

50376  
1992  
222

64151

50376  
1992  
222

N° d'ordre : 944

**THESE**

présentée à

**L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE**

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR EN SPECTROCHIMIE**

par

**IDOUISSAADEN Ahmed**

**REALISATION D'UN MICROREACTEUR ADAPTABLE AU MICROSCOPE  
ELECTRONIQUE POUR L'ETUDE DES REACTIONS EN ATMOSPHERE CONTROLEE.  
APPLICATION A L'ETUDE CINETIQUE DE L'OXYDATION ET L'HYDROGENATION  
DU GRAPHITE CATALYSEES PAR LE PLATINE.**

Soutenu le 10 Juillet 1992 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :



<b>L.PONSOLLE</b>	<b>Président et directeur de thèse</b>
<b>L.DELFOSSE</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>S.PIETRZYK</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>P.DHAMELINCOURT</b>	<b>Examineur</b>
<b>D.DORIGNAC</b>	<b>Examineur</b>
<b>J.P.JOLY</b>	<b>Examineur</b>
<b>J.PROUVOST</b>	<b>Examineur</b>

**A ma femme**

**A mon père, à ma mère**

**A ma famille, et à ceux qui me sont chers**

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au laboratoire de catalyse homogène et hétérogène (U.R.A.402 C.N.R.S.) à l'Université des Sciences et Technologies de Lille (U.S.T.L.), sous la direction de Monsieur le professeur L.PONSOLLE.

Je tiens à lui exprimer ici ma profonde et respectueuse gratitude de m'avoir accueilli dans son laboratoire, et m'avoir fait l'honneur de présider ce Jury.

C'est avec un grand plaisir que j'adresse mes plus vifs remerciements à monsieur J. PROUVOST professeur Emérite à l'U.S.T.L, qui nous a encouragé, et mis à notre disposition les moyens pour élaborer ce travail. Je lui exprime ma profonde reconnaissance d'avoir examiné ce travail, également de faire partie de ce Jury.

Je suis très honoré de la présence dans ce Jury de Monsieur L. DELFOSSE professeur à l'Université de Haute Alsace à Mulhouse, et lui suis très reconnaissant d'avoir bien voulu accepter de juger ce travail et de siéger à ce Jury.

Je suis très heureux de remercier Monsieur S. PIETRZYK professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille (E.N.S.C.L.), qui a bien voulu accepter de juger ce travail, et l'honneur qu'il nous fait de participer à ce Jury.

Je tiens à remercier Monsieur P. DHAMELINCOURT professeur à l'U.S.T.L., pour ses conseils et son aide pour le couplage Laser-Microscope électronique. Je lui exprime ma profonde reconnaissance d'avoir accepté d'examiner ce travail et de siéger dans ce Jury.

Mes vifs remerciements vont à Monsieur D. DORIGNAC professeur à l'Université Paul Sabatier à Toulouse, qui nous a fait l'honneur d'examiner ce travail et de faire partie du Jury.

Je tiens également à remercier Monsieur J. P. JOLY Maître de conférences à l'E.N.C.I.L à Villeurbanne, pour l'examen de ce travail.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur M. CLEMENT ingénieur mécanicien au Laboratoire de Catalyse Homogène et Hétérogène à l'U.S.T.L., pour ses conseils à la conception de l'appareillage, ainsi que la réalisation technique du microréacteur.

Je remercie Mademoiselle C. BAILLET, ingénieur de recherche au Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion à l'U.S.T.L, qui a mis à ma disposition l'appareillage thermogravimétrique en oxydation.

Mes remerciements vont également à Messieurs J. BILOTTE et C. JOURET du Laboratoire d'Optique Electronique (L.O.E) de Toulouse pour les essais menés en microscopie électronique à haute tension.

Enfin, j'adresse mes remerciements à Madame C. GUELTON, pour les essais thermogravimétriques en hydrogénation, à Monsieur P.VAN DER HEYDEN pour les photos, à tous les chercheurs du laboratoire qui m'ont aidé directement ou indirectement, et aux personnels du laboratoire de Catalyse homogène et Hétérogène de l'U.S.T.L en les assurants de mon amitié, L. GENGEMBRE, A. POLLET, D. CLAEYS, N. BREMART, sans oublier Madame SINLEGER pour le tirage de la thèse.

# TABLE DES MATIERES

	<b>Pages</b>
<b><u>INTRODUCTION</u></b>	8
<b><u>CHAPITRE I</u></b>	
<b><u>METHODOLOGIE EXPERIMENTALES ET PREPARATION DES ECHANTILLONS.</u></b>	
I.1 Structure du graphite	10
I.2 Préparation des échantillons	11
I.3 Analyse des échantillons préparés	12
I.3.1 Microscopie électronique	12
I.3.2 Diffraction des rayons X	18
I.3.3 E.S.C.A.	23
I.4 Techniques utilisées lors des réactions catalytiques	25
I.4.1 Microscopie électronique en atmosphère contrôlée (M.E.A.C.)	25
I.4.2 Traitement en discontinue	27
I.4.3 Thermogravimétrie	30
I.4.3.1 Appareillage pour l'oxydation	30
I.4.3.2 Appareillage pour l'hydrogénation	30
I.4.3.3 Thermogravimétrie vraie	33
Bibliographie	34
<b><u>CHAPITRE II</u></b>	
<b><u>REALISATION TECHNIQUE ET CONDITION DE FONCTIONNEMENT DE LA CHAMBRE A ATMOSPHERE CONTROLEE.</u></b>	
II.1 Introduction	35
II.2 Nécessité des chambres à atmosphère contrôlée	36
II.3 Réalisation technique de la microchambre	40
II.4 Système de commande de déplacement du microfour	46
II.5 Débit gazeux à travers les diaphragmes du microréacteur	49
II.5.1 Détermination du débit	49
II.5.2 Variation du débit en fonction du rapport des pressions	53
II.6 Influence de la pression des gaz sur la température du microréacteur	55
II.7 Diffusion élastique des électrons dans les gaz	57
II.7.1 Définition de la section efficace de diffusion	57

II.7.2	Détermination des sections efficaces dans les gaz	
II.7.2.1	Méthodes expérimentales	60
II.7.2.2	Courbes de transmissions	62
II.7.2.3	Détermination des sections efficaces partielles de diffusion des électrons	67
	Discussion	68
	Conclusion	69
	Bibliographie	71

### CHAPITRE III

#### ETUDE CINÉTIQUE DES REACTIONS D' OXYDATION ET D' HYDROGENATION CATALYSEES PAR LE PLATINE.

III.1	Introduction	73
III.2	Cinétique d'oxydation et d'hydrogénation par thermogravimétrie	86
III.2.1	Etude de l'oxydation	93
III.2.2	Etude de l'hydrogénation	103
III.3	Cinétique d'oxydation et d'hydrogénation suivie par M.E.A.C.	108
III.3.1	Observations et remarques sur l'évolution des images en M.E.A.C.	109
III.3.2	Etude de la gazéification catalytique en M.E.A.C.	110
III.3.3	Etude cinétique de l'oxydation et de l'hydrogénation	122
	Discussion et Conclusion	126
	Bibliographie	130

### CHAPITRE IV

#### EVOLUTION DES CRISTALLITES DE PLATINE SOUS TRAITEMENTS THERMIQUES ET ATMOSPHERIQUES.

IV.1	Introduction	132
IV.2	Traitement thermique des cristallites de platine sous vide	135
IV.2.1	Conditions expérimentales	135
IV.2.2	Observations des cristallites de Pt par microscopie électronique	136
IV.3	Traitement des cristallites de platine en atmosphère	136
IV.3.1	Conditions expérimentales	136
IV.3.2	Observations des cristallites de Pt par microscopie électronique	138

IV.4 Résultats expérimentaux et Discussion	141
Conclusion	149
Bibliographie	150
<b><u>CONCLUSION GENERALE</u></b>	151
<b><u>ANNEXE</u></b>	154
Bibliographie	160

## **INTRODUCTION.**



## Introduction

Parmi les méthodes expérimentales utilisables pour l'étude de réactions chimiques hétérogènes, la microscopie électronique offre des avantages certains, en permettant à la fois une description textuelle et structurale du solide à une échelle inférieure au micron.

Le suivi du comportement d'un solide par microscopie électronique peut être effectué de 2 façons.

Prélèvement de l'échantillon à des temps donnés et étude statistique de la réaction.

Réaction menée "in-situ" dans le microscope électronique et enregistrement direct de l'évolution du système dans son environnement.

Cette deuxième méthode pose de gros problèmes techniques lorsque la réaction fait intervenir des réactifs gazeux, du fait que les électrons doivent se propager dans un appareillage maintenu sous vide .

Cette technique de microscopie électronique en atmosphère contrôlée (M.E.A.C) apporte une aide à la compréhension des mécanismes chimiques hétérogènes. Des recherches ont déjà été effectuées dans ce laboratoire par cette méthode, avec enregistrement cinématographique, soit pour suivre l'évolution d'un catalyseur dans le milieu réactionnel (II.14), soit pour l'étude de réaction de combustion du charbon (II.15).

Dans ce travail, nous avons entrepris l'étude d'une réaction catalytique où l'un des réactifs (graphite) est solide, l'autre (oxygène ou hydrogène) étant gazeux, en présence d'un catalyseur solide divisé, le platine supporté sur le graphite.

La première partie présente le mode de préparation des échantillons, les différentes techniques utilisées pour leurs analyses, et l'appareillage utilisé pour suivre leur transformation chimique.

La deuxième partie est consacrée à la modification apportée à la construction de la microchambre du réacteur, afin d'en augmenter les performances et la souplesse d'utilisation, et à l'adaptation d'un système d'enregistrement vidéo permettant une interprétation poussée des résultats expérimentaux par analyse d'images.

La troisième partie traite la cinétique d'un modèle de réaction de combustion et d'hydrogénation des charbons. Le modèle choisi concerne l'étude cinétique macroscopique et microscopique des réactions d'oxydation et d'hydrogénation du graphite catalysées par le platine. L'observation du solide lors des réactions menées "in-situ" en microscopie électronique a contribué à l'interprétation des résultats obtenus par thermogravimétrie.

La dernière partie traite l'évolution de la texture du catalyseur platine sous traitement thermique et atmosphérique.

En annexe, une étude préliminaire du couplage microscope électronique-laser a été présentée, ce couplage devant permettre d'effectuer le chauffage, la mesure de la température et l'analyse Raman "in-situ" de l'objet observé.

**CHAPITRE I**

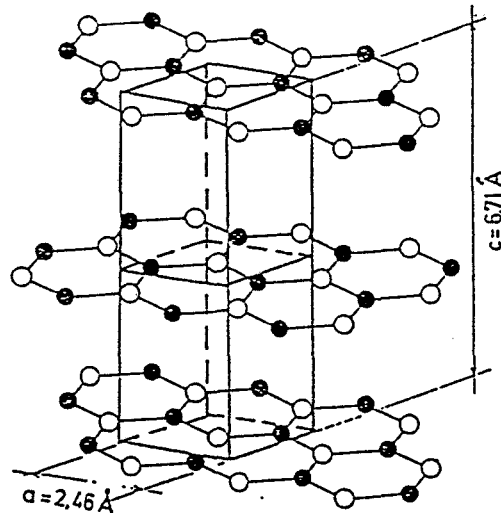
**METHODOLOGIE EXPERIMENTALE  
ET  
PREPARATION DES ECHANTILLONS.**

## CHAPITRE I

### METHODOLOGIE EXPERIMENTALE ET PREPARATION DES ECHANTILLONS

#### I.1 Structure du graphite .

Le graphite est constitué d'atomes de carbone formant une maille cristalline hexagonale. Dans cette structure fig (I.1), l'élément fondamental de l'édifice est une couche atomique plane, de symétrie hexagonale.



maille élémentaire ---

atomes A

atomes B

**FIG (I.1) : Structure cristalline du graphite**

Les couches sont empilées d'une manière ordonnée, de telle manière que la couche placée immédiatement au dessus de sa voisine subit une translation horizontale  $\Delta$  égale en grandeur et direction à la liaison C-C (1,42 Å) (I.1-2). L'ensemble du cristal se déduit par la succession alternée de translation, +  $\Delta$ , -  $\Delta$ , +  $\Delta$  etc... Chaque couche élémentaire

peut-être considérée comme une macromolécule aromatique géante et possède une très forte cohésion. La cohésion entre les couches est très faible, les interactions étant comparables aux forces de Van der Waals. D'après la figure (I.1), il apparaît une distinction entre les atomes de carbone. HERPIN (I.3) fait remarquer que si dans un plan (001) les atomes A et B sont identiques, dans le cristal réel il n'en est plus de même, car tout atome A possède un proche voisin analogue dans les plans immédiatement voisins, alors que pour les atomes B l'atome analogue ne se retrouve que dans les plans seconds voisins. L'entourage des atomes A et B étant différent, les potentiels auxquels sont soumis ces atomes sont différents. D'après BOYLE et coll (I.4) l'énergie d'interaction entre 2 atomes A appartenant à un plan (001) et au plan (002) voisin est de  $15.04 \text{ KJ.mole}^{-1}$ , et d'après Mc CLURE et coll (I.5), l'énergie d'interaction entre 2 atomes B appartenant à 2 plans différents voisins est de  $2.35 \text{ KJ. Mole}^{-1}$ .

## I.2 Préparation des échantillons .

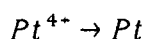
Le graphite utilisé dans nos travaux est un graphite en provenance de Madagascar. La préparation des grains de platine supportés sur le graphite peut-être réalisée par différentes méthodes.

a) Imprégnation du support par une solution ionique du métal, suivie par une réduction de ces ions en grains de métal dont la taille dépend de la température de réduction et les conditions atmosphériques.

b) Formation par évaporation sous vide d'une faible couche de quelques nanomètres de platine sur le support, suivie d'un traitement thermique sous vide ou sous une atmosphère inerte qui permet la coalescence des atomes métalliques. La taille et la dispersion des grains métalliques dépendent de la température et de la nature de l'atmosphère utilisée lors du traitement thermique. Pour la préparation de nos échantillons, nous avons utilisé la première méthode, qui est généralement employée pour la préparation des catalyseurs. Pour que la répartition des grains métalliques soit homogène sur les particules de graphite, le dépôt a été réalisé selon le protocole suivant :

- Imprégnation du graphite par une solution d'acide hexachloroplatinique  $H_2PtCl_6$
- Evaporation de l'eau dans un bain de sable pendant 24 heures à 90°C, et à l'étuve à 110°C pendant 12 heures.
- Le graphite a été mis sous courant d'azote à  $3 l \cdot h^{-1}$  dans un four tubulaire chauffé à température ambiante durant 24 heures pour désherber l'eau et l'oxygène.

Réduction des ions platiniques sous hydrogène à un débit de  $3 l \cdot h^{-1}$  en programmation de température à  $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{mn}^{-1}$  jusqu'à 350 °C, suivie du même traitement à cette dernière température pendant 24 heures.



- Finalement le graphite a été chauffé sous courant d'azote à 150°C durant 24 heures, puis laissé sous la même atmosphère pendant le même temps à température ambiante.

Suivant cette technique, nous avons préparé deux types d'échantillons, avec des taux en masse de platine de 2 et 10.7 %. Par la suite de ce travail, les échantillons supportant 2 et 10,7% de platine seront respectivement notés G2 et G10.

