les hydrures "partiellement oxydés" et "totalement oxydés" obtenus par une oxydation des hydrures métalliques à 20°C et 440°C respectivement.

Nous avons montré, par dosage dynamique à l'isoprène, que ces composés étaient, à l'état réduit, des réservoirs d'hydrogène de grande capacité. La contenance en hydrogène des composés partiellement oxydés est cependant nettement plus faible que celle des oxhydrures totalement oxydés. La capacité du réservoir de l'oxhydrure totalement oxydé à base de mischmétal est comparable à celle des hydrures de départ. Toutefois, le remplissage du réservoir peut être obtenu sous pression atmosphérique d'hydrogène.

L'étude du comportement du réservoir d'hydrogène de l'oxhydrure $\text{MmNi}_5\text{O}_{1,7}\text{H}_{8,0}$ a abouti à la proposition d'un modèle cinétique décrivant l'ensemble des phénomènes qui se produisent lors de l'extraction des espèces H du réservoir.

Les résultats des tests catalytiques ont montré que l'oxhydrure $\text{MmNi}_5\text{O}_{1,7}\text{H}_{8,0}$ est beaucoup plus actif que les hydrures de départ. Il constitue un catalyseur d'hydrogénation puissant, très sélectif dans l'hydrogénation totale et résistant à l'encrassement par les diènes et les aromatiques.

L'analyse par diffraction X a montré que les hydrures "partiellement oxydés" sont constitués d'un coeur d'intermétallique, de structure hexagonale, entouré d'une couche d'oxydes de terres rares amorphes. Les hydrures "totalement oxydés" et réduits sont constitués d'une phase NiO, d'une phase oxyde de terres rares et d'une phase nickel métallique. L'hydrogène est inséré dans les cristallites de nickel à l'état métallique.

L'analyse S.P.X. a montré que le nickel de surface est exclusivement à l'état métallique pour l'oxhydrure à base de lanthane totalement oxydé. Il constitue le site de dissociation de l'hydrogène moléculaire et le site d'hydrogénation. Pour l'oxhydrure à base de mischmétal, les espèces Ni^{2+} et Ni^0 sont présentes à la surface et résultent d'une interaction Ce-Ni-O engendrant de nouveaux sites plus réactifs.

MOTS-CLES :

RESERVOIR D'HYDROGENE
COMPOSES INTERMETALLIQUES
HYDRURES METALLIQUES
OXYDES DE TERRES RARES ET DE NICKEL
HYDROGENATION CATALYTIQUE
SPECTROMETRIE PHOTOELECTRON