### I.3 Analyse des échantillons préparés.

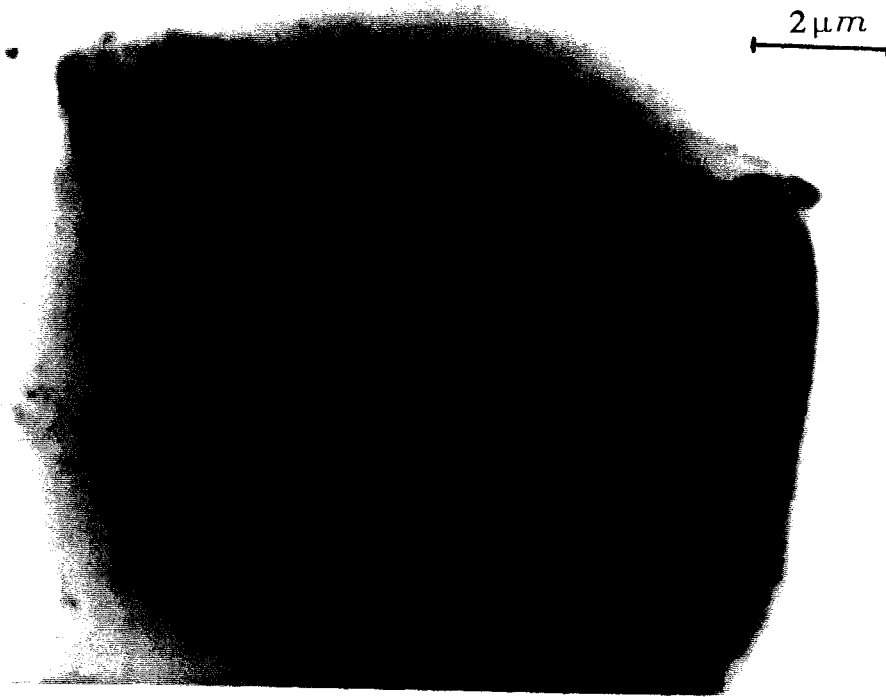
Les techniques d'analyses utilisées pour connaître l'état de nos échantillons sont :

- La microscopie électronique à transmission.
- La diffraction des rayons X.
- E.S.C.A (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)

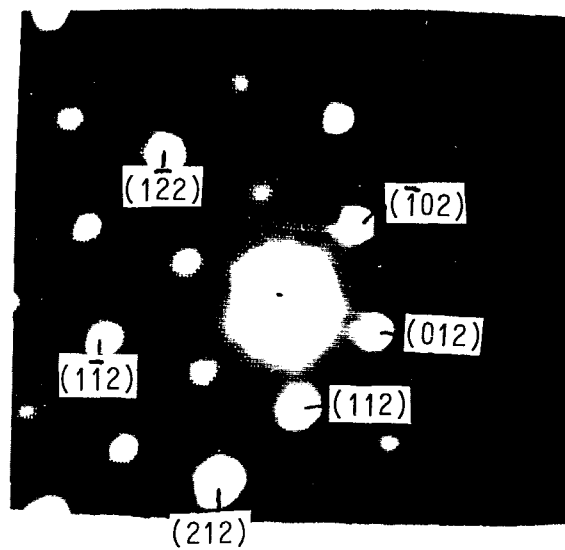
#### I.3.1 Microscopie électronique .

La taille des particules de graphite est comprise entre 2 et  $100 \mu m$ . Les planches P(I.1), P(I.2) et P(I.3) représentent respectivement des particules des échantillons G0, G2 et G10.

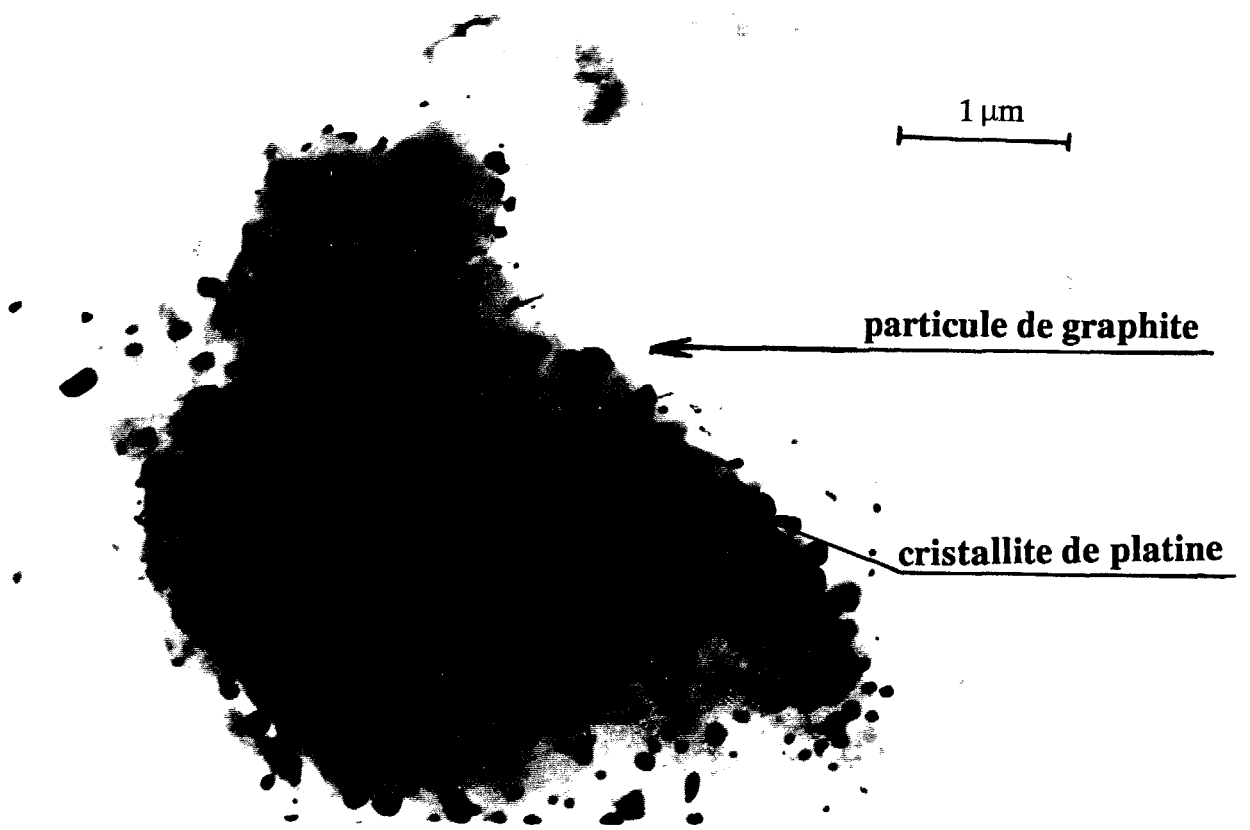
Les grandeurs calculées d'après les examens microscopiques sont :



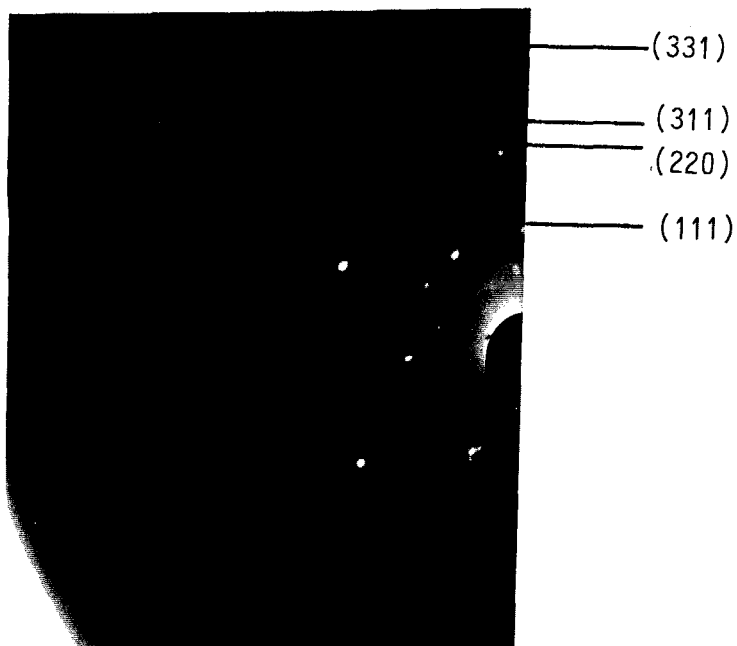
P (I.1a) : Particule de graphite de l'échantillon G0



P (I.1b) microdiffraction

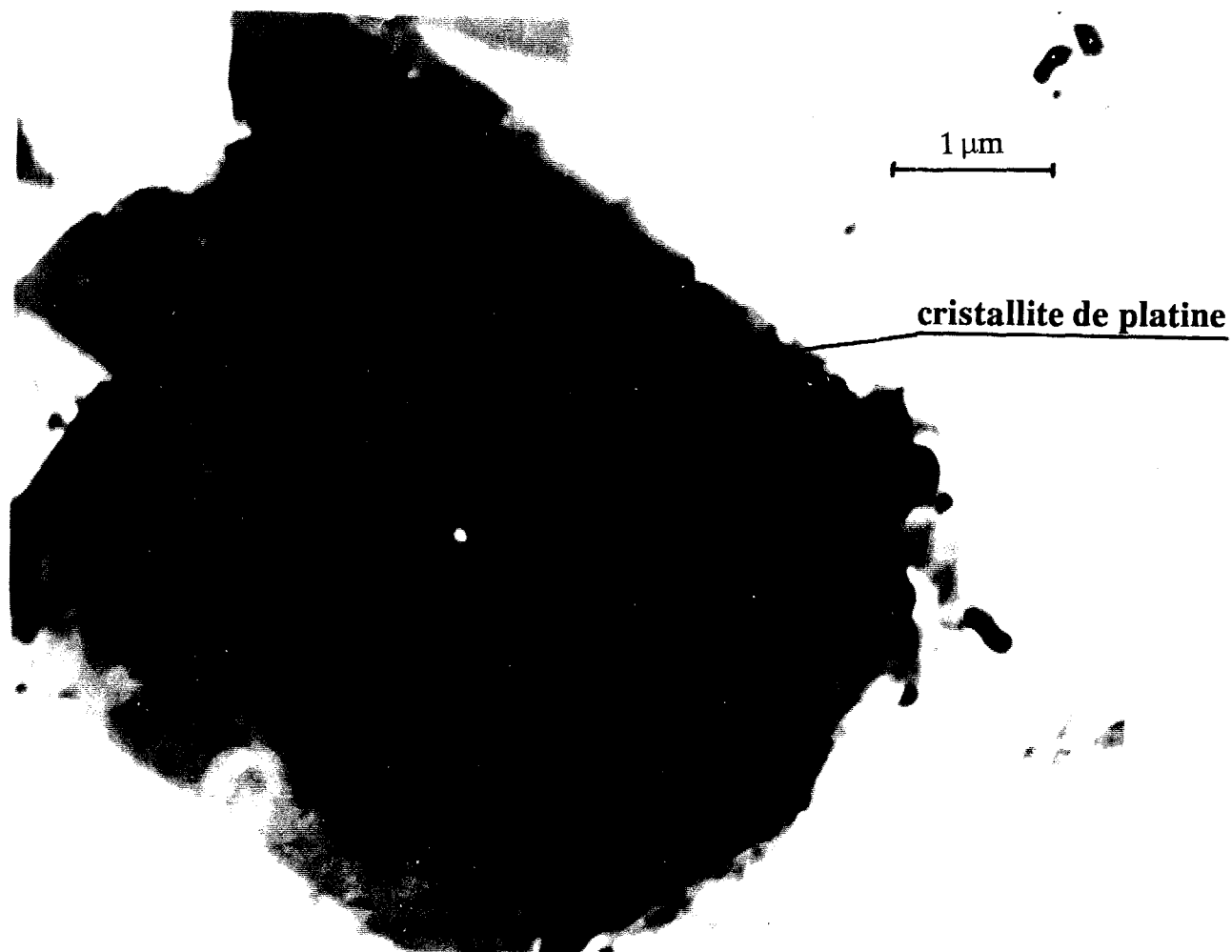


**P (I.2a) : Particule de l'échantillon G2**



**P (I.2b,3b) : microdiffraction**





**P (I.3a) : Particule de l'échantillon G 10.**

- La répartition de taille des cristallites de platine pour un total de 1000 grains (voir fig (I.2)). Cette répartition varie entre 20 et 125 nm pour les échantillons G2 et G10.
- L'aire spécifique calculée des cristallites de platine assimilés à des sphère est de  $3.4 m^2 \cdot g^{-1}$  pour l'échantillon G2 et de  $2.6 m^2 \cdot g^{-1}$  pour l'échantillon G10.

D'autre part nous avons effectué des mesures d'aire spécifique par la méthode B.E.T (adsorption d'azote) pour les échantillons G0, G2 et G10. Nous avons trouvé les résultats suivants :

$$- S_{G0} = 0.7 m^2 \cdot g^{-1}.$$

$$- S_{G2} = 0.8 m^2 \cdot g^{-1}.$$

$$- S_{G10} = 1.0 m^2 \cdot g^{-1}.$$

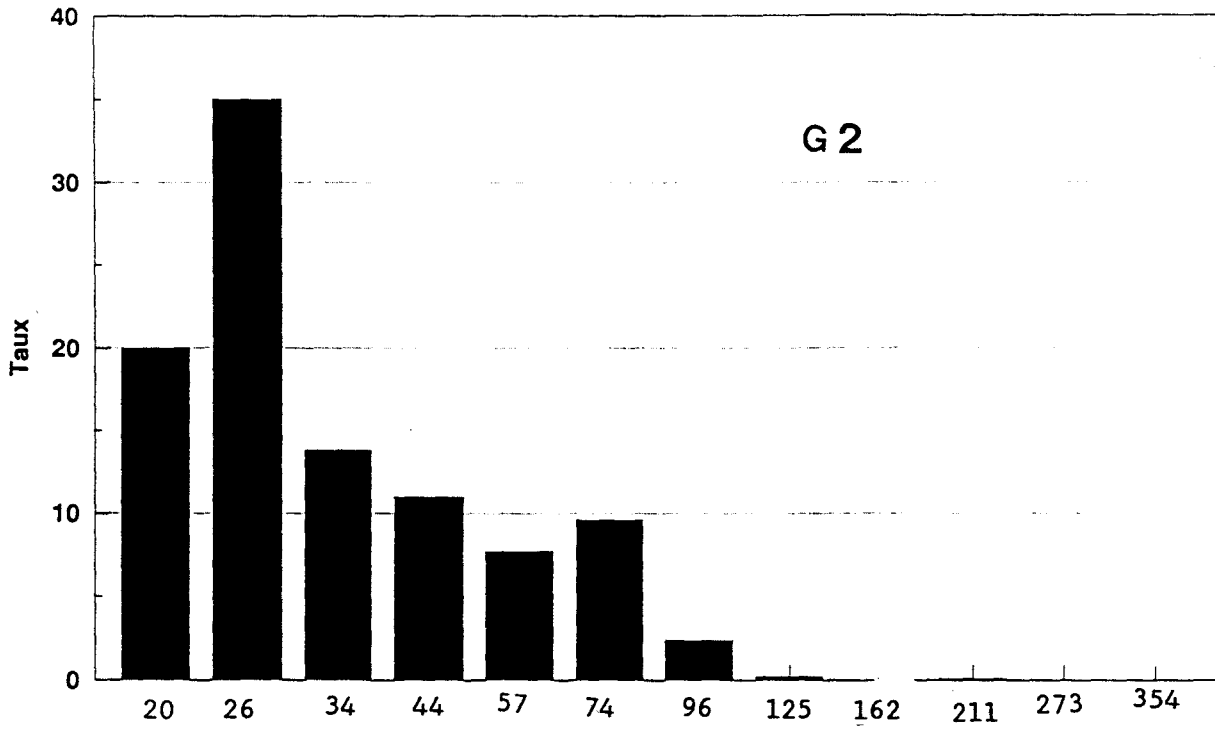
La contribution de l'aire de la surface calculée (par rapport à la masse totale des échantillons G2 et G10), d'après les valeurs notées ci-dessus pour le platine est de :

$$- 0.1 m^2 \cdot g^{-1} \text{ pour le G2.}$$

$$- 0.2 m^2 \cdot g^{-1} \text{ pour le G10.}$$

Les observations de nos échantillons par microscopie électronique à transmission, montrent que le graphite à l'état naturel est formé de cristallites ayant des tailles variables, de l'ordre de 100  $\mu m$ , et présentent une forme comparable à celle de la planche P(1.a), avec des bords droits formant des angles de  $60^\circ$ ;  $90^\circ$  et  $120^\circ$ . On peut également remarquer l'état lamellaire du graphite.

La microdiffraction de la particule de graphite présentée à la planche P(I.1b) montre bien la structure hexagonale et l'orientation des cristallites qui la constituent. Pour le graphite imprégné G2 et G10 voir planches P(I.2a) et P(I.3) les observations faites nous ont montré que les grains de platine ont des tailles variables de (20 à 125 nm) (voir fig (I.2)) et en général leur forme est quasi-sphérique.



$$d = d_i \pm \Delta d_i$$

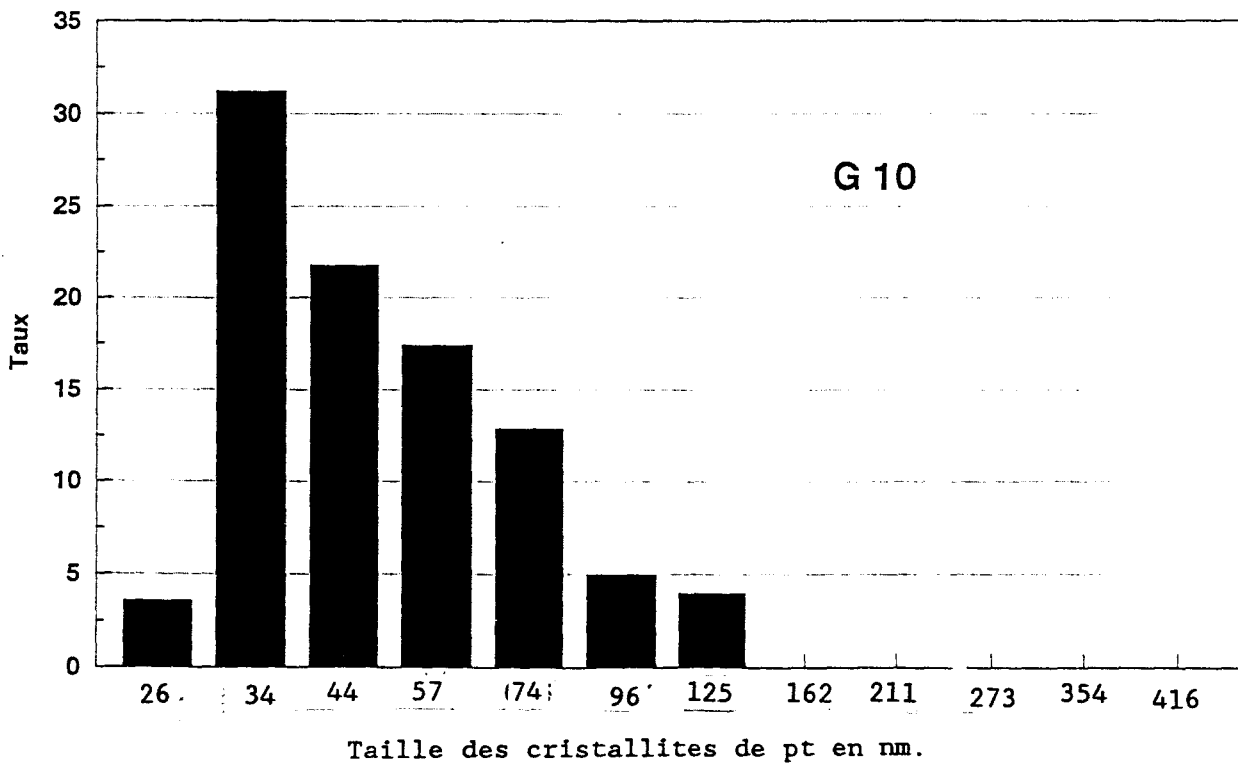


Fig (I.2) : Dispersion des tailles des cristallites de Pt sur graphite

A partir des différentes vues microscopiques, nous avons remarqué que la répartition des grains de platine n'est pas uniforme sur toutes les particules de graphite. La microdiffraction des particules des échantillons G2 et G10 dont un exemple est montré à la fig (I.2b), présente le diagramme de diffraction du graphite, tandis que les anneaux de diffraction correspondants aux cristallites de platine nous renseignent sur leurs orientations.

### **I.3.2 Diffractions des rayons X .**

Pour confirmer l'état cristallographique de nos échantillons en plus de la microdiffraction, nous les avons analysé par diffractométrie X.

Les conditions de fonctionnement sont les suivantes:

- Anticathode de cuivre
- Haute tension de 45 KV
- Intensité du courant de chauffage du filament de 10 mA.
- Sensibilité d'enregistrement des spectres de  $10^3$  (coups/seconde).

Les figures (I.3); (I.4) et (I.5) représentent respectivement les spectres des échantillons G0, G2 et G10.

L'interprétation des spectres expérimentaux à été faite à partir des données A.S.T.M (voir tableaux 1 et 2), reproduits de la référence (I.6).

$I/I_0$	$hkl$	$d_{hkl}$	$\theta_{mes}$
100	111	2.265	19.9
53	200	1.996	23.1
33	220	1.183	40.6
31	311	1.388	33.7
29	422	0.801	74

**Tableau (I.1) : Distances inter-réculaires d'après les Fiches A.S.T.M du Pt**

$I/I_0$	$hkl$	$d_{hkl}$	$\theta_{mes}$
100	0002	3.357	13.2
80	0004	1.678	27.3
50	1011	2.033	22.2
50	1122	1.158	41.7
30	1120	1.232	38.6

**Tableau (II.2) : Distances inter-réculaires d'après les Fiches A.S.T.M du graphite.**

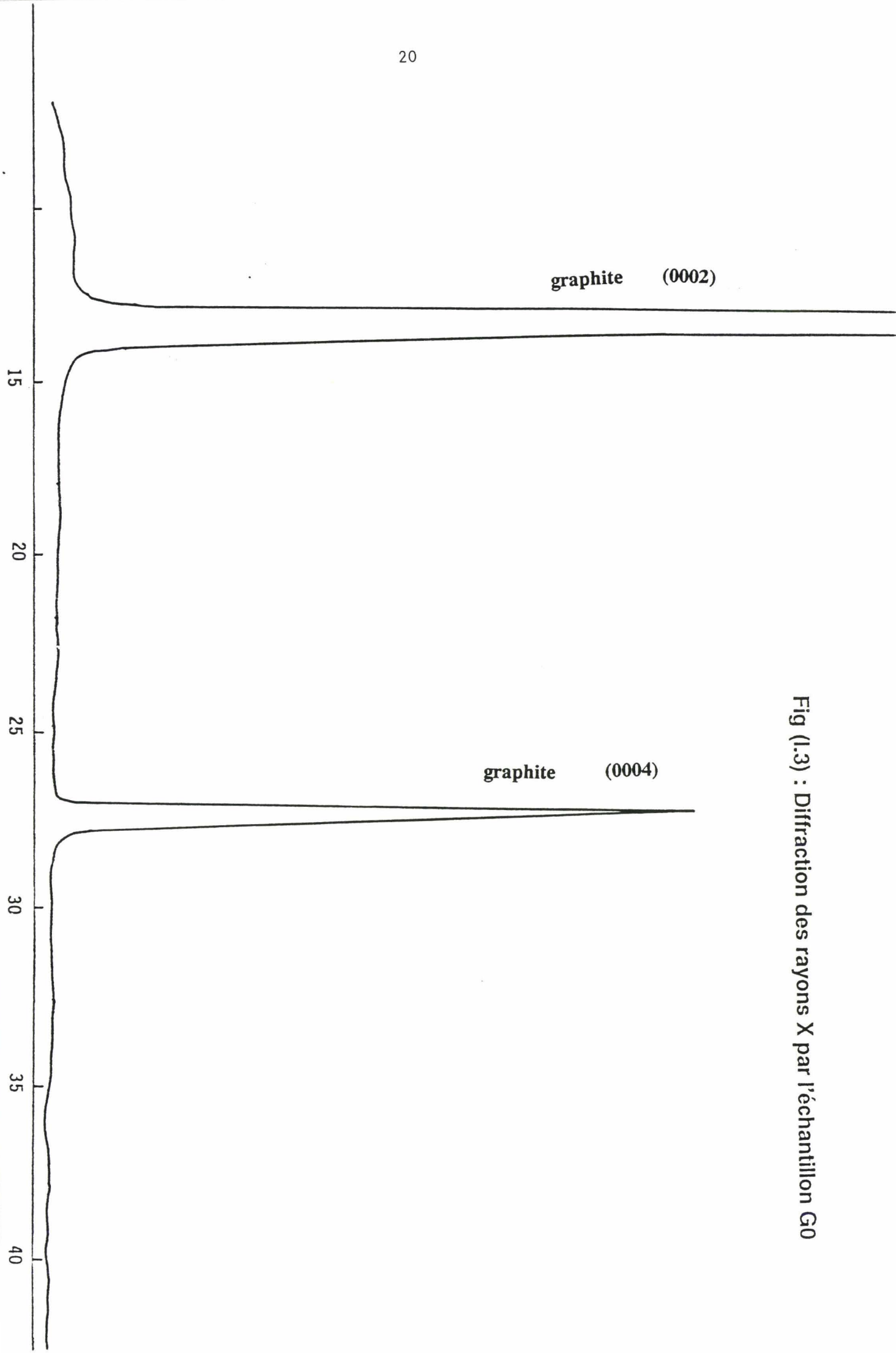


Fig (1.3) : Diffraction des rayons X par l'échantillon G0

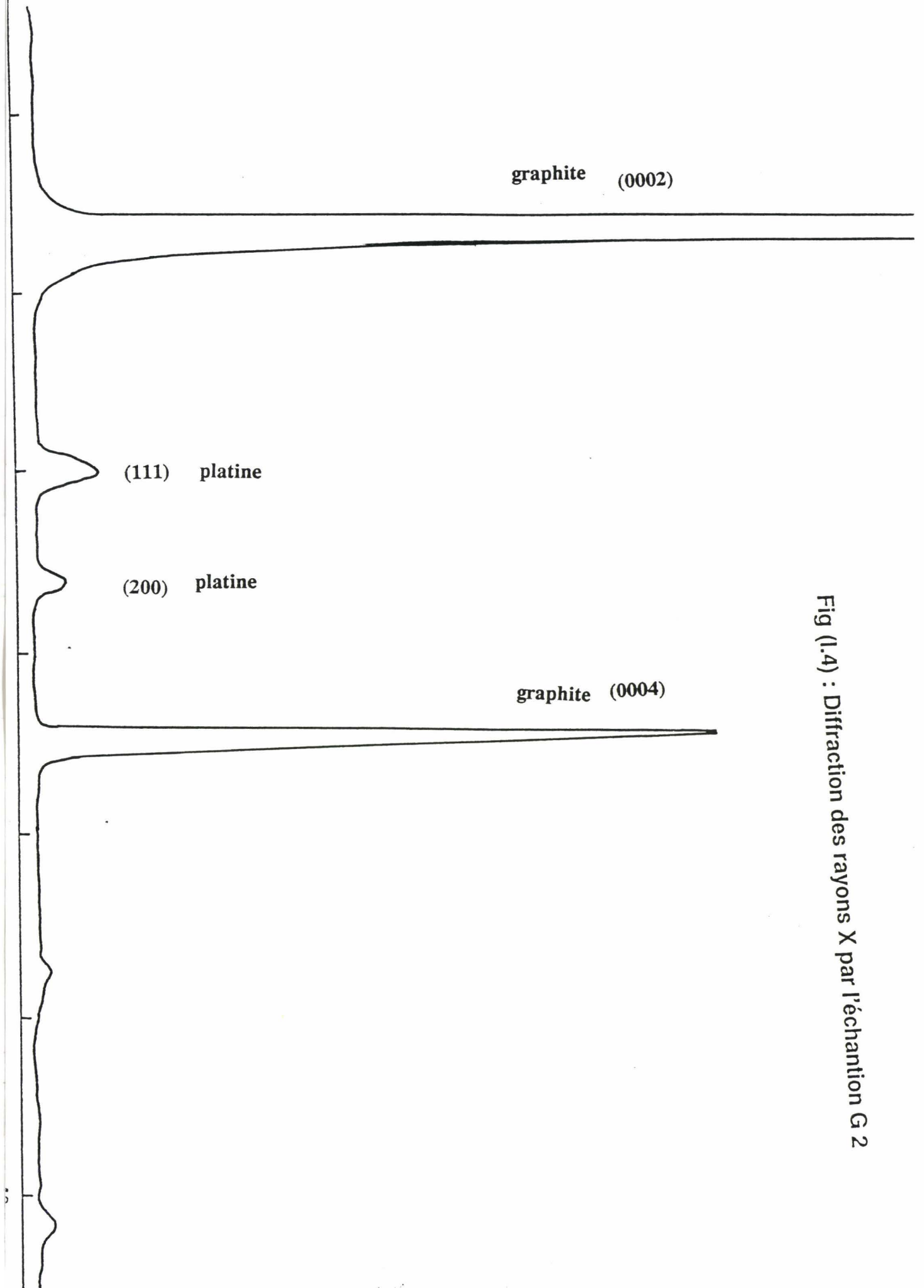


Fig (1.4) : Diffraction des rayons X par l'échantion G 2

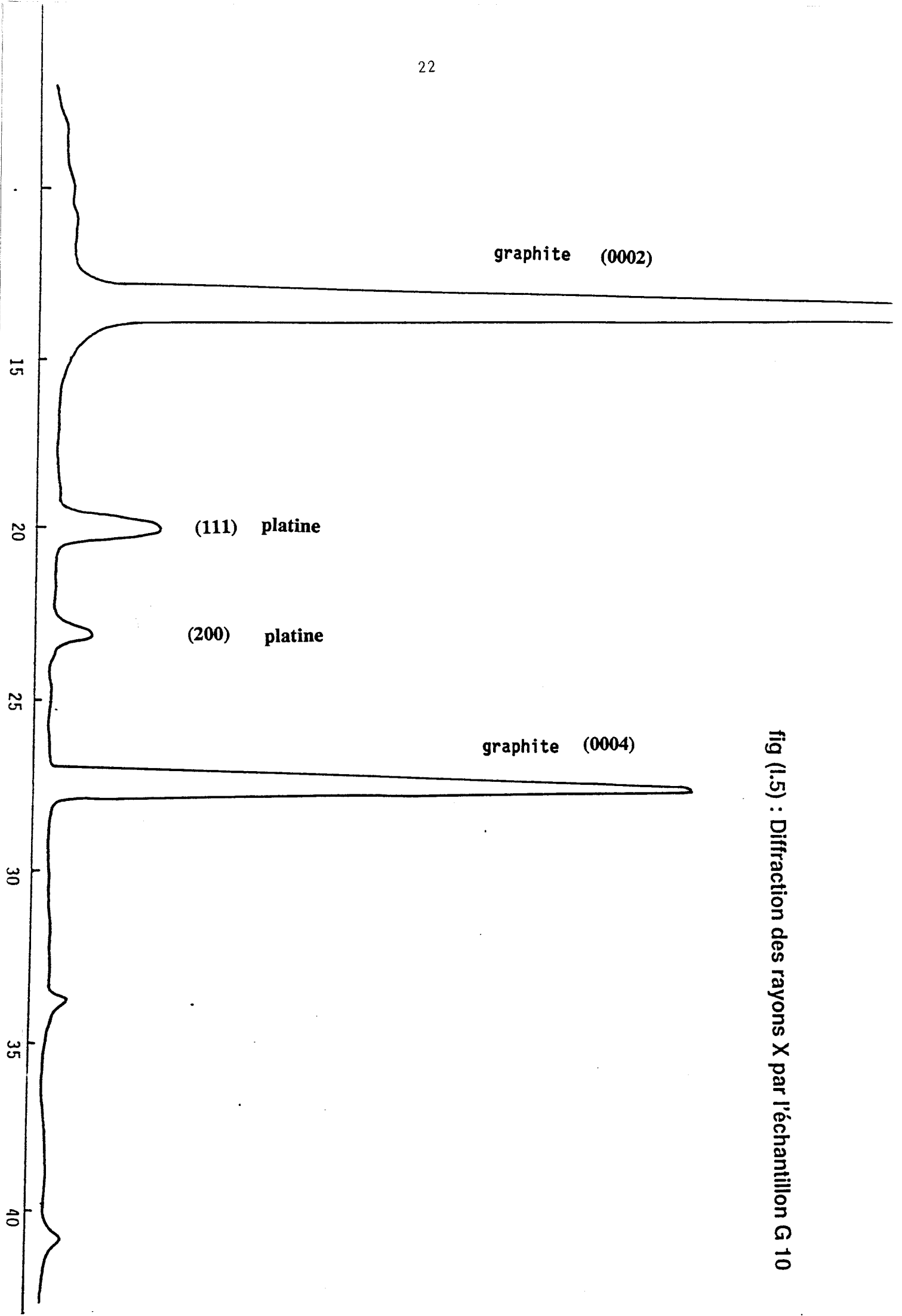


fig (1.5) : Diffraction des rayons X par l'échantillon G 10



Toutes les raies des diagrammes ayant été attribuées au graphite et au platine métallique, les conditions expérimentales utilisées permettent la réduction des ions platiniques en platine métallique.

### **I.3.3 Analyse des échantillons par E.S.C.A (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) .**

#### **Introduction :**

La spectroscopie de photo-électron est une technique permettant d'aborder les problèmes fondamentaux de la catalyse hétérogène :

- a) Nature des espèces chimiques présentes à la surface des catalyseurs.
- b) Concentrations relatives des éléments composant le solide étudié, en particulier sont-elles identiques en surface et dans le volume?
- c) Les degrés d'oxydation, les environnements chimiques (Symétrie et nature du (des) coordina(t)s des différents éléments.

#### **1) Principe de la spectroscopie de photo-électron :**

La spectroscopie de photo-électron repose sur l'effet photo électrique. Quant un rayonnement électromagnétique d'énergie  $h\nu$  frappe un échantillon, il peut entraîner le départ d'un électron avec une énergie cinétique  $E_c$ . Le principe de la conservation de l'énergie permet d'établir une relation simple entre l'énergie cinétique des électrons émis  $E_c$  et leur énergie de liaison  $E_l$ .

$$h \cdot \nu = E_c + E_l$$

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.

## 2) Libre parcours moyen $\lambda$ : (I.7)

Le libre parcours moyen entre deux chocs inélastiques, dépend de l'énergie cinétique du photo-électron émis, les énergies comprises entre 0 et 1500 eV impose des libres parcours  $\lambda$  de l'ordre de quelques angstroms (5 à 30 Å).  $\lambda$  est une fonction universelle de l'énergie cinétique des électrons (I.8). En effet, vers les énergies les plus faibles, l'énergie devient insuffisante pour exciter les principaux processus de diffusion inélastique et  $\lambda$  croît.

L'analyse X.P.S s'effectue sous une pression de l'ordre de  $10^{-6}$  torr, le photo-électron peut exciter des électrons secondaires ou de plasmons. Le spectre de photo-électron contiendra donc un fond continu, qui résulte des processus de collisions inélastiques. Nos expériences ont été effectuées par un appareil (Leybold Heraeus LHS 10) (I.9). La source excitatrice utilisée est la transition  $K_{\alpha 1,2}$  de l'aluminium dont l'énergie  $h\nu = 1486,6$  eV.

## 3) Détermination des énergies de liaison .

Dans le cas des solides conducteurs, l'échantillon est lié électriquement au spectromètre pour qu'il soit au même potentiel. Pour les échantillons isolants ou semi conducteurs, il y a un effet de charge dont il faut tenir compte et dont la reproductibilité est difficilement contrôlable. En effet le processus de photo-projection 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 la masse et l'échantillon. Un deuxième paramètre dont il faut tenir compte également est l'énergie d'extraction de l'électron (c'est l'énergie minimale nécessaire à un électron pour sortir du spectromètre  $\Phi_{sp}$ ).

Notre échantillon est un conducteur électrique, donc le problème d'effet de charge ne se pose pas, en principe. On détermine la fonction de travail  $\Phi_{sp}$  à partir de l'enregistrement d'un spectre étalon de carbone dont l'énergie de liaison des électrons  $C_{1s}$  est de 284,6 eV, on trouve :

$$\Phi_{sp} = 3.75 \text{ eV}$$

L'énergie de liaison des électrons de l'atome platine est donné par:

$$h\nu - E_c - \Phi_{sp} = E_l$$

Les énergies de liaisons des électrons  $f_{7/2}$ , et  $f_{5/2}$  de l'atome de platine sont respectivement 71 et 74,35 eV voir fig (I.6) et fig (I.7).

Les résultats obtenus sont en bon accord avec la littérature pour le platine à l'état métallique (I.10). On peut donc conclure que les ions platiniques ont été totalement réduit à l'état métallique. (l'énergie de liaison des électrons  $f_{7/2}$  des ions  $Pt^{2+}$  varie entre 74.6 à 74.8 eV et pour  $Pt^{+4}$  elle est comprise entre 73.6 à 74 eV.

#### I.4 Techniques utilisées lors des réactions catalytiques.

L'évolution de nos échantillons sous différentes atmosphères et sous traitements thermiques a été suivie en continue par microscopie électronique en atmosphère contrôlée et par thermogravimétrie. D'autres observations ont été faites sur des préparations traitées dans un réacteur à l'extérieur du microscope qu'on va nommer traitement en discontinue.

##### I.4.1 Microscopie électronique en atmosphère contrôlée (M.E.A.C) .

Nous avons réalisé un microréacteur adaptable à un microscope fonctionnant à basse tension dont l'étude est détaillée au chapitre II. Nos observations ont été effectuées à des tensions d'accélération de 100 KV. D'autres réactions similaires ont été effectuées dans un microscope à haute tension du Laboratoire d'Optique Electronique (L.O.E) du C.N.R.S de Toulouse. Nous avons travaillé à une tension de 1,5 MV (I.11). Dans les deux cas l'échantillon est soumis à un courant de gaz réactif dont on contrôle la pression dans le microréacteur, qui peut atteindre 760 torr en haute tension et 300 torr en basse tension.

Pour nos expériences nous avons travaillé à une pression maximale de 60 torr en haute tension et 10 torr en basse tension. La température du four peut atteindre 1300K, et est contrôlée par un thermocouple Pt/Pt-Rh. La différence entre les tensions d'accélération des électrons des deux microscopes est importante. Plus la tension d'accélération augmente, plus la longueur d'onde diminue, plus le parcours moyen des électrons dans la phase gaz et (ou) la phase solide augmente, et le pouvoir de pénétration des électrons

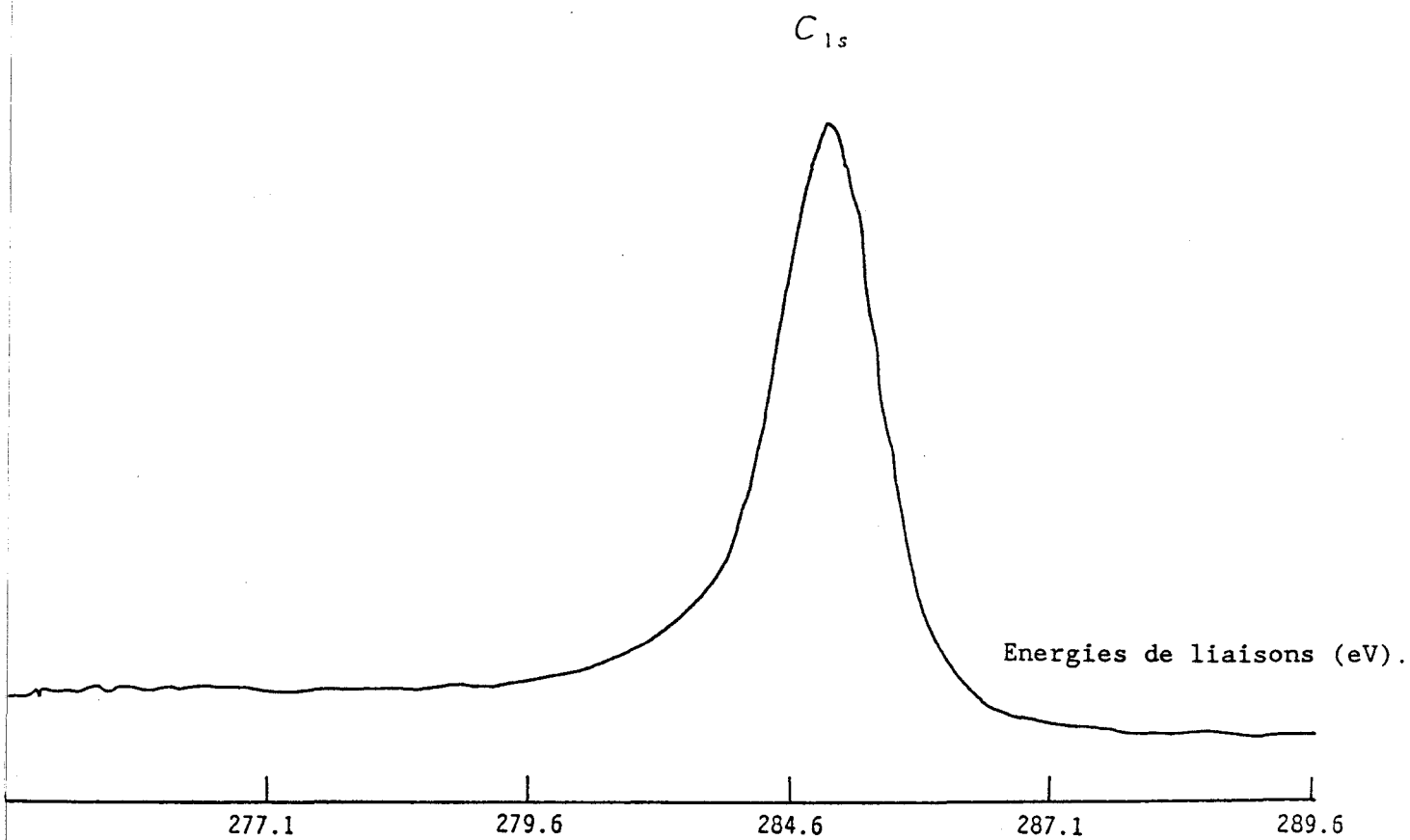


Fig (I.6) : Spectre X.P.S du carbone graphitique.

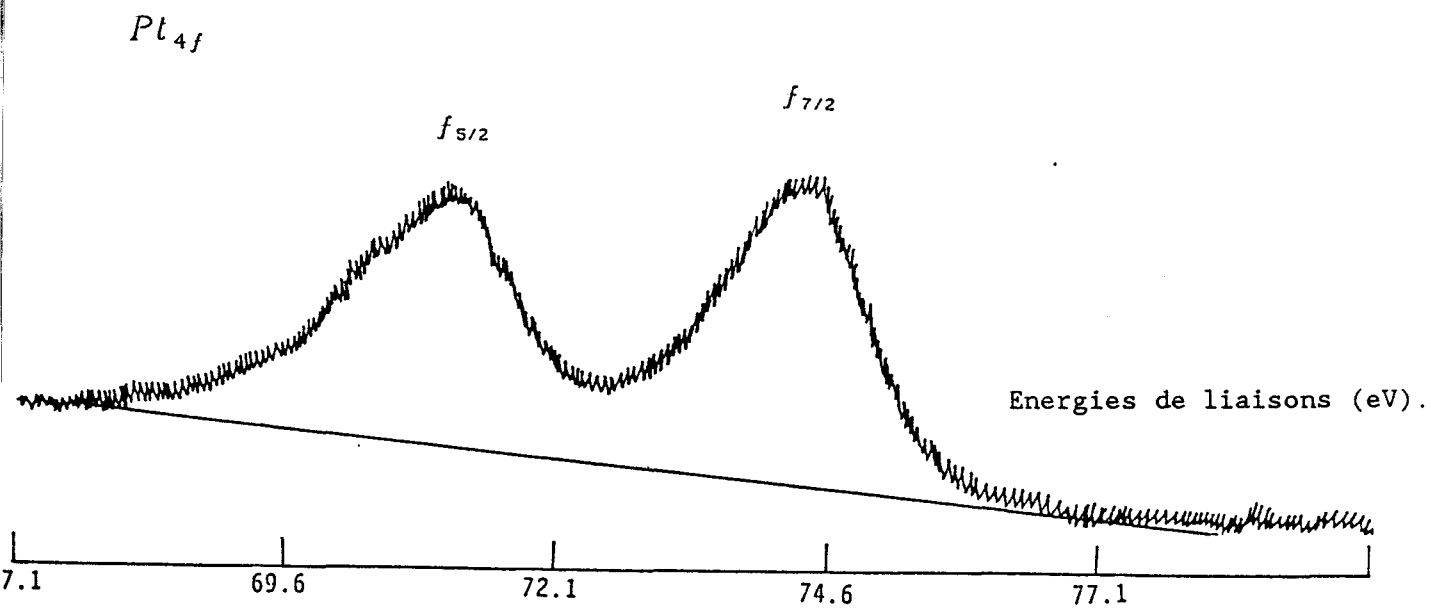


Fig (I.7) : Spectre X.P.S du platine après réduction.

croit (I.12). Les valeurs des longueurs d'ondes du faisceau électronique correspondant aux tensions d'accélération sont données au tableau (I.3) (en tenant compte de la dynamique relativiste des électrons (I.13)).

Tensions d'accélération U	80 KV	100 KV	1 MV	1,5MV
longueurs d'ondes $\lambda$ en Å	$42. 10^{-3}$	$37. 10^{-3}$	$8,7. 10^{-3}$	$6,4. 10^{-3}$

Tableau (I.3)

#### **I.4.2 Traitement en discontinu.**

En plus de l'observation en continue à basse pression, nous avons procédé à des expériences en discontinu : la préparation est observée initialement, traitée thermiquement sous atmosphère à l'extérieur du microscope et observée à intervalles réguliers, après une trempe sous azote. L'échantillon est traité sous courant gazeux à pression partielle d'oxygène ou d'hydrogène de l'ordre de 80 torr (mélangé à l'azote avec une pression totale de 1 atm), à un débit de  $3 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$ , dans un tube en quartz placé à l'intérieur d'un four tubulaire (fig (I.8)). La reprise du traitement se fait après chauffage sous courant d'azote à 470 K pendant 30 minutes.

#### **I.4.3 Préparation des échantillons pour la microscopie électronique.**

Il est bien connu qu'il est possible d'obtenir des films par évaporation et condensation sous vide de certaines substances, celles-ci donnent souvent des films sans structures, suffisamment résistants et qui peuvent être avantageusement utilisés comme films supports. Dans notre cas, ce film support doit résister au chauffage jusqu'à 1270 K, et ne doit pas changer de structure. Notre intérêt s'est porté sur deux substances, la silice et l'alumine (I.12,14).

#### a) Préparations des films de silice.

Les films de silice sont préparés par condensation sous vide sur une lame de chlorure de sodium. Dans un creuset en tantale de profil en forme de V, nous déposons une quantité double de la silice (pour compenser les pertes dues à la projection de l'échantillon sous l'effet thermique), qui, si elle était complètement évaporée, donnerait l'épaisseur du film désiré. L'expérience montre que toute la silice n'est pas évaporée et qu'il est difficile d'en obtenir l'évaporation d'une quantité bien définie, d'autant plus que l'opération doit être conduite aussi rapidement que possible. La lame de chlorure de sodium est placée au dessus du creuset. Après cette opération de dépôt du film, la lame de sel est quadrillée en petits carrés de silice. La lame est immergée avec précaution dans un récipient contenant de l'eau distillée, le film de silice se libère lui-même, et vient flotter à la surface, et est monté sur un support (une grille ou un microfour (fig.(1.9))).

#### b) Préparation des films d'alumine.

C'est par suite de leur bonne résistance mécanique que les films d'alumine sont intéressants. Bien qu'ils ne puissent être préparés par condensation sous vide, leur réalisation ne présente cependant aucune difficulté. Nous évaporons sous vide une couche d'aluminium d'environ  $2 \mu\text{m}$  d'épaisseur sur du collodion supporté par une lame porte objet du microscope optique. Le film métallique est oxydé par voie électrolytique dans une solution de di-hydrogène-phosphate de potassium saturée. La cathode est une électrode en acier inoxydable, la tension de l'électrolyse est proportionnelle à l'épaisseur du film oxydé. Sur la lame de verre, le film métallique est découpé en petits carrés correspondant aux dimensions de la grille, et est immergé dans de l'acétate d'amyle pour dissoudre le film de collodion et libérer les films métalliques qui flottent au dessus de la solution. Ces derniers sont lavés et mis dans une solution de di-chlorure de mercure qui attaque l'aluminium, et laisse libre les films d'alumine qui sont lavés et portés sur des grilles en palladium ou directement sur le microfour (voir fig (1.9)). Les objets à observer sont déposés sur les films supports par pulvérisation d'une suspension (éthanol-particules fines de l'échantillon).

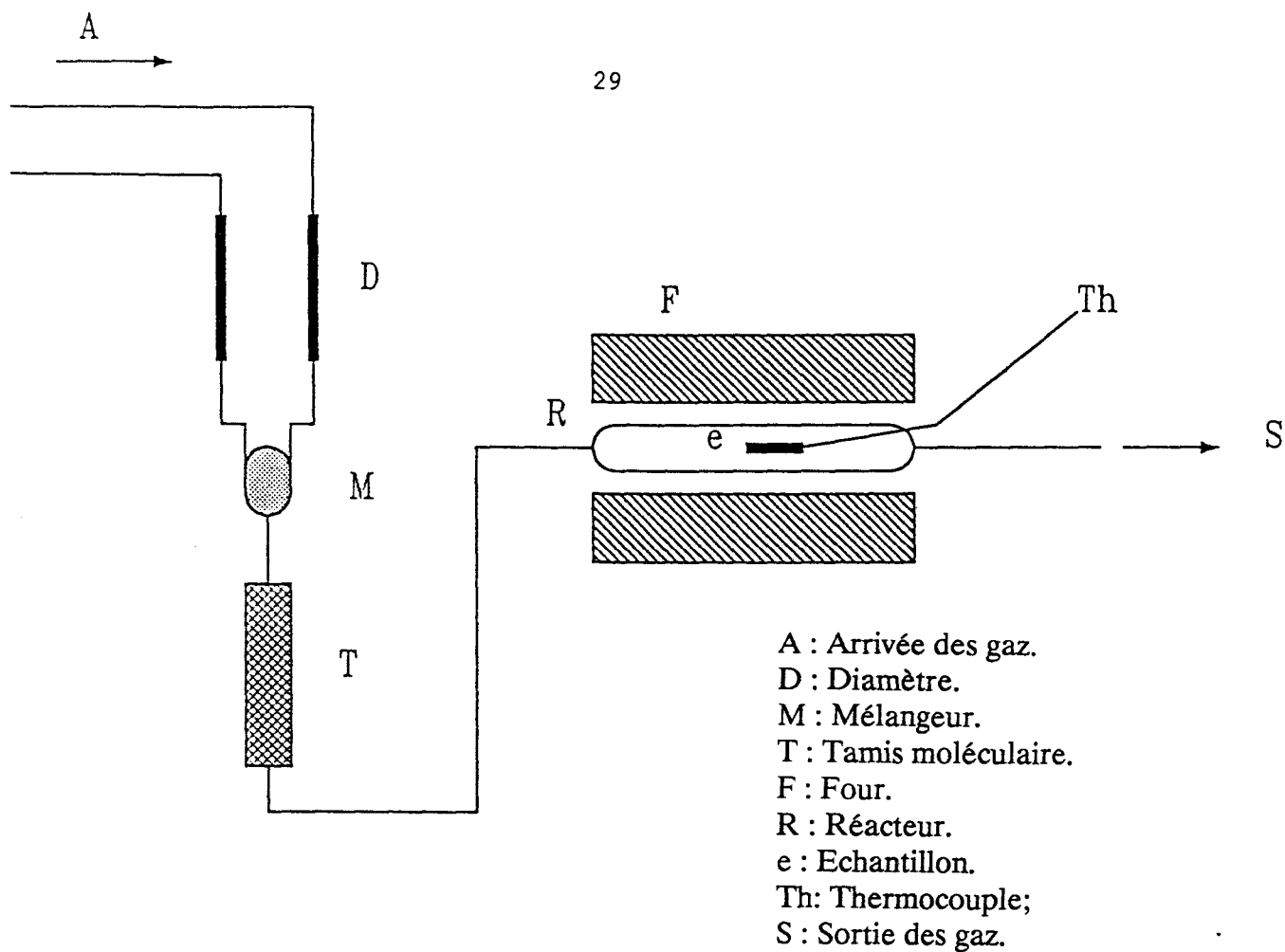


Fig ( I.8 ) : Montage experimental pour les essais en discontinue

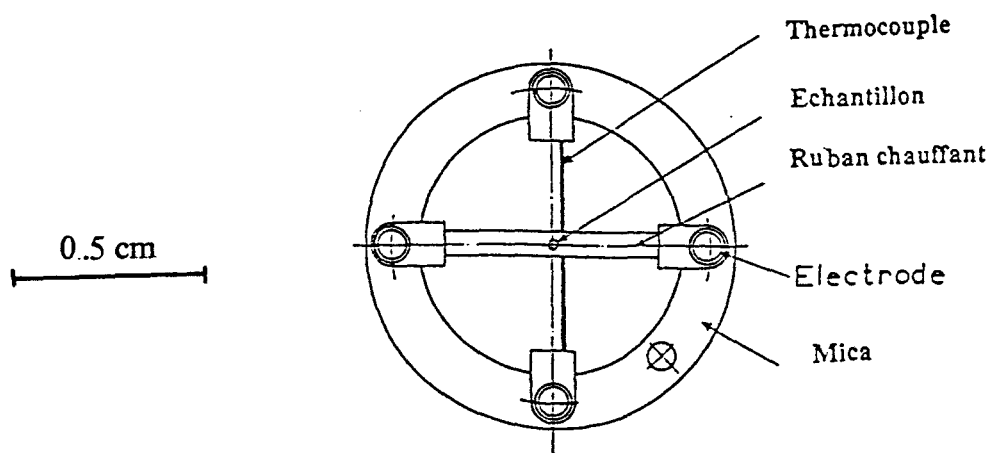


Fig (I.9) : Microfour adaptable au microréacteur.

#### **I.4.4 Thermogravimétrie.**

Nous avons également suivi les réactions d'oxydation et d'hydrogénation de nos échantillons par thermogravimétrie.

La thermogravimétrie vraie est une méthode d'étude qui associe la pesée continue d'une substance participant à une réaction donnée à la variation linéaire de la température. Si la température est maintenue constante, on passe au cas particulier limite de la thermogravimétrie dite thermogravimétrie isotherme.

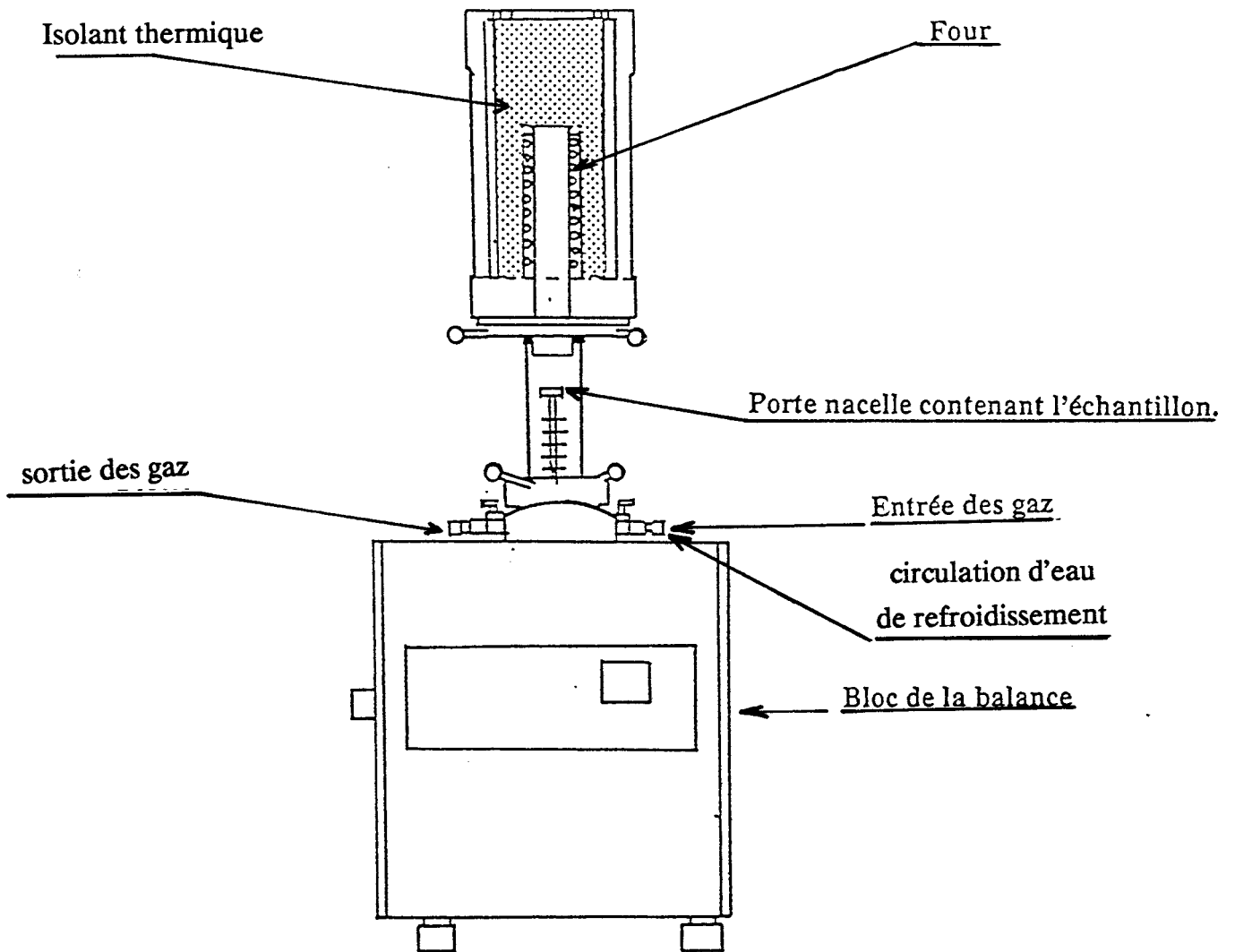
##### **I.4.4.1 Appareillage pour l'oxydation.**

De nombreux types de thermobalances se trouvent sur le marché, elles sont le plus souvent à four vertical, avec le flux gazeux circulant de bas en haut. La particularité de l'analyseur thermogravimétrique (voir fig (I.10a) réside dans la présentation verticale, mais avec une circulation horizontale du flux gazeux, diminuant les interactions entre le gaz et le plateau de la balance. Les courants de convections dûs à l'échauffement du gaz dans le réacteur sont beaucoup moins importants dans ce type d'appareillage; le thermocouple qui mesure la température du four est solidaire au plateau de la balance, il est placé juste en dessous de la nacelle porte échantillon. Un autre avantage de cet ensemble de mesure se trouve dans son analyseur thermique. Il est possible en effet d'obtenir simultanément le signal correspondant à la perte de poids en fonction du temps (courbes T.G), la température de l'échantillon et la dérivée du signal en ( $mg \cdot mn^{-1}$ ) (courbes A.T.D.), qui permet une précision accrue dans la mesure des températures pour des étapes peu marquées sur la courbe T.G.

##### **I.4.4.2 Appareillage pour l'hydrogénation.**

L'analyseur thermogravimétrique utilisé pour les réactions d'hydrogénations est présenté à la figure (I.10b), cet appareillage comprend un fléau à deux plateaux, un plateau contenant la nacelle et l'échantillon, le deuxième plateau contenant uniquement la nacelle qui sert de référence.





**Fig (I.10a) : Schéma de l'appareillage thermogravimétrique.**

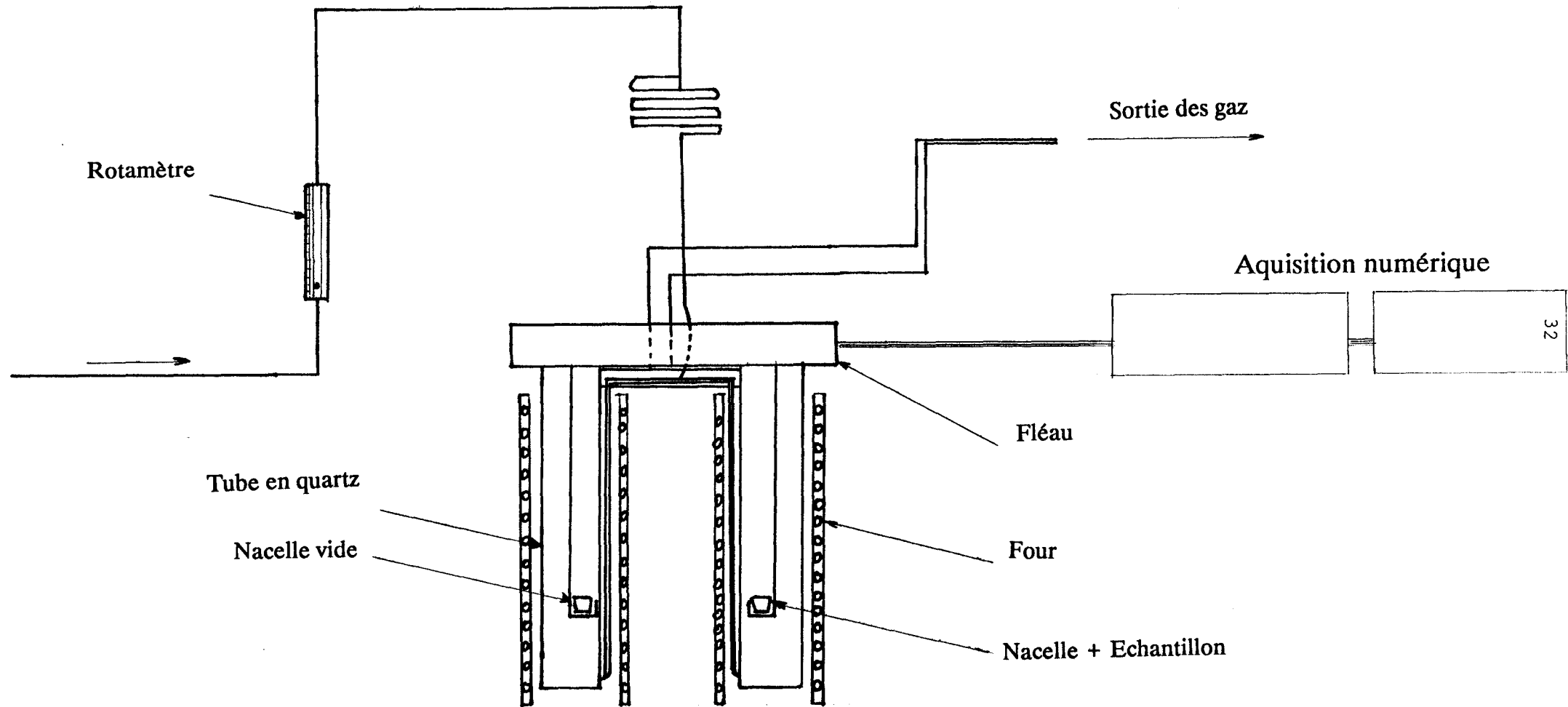


FIG (I.10b) : Schéma de l'appareillage thermogravimétrique utilisé pour l'hydrogénation

L'avantage de ce montage à deux plateaux est d'éliminer les erreurs de la pesée, qui sont dues à la poussée d'Archimède et aux interactions entre le plateau et le gaz, du fait que le flux gazeux circule verticalement du bas vers le haut. Le deuxième avantage réside dans la précision et l'acquisition informatique de la variation de la masse.

#### I.4.4.3 Thermogravimétrie vraie.

##### a) Mode opératoire.

On détermine la masse de l'échantillon qui est placé dans la nacelle de la balance, on fait un balayage sous azote pendant 1 heure, suivi du balayage pendant 30 mn par le gaz réactif à température ambiante.

##### b) Conditions expérimentales.

Plusieurs facteurs sont susceptibles d'influencer la forme des thermogrammes, il est indispensable de choisir les conditions expérimentales les mieux appropriées au type de recherche que nous envisageons, et de les conserver pour obtenir la meilleur reproductibilité possible des phénomènes. Parmi les facteurs les plus importants, nous pouvons citer la composition du gaz utilisé pour le balayage, et son débit, la granulométrie et le poids de l'échantillon, et enfin la vitesse de chauffage (I.17).

Le débit du courant gazeux joue un rôle important dans la mesure où le renouvellement du milieu réactionnel est plus ou moins rapide. En effet, un débit très important peut accélérer les réactions de dégradation (I.15,16). Nous avons adopté un débit de  $3 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$ . En ce qui concerne la masse, nous avons utilisé pour toutes nos expériences 8 mg d'échantillon; l'influence de celle-ci se manifeste par le déplacement sur la courbe de la température finale de décomposition vers les hautes températures, donc de l'augmentation de la durée de réaction. La vitesse de chauffage est l'un des facteurs les plus influents en thermogravimétrie vraie. Cette vitesse peut varier de  $0.5$  à  $100 \text{ K} \cdot \text{mn}^{-1}$ . Nous avons choisi pour nos mesures une montée en température de  $20 \text{ K} \cdot \text{mn}^{-1}$  (condition imposée par le temps de réactions totale menée par la Microscopie Electronique en Atmosphère Contrôlée (M.E.A.C)).

## BIBLIOGRAPHIE (Chapitre I)

- 1 -J. MERING, J. MAIRE, J. Chimie physique et de physico-chimie biologique, (1960), p.803.
- 2 H. LE BAIL, Thèse N° 107, Université de Paris Orsay, (1971), p.135.
- 3 A. HERPIN, Carbon 1, Masson Edition, Paris (1965), p.216.
- 4 W.S. BOYLE, P. NOZIERE, Phys. Rev. 111, (1958), p.782.
- 5 J.W. Mc LURE, Phys. Rev. 119, (1960), p.606.
- 6 Fiches A.S.T.M, Powder Diffraction Data (joint committee on powder diffraction standards) association chip at the national of standards, U.S.A. (1976).
- 7 C. J. POWELL, Surf. Sci. 44, (1974), p.29.
- 8 LINDAU , W.E. SPICER, J. Electr. Spectr. and Relat. Phenom. 3, (1974), p.409.
- 9 R. BECHARA, Thèse N° 688, Université des sciences et Thechnologies de Lille, (1986).
- 10 J. FUGGLE, MARTENSSON. N., J. Electr.Spectr and Relat Phenom. 21, (1980), p.275.
- 11 D. DORIGNAC, Thèse N°810, Université Paul SABATIER de Toulouse, (1978).
- 12 C. MAGNAN, Traité de microscopie électronique 1, Ed Herman, (1961), p.426.
- 13 G. DUPOUY, Elément d'optique électronique, C.A.C (Collections Arnod Colin), (1961). p.13.
- 14 R. DARGENT, Thèse N°1, Université Paul SABATIER de Toulouse, (1957).
- 15 P. VALLET, Thermogravimétrie, Monographie de chimie minérale Gauthiers Villars, (1972), p.47.
- 16 P.K. MITRA, K. RAJA, J, Mines Metals and Fuels 9, (1982), p.462.
- 17 N. EL MAJDOUB, Thèse N° 123, Université des Sciences et Thechnologies de Lille, (1987).

## **CHAPITRE II**

### **REALISATION TECHNIQUE ET CONDITIONS DE FONCTIONNEMENT DE LA CHAMBRE A ATMOSPHERE CONTROLEE.**

## CHAPITRE II

REALISATION TECHNIQUE ET CONDITIONS DE FONCTIONNEMENT  
DE LA CHAMBRE A ATMOSPHERE CONTROLEEII.1 Introduction

La microscopie électronique, à la fois branche nouvelle de la science et technique devenue d'une haute précision et d'une grande complexité, s'est développée depuis soixante ans, avec une foudroyante rapidité. Son champ d'utilisation ne s'est plus limité à la détermination de la structure et la forme d'objets de dimensions infimes, mais également au suivi du comportement d'objets sous différentes contraintes :

- Thermique : transformation de phase polycristalline sous l'influence de la température.
- Mécanique : déformations mécaniques, par des sollicitations variés (déformation uniaxiale, flexion, cisaillement, etc...).
- Chimique : réactions chimiques entre phases solides sous l'effet de la chaleur (formation d'alliage) ou entre solide et gaz.

Les méthodes d'expérimentations in-situ en microscopie électronique nécessitent souvent un effort instrumental considérable, dans la mesure où la gamme d'accessoires fournie par le constructeur ne répond qu'aux besoins les plus élémentaires. C'est en particulier le

cas pour la déformation plastique (II.1) (limité à la traction uniquement). La nécessité d'un environnement gazeux pour les objets biologiques, et pour le suivi des réactions chimiques hétérogènes qui fait l'objet d'une partie de ce travail.

## II.2 Nécessité des chambres à atmosphère contrôlée.

Les objets que l'on veut observer en microscopie électronique classique sont placés à l'intérieur du microscope où règne une pression résiduelle de l'ordre de  $10^{-5}$  torr. Ce vide est entretenu par un système de pompage.

Les réactions chimiques dont les réactifs sont tous deux solides ne posent pas de gros problèmes, mais l'utilisation d'un gaz comme réactif, nécessite une microchambre à atmosphère contrôlée, qui doit :

- Préserver un bon vide dans la colonne du microscope.
- Permettre la réaction chimique entre l'échantillon solide et le gaz.
- Perturber le moins possible le faisceau électronique.

Une application possible de la microchambre à atmosphère contrôlée, est de préserver les objets biologiques qui sont très fragiles sous vide, pour les maintenir dans l'atmosphère nécessaire à leur conservation. Le principe des chambres à atmosphère contrôlée date presque des débuts de la microscopie électronique, généralement pour les deux avantages cités avant. L. MARTON (II.2) (en 1935) suggère de mettre l'échantillon à étudier dans une microchambre, afin de suivre l'évolution d'une attaque chimique de l'objet par un gaz approprié. Dans le montage de VON ARDENNE (II.3) (en 1942), il y a communication entre la réserve de gaz et le corps du microscope électronique lui même; mais la fuite permanente s'effectue à travers des diaphragmes de très petit diamètre, ce qui permet de maintenir un vide suffisant dans le microscope.

I.M ABRAMS et J.w. Mc BAIN (II.4) (en 1944), ont réalisé une microchambre dans laquelle on peut placer un objet dans son atmosphère humide, le faisceau d'électrons passe à travers deux films minces de collodion, qui couvrent deux ouvertures circulaires de 0,1 mm de diamètre. Le progrès des microchambres n'a vu le jour qu'à partir de 1958. A partir de ce moment-là, de nouvelles chambres ont été réalisées. Nous citerons les travaux de

T.ITO et K HIZIYA (II.5), et I.G. STOJANOVA (II.6). Cette dernière a construit et expérimenté avec succès une microchambre pour observer des objets dans un environnement gazeux, elle a pu également, par la microdiffraction, suivre le processus de transformation de l'argent en sulfure d'argent sous l'action du sulfure d'hydrogène. Elle a étendu ses recherches à l'observation de micro-organismes vivants à des pressions de 500 à 700 torr, avec couverture des diaphragmes par différents films qui isolent le vide de la colonne du microscope de l'atmosphère qui règne dans la microchambre. Les tensions d'accélération des électrons sont de 45 et 80 KV (II.7). En biologie également, HEIDE (II.8) a réalisé une microchambre pour observer des préparations biologiques. Cette chambre peut fonctionner avec ou sans couverture des diaphragmes par des films de très faible épaisseur. Il a également étudié la contamination des objets sous différentes pressions de gaz; et les conditions d'illumination par le faisceau électronique, pour minimiser les dégâts des radiations .

G.DUPOUY et coll (II.9) (en 1962) ont réalisé une microchambre (voir fig(II.1)) dont l'objet est pris en "sandwich" entre 2 films supports en carbone de 400 Å d'épaisseur. Ces derniers sont placés sur des diaphragmes en platine de 70 µm pour pouvoir résister à la pression atmosphérique. Ces films étant aisément traversés par le faisceau électronique, par ce procédé, ils ont pu suivre l'évolution des images de contamination des cristaux d'oxyde de magnésium sous vide, et sous atmosphère d'air à une tension d'accélération des électrons de 100 KV.

NAGATA.F et coll (II.10) ont réalisé une microchambre pour observer des micro-organismes vivants en microscopie électronique. L'objet est pris entre 2 films supports montés sur grilles à 30 µm de maille.

Plusieurs auteurs ont étudié par microdiffraction et microscopie électronique; l'évolution des objets sous traitement thermique sous vide, et sous atmosphères. L'une des premières microchambre à atmosphère contrôlée travaillant à haute température a été utilisée par plusieurs laboratoires de microscopie électronique dont le notre, fût réalisée par HASHIMOTO.H et coll (II.11) (en 1966). Cette microchambre convient à l'étude des réactions chimiques entre phases gaz-solide ou entre solide-solide dans un environnement



P1 et P2 sont les boîtiers, R1 et R2 les joints d'étanchéité, O1 et O2 les fenêtres, T l'admission des gaz.

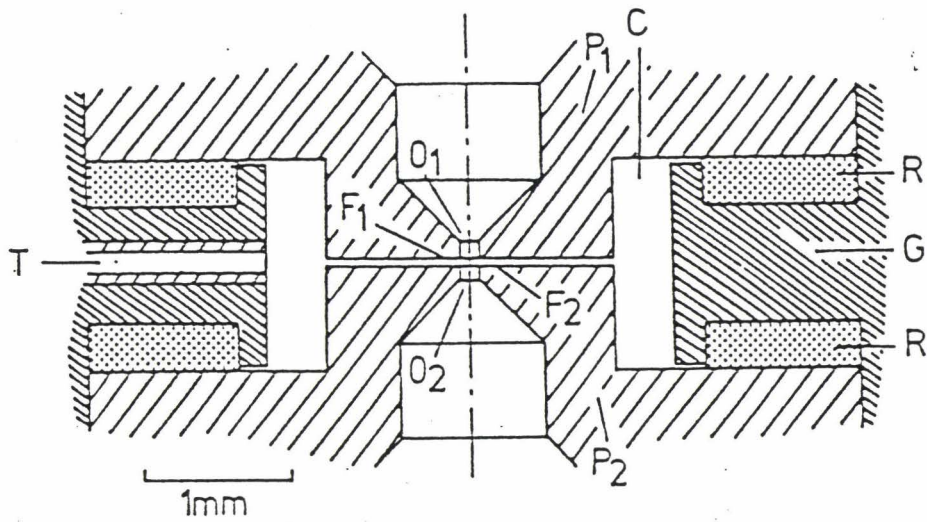


Fig (II.1) : Chambre à atmosphère contrôlée fermée.

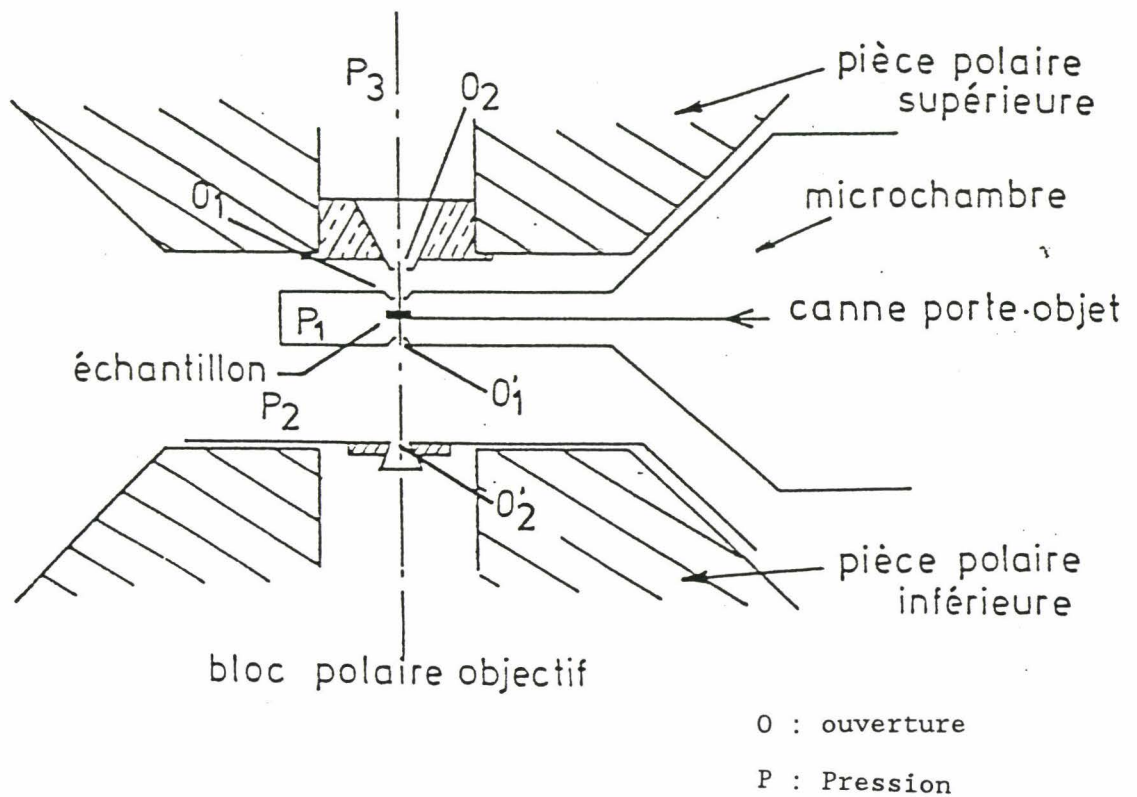


Fig (II.2) : Chambre à atmosphère contrôlée montée dans un microscope électronique de 3 MV

gazeux, domaine où la catalyse hétérogène occupe une place importante. Ce micro-réacteur, pouvant atteindre une température de 1300 K sous une pression de 300 torr, est adaptable au microscope électronique JEM 7 et JEM 7A de JEOL.

D'après ce qui précède on peut distinguer:

#### A) Les microchambres à trous:

L'échantillon est placé dans un boîtier entre deux diaphragmes, sur lesquels sont placés des parois transparentes aux électrons (mica, carbone, collodion...). Ces microchambres présentent certains inconvénients: on observe une augmentation de l'aberration chromatique due aux fenêtres (ce qui entraîne une limitation sur la résolution). Le changement de l'échantillon est souvent long et laborieux. Pour remédier au premier problème, il faut diminuer l'épaisseur des parois transparentes qui deviennent mécaniquement plus fragiles. Pour obtenir une plus grande rigidité, on réduit les autres dimensions de la paroi, mais, dans ce cas, la plage observable est plus restreinte.

#### B) Chambres à pompage différentiel:

Dans ce type de microchambre, aucune paroi n'obture le canal par où passent les électrons. L'objet est placé dans un boîtier muni de deux ouvertures. On peut distinguer 2 types de microchambre de ce genre, qui sont déjà en fonctionnement.

a) Une microchambre travaillant à haute tension de 1MV à 3MV, qui a été conçue par LACAZE (II.12), au Laboratoire d'Optique Electronique (L.O.E) de Toulouse, dont le schéma est présenté à la fig (II.2). La pression  $P_1$  peut varier de quelques torr à 760 torr, compte tenu des dimensions des diaphragmes  $O_1$  et  $O'_1$  de 100  $\mu\text{m}$  de diamètre. Le gaz s'échappe vers le vide du microscope avec un débit très faible, pour éviter une augmentation de la pression même réduite de  $P_3$  dans l'ensemble de la colonne, le boîtier porte objet est placé dans l'entrefer de la pièce polaire, munie de deux autres diaphragmes  $O_2$  et  $O'_2$  de 200  $\mu\text{m}$  de diamètre. Cette microchambre peut atteindre des températures de 1300 K. Le grand avantage de cette microchambre est la mobilité de l'échantillon par rapport aux diaphragmes.

b) La microchambre réalisée par HASHIMOTO (II.11) dont le schéma de principe est présenté à la fig (II.3). Les deux ouvertures  $O_1$  et  $O_1'$  peuvent avoir des diamètres de 50, 70 et 100  $\mu\text{m}$ . L'inconvénient majeur est de ne pas pouvoir déplacer la préparation, ce qui réduit le champ d'observation au diamètre des diaphragmes. Nous avons remédié à ce problème de déplacement de l'échantillon et amélioré le système de chauffage par la conception d'un nouveau microréacteur dont l'étude sera détaillée par la suite.

### II.3 Réalisation technique de la microchambre.

Des travaux ont été menés sur le microréacteur conçu par HASHIMOTO pendant plusieurs années (II,13-16), mais certains problèmes ont été rencontrés lors des manipulations:

a) Le centrage des 2 diaphragmes  $O_1$  et  $O_1'$  qui est laborieux, consiste à aligner les deux trous sous microscope optique, par rotation d'un diaphragme légèrement excentré, qui ne coïncide pas toujours avec l'axe du microscope électronique.

b) Les liaisons électriques qui se font par simple contact entre les broches des conducteurs du microréacteur et du support (fig (II.4)). Au cours des manipulations, les conducteurs peuvent s'échauffer et se déplacer provoquant l'interruption du courant électrique.

c) L'ensemble du four est solidaire du mouvement de déplacement de l'objet, ce qui a pour conséquence une réduction notable de la plage observable, limitée au diamètre des diaphragmes qui font 70  $\mu\text{m}$ . Lorsque l'alignement des diaphragmes est parfait, un léger déplacement thermique du ruban chauffant (voir fig I.9) entraîne la zone étudiée hors du champ d'observation. C'est surtout ce dernier point qui représente l'inconvénient majeur de ce dispositif.

Nous avons réalisé un microréacteur pour remédier aux inconvénients cités précédemment et nous avons cherché à :

a') aligner les deux diaphragmes, par combinaison de deux déplacements orthogonaux dans un plan perpendiculaire au faisceau électronique.

b') remplacer les contacts électriques dans le microscope.

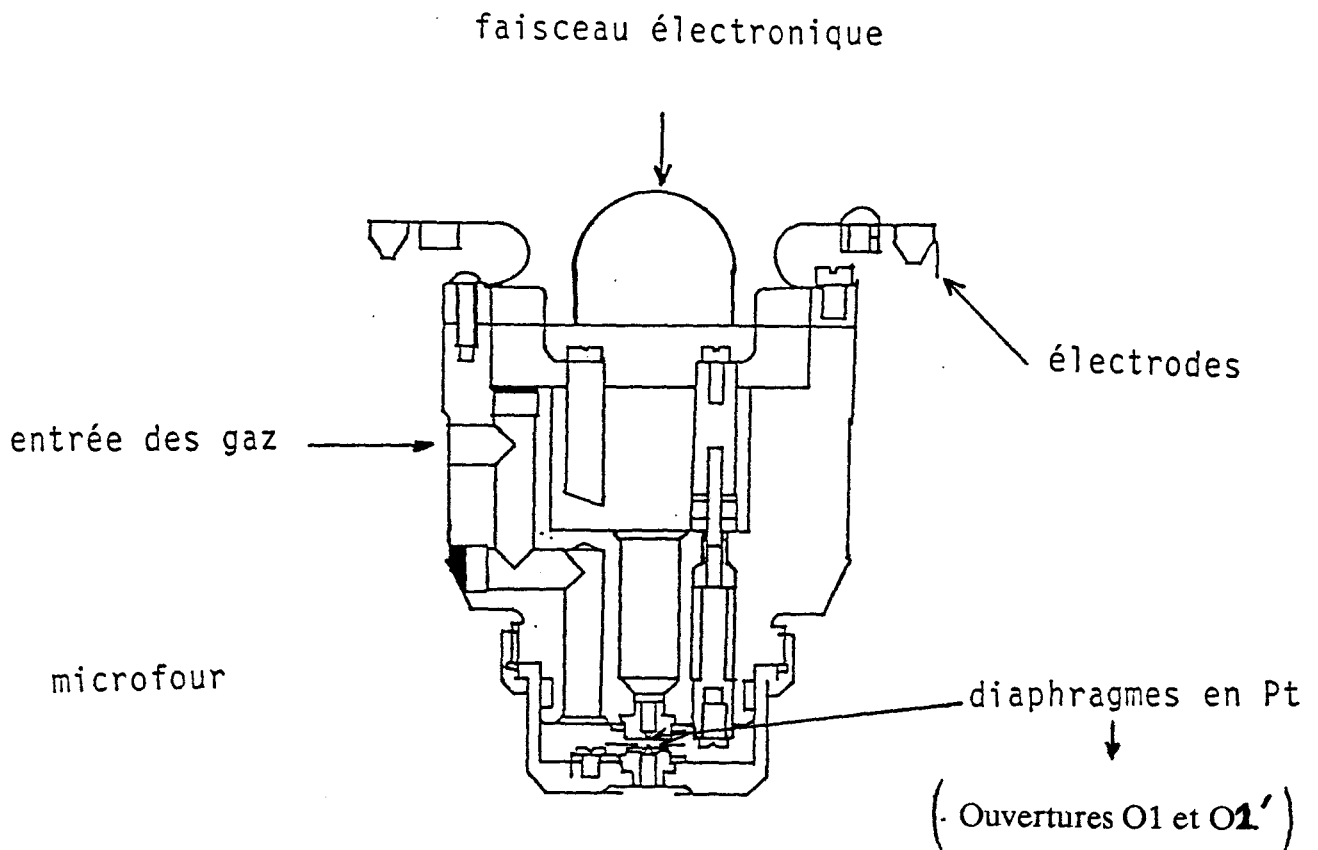


Fig (II.3) : Microréacteur standard de HASHIMOTO.

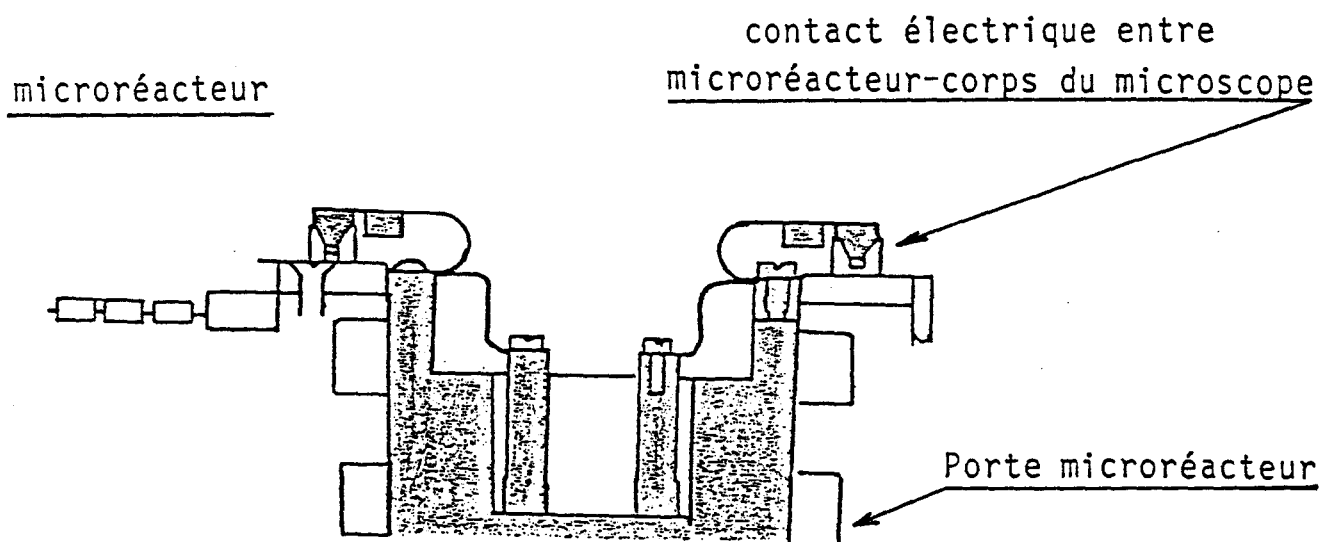


Fig (II.4) : Système de liaisons électriques entre microscope et microréacteur de HASHIMOTO.

c') différencier le déplacement du microréacteur réalisé par les commandes classiques, et le déplacement de la préparation assuré par une commande accessoire.

A) Les différents organes constituant le nouveau microréacteur.

Le nouveau microréacteur peut-être divisé en 4 parties A,B,C et D (fig (II.5)).

PARTIE A :

Cette partie du microréacteur est usinée en acier inoxydable et comprend:

Un trou central qui permet le passage du faisceau électronique. Quatre électrodes en cuivre pour assurer une bonne conductibilité du courant électrique (deux électrodes diamétralement opposées servant à alimenter le microfour (partie C), les deux autres servant à mesurer la température du microfour). Les quatre électrodes sont isolées électriquement du reste du microréacteur par une gaine thermorétractable. Cette gaine assure également l'étanchéité entre le microréacteur et la colonne du microscope.

PARTIE B :

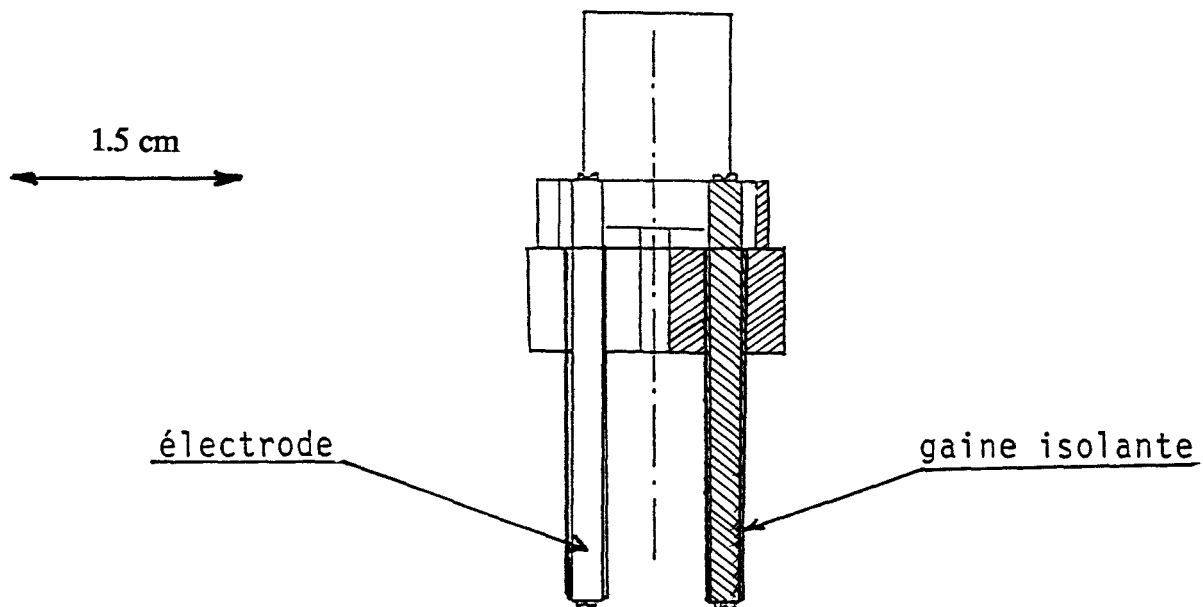
Cette partie est fabriquée en acier inoxydable et respecte la géométrie externe de l'ancien microréacteur, l'introduction du gaz dans la chambre de réaction reste inchangée; un diaphragme en molybdène a été fixé au centre de la pièce pour assurer l'isolation atmosphérique et le passage du faisceau électronique. Quatre trous ont été usinés sur cette pièce permettant le passage des conducteurs vers la chambre de réaction.

PARTIE C :

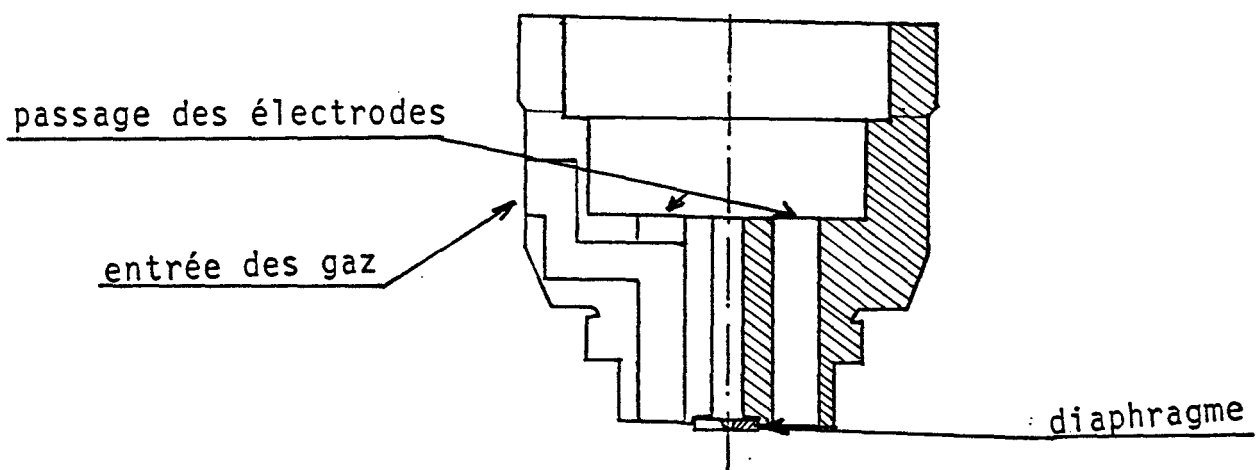
Elle est constituée d'un microfour, voir détail à la fig(I.9) qui sera porté par les conducteurs de la partie A.

PARTIE D :

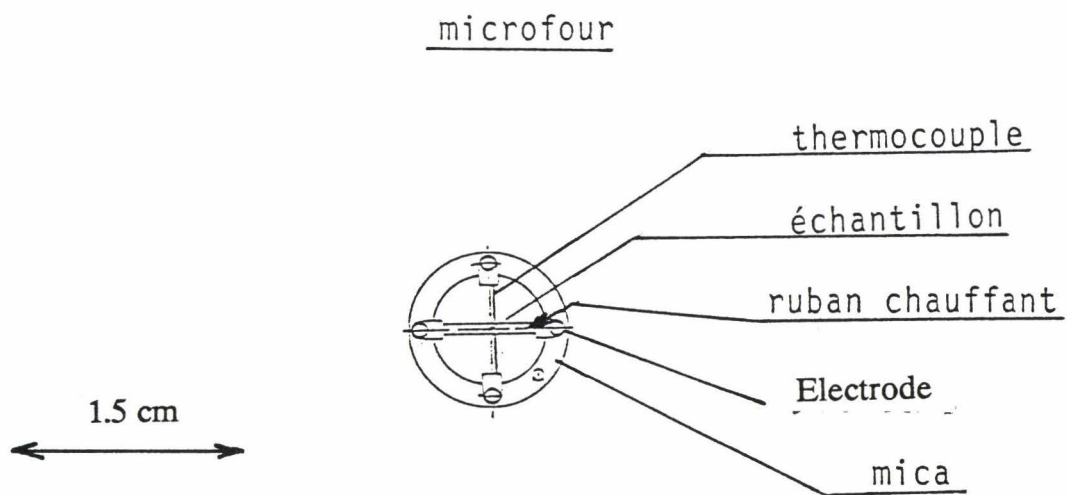
C'est un couvercle qui s'adapte sur la pièce B, muni d'un diaphragme centrable permettant le passage du faisceau électronique.



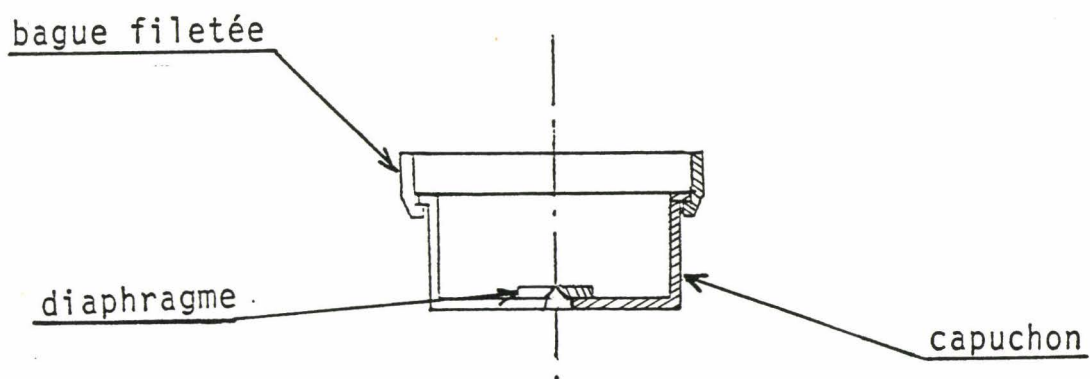
PARTIE A



PARTIE B



PARTIE C



PARTIE D

Fig (II.5) : Détail des différents organes composant le micro-réacteur à atmosphère contrôlée adaptable au microscope JEM.7

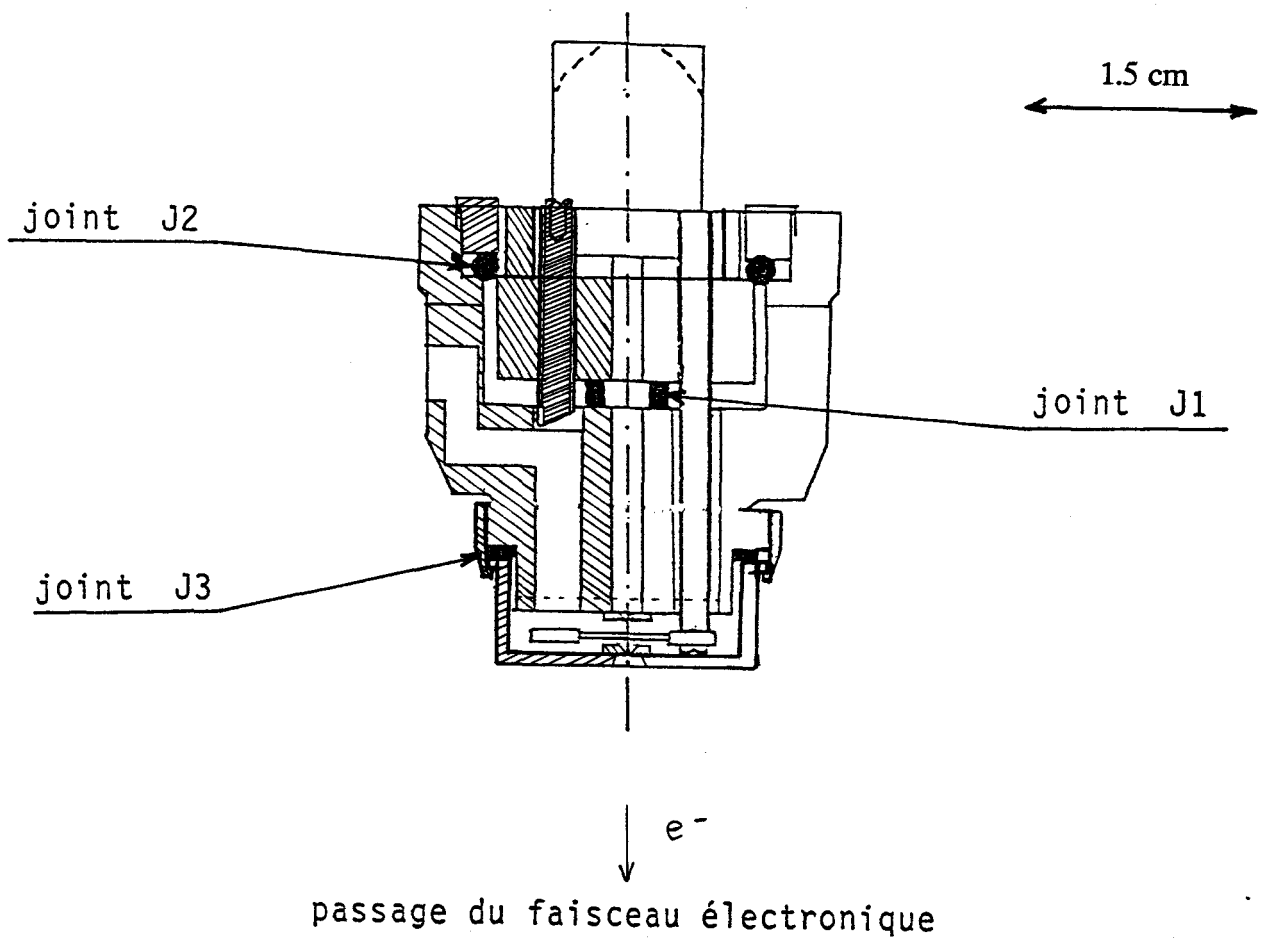


Fig (II.6) : Assemblage des différents organes du micro-réacteur.



## B. Assemblage des différentes pièces constituant le microréacteur.

La fig (II.6) montre le microréacteur assemblé, la pièce A pénètre dans la pièce B, et entre les deux pièces sont placés deux joints.

- Un joint (j1) en téflon, qui évite la communication de l'atmosphère de l'espace mort entre les conducteurs et la pièce B vers la colonne du microscope.
- Un joint torique (j2) écrasé sur la pièce A, par un écrou vissé sur la partie interne de la pièce B, pour éviter toute fuite du gaz vers la colonne.

Le diamètre interne de la pièce (D) est légèrement supérieur au diamètre du profil inférieur de la partie B. Ce jeu entre les deux pièces permet de centrer les deux diaphragmes sous un microscope optique, un joint d'étanchéité en téflon (j3) est placé au contact des 2 pièces sur lequel glisse la pièce D.

## C. Mouvement du microfour.

Le microfour est monté sur les électrodes qui sont fixées sur la pièce A, l'espace mort entre les pièces A et B permet de déplacer la pièce A sur les joints d'étanchéités j1 et j2, d'où la possibilité de déplacer le microfour, donc la préparation sous le faisceau électronique du microscope. Le mouvement de la préparation ne peut être commandé que de l'extérieur de la colonne du microscope d'où nécessité d'un nouveau système de commande.

## II.4 Système de commande de déplacement du microfour.

Les déplacements des objets en microscopie électronique doivent être très précis, et avec une bonne résolution du mouvement dans l'espace. Nous avons réalisé un système de commande de mouvement, qui permet le déplacement de l'objet suivant deux directions orthogonales dans un plan perpendiculaire au faisceau électronique. La fig (II.7a) représente le système de commande en détail, et la fig (II.7b), reprend un schéma simplifié de ce dernier.

Considérons le microréacteur fixe, la barre de commande est constituée d'une manette E, introduite dans la manette F. La manette E est solidaire de la partie mobile du microréacteur (voir figure (II.8.)). La rotation de F permet le déplacement de E, donc de l'objet suivant un axe (x,x'). La rotation de E entraîne la rotation d'une boule excentrée

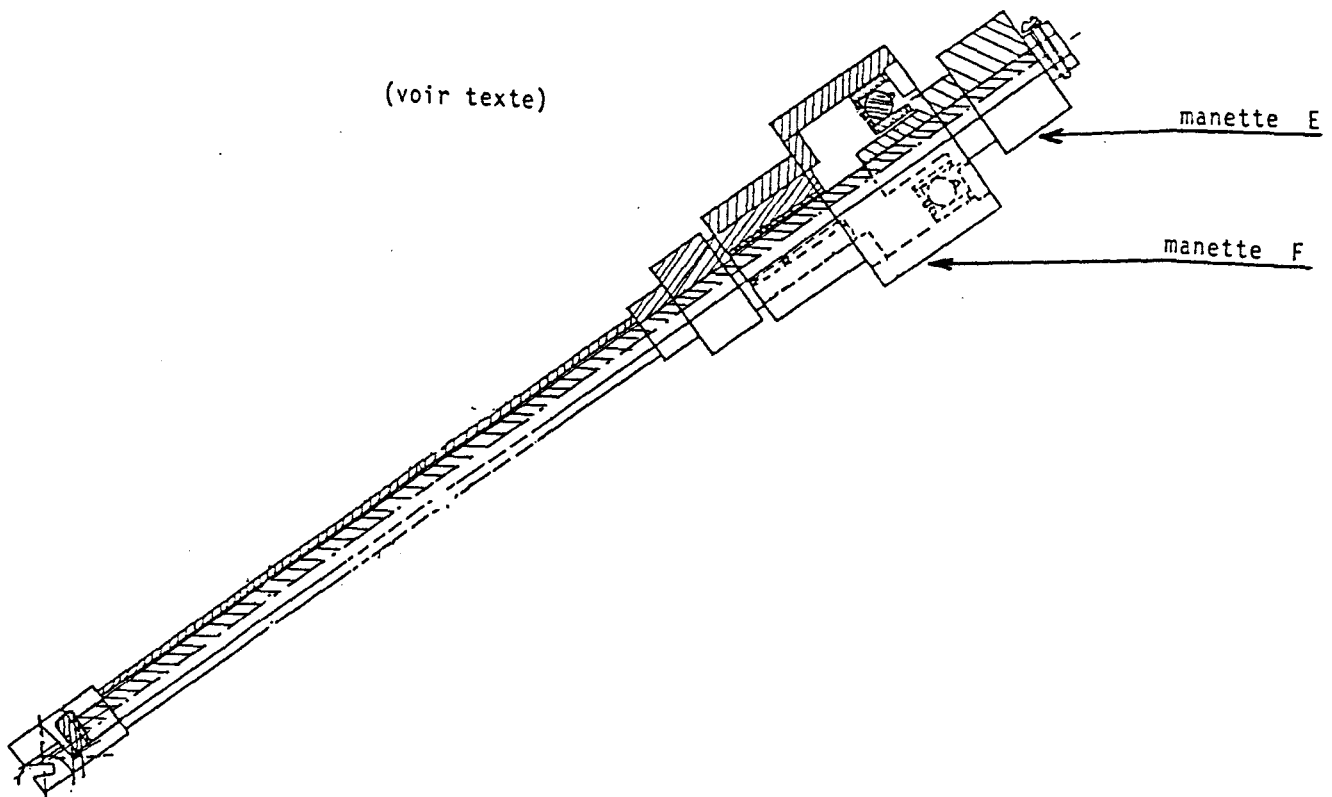
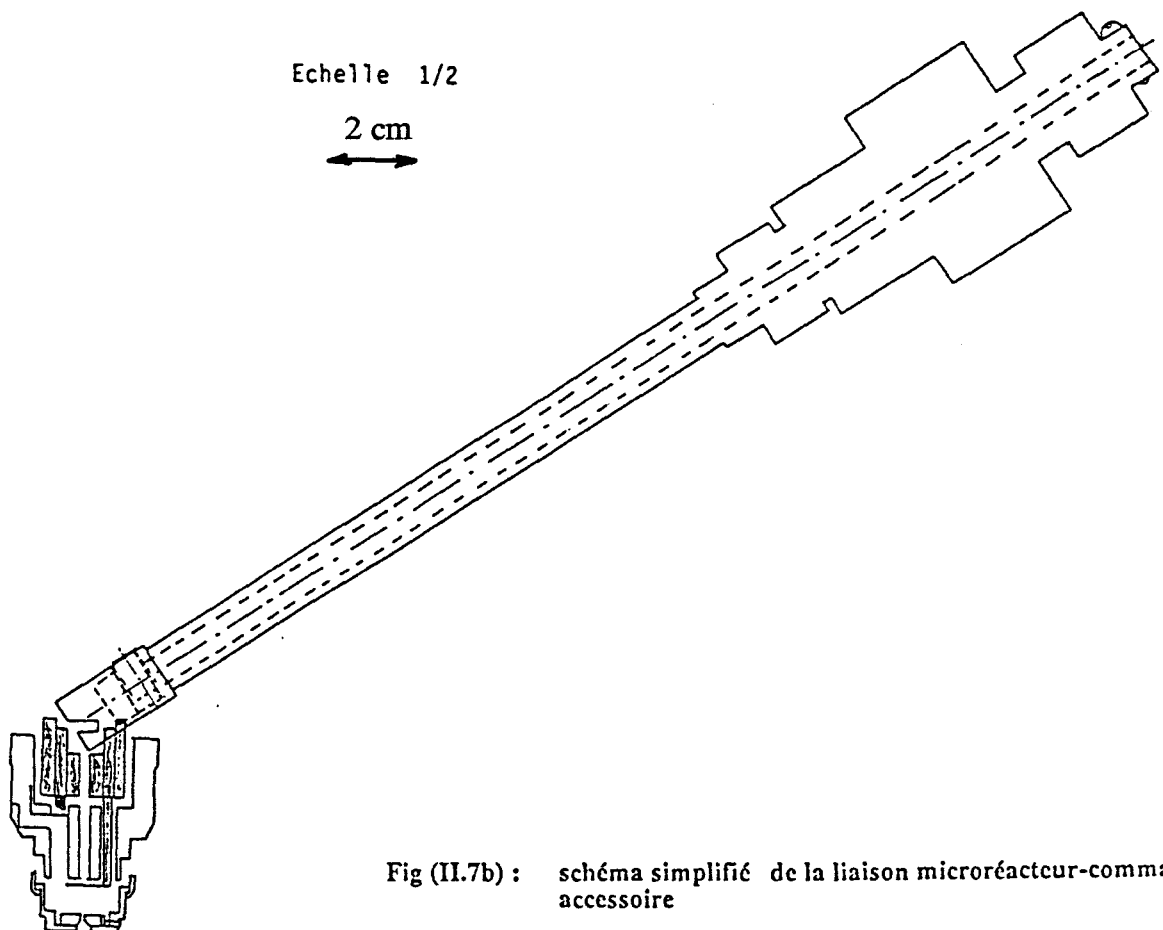


Fig (II.7a) : Schéma de la commande accessoire du déplacement du microfour par rapport au microréacteur.



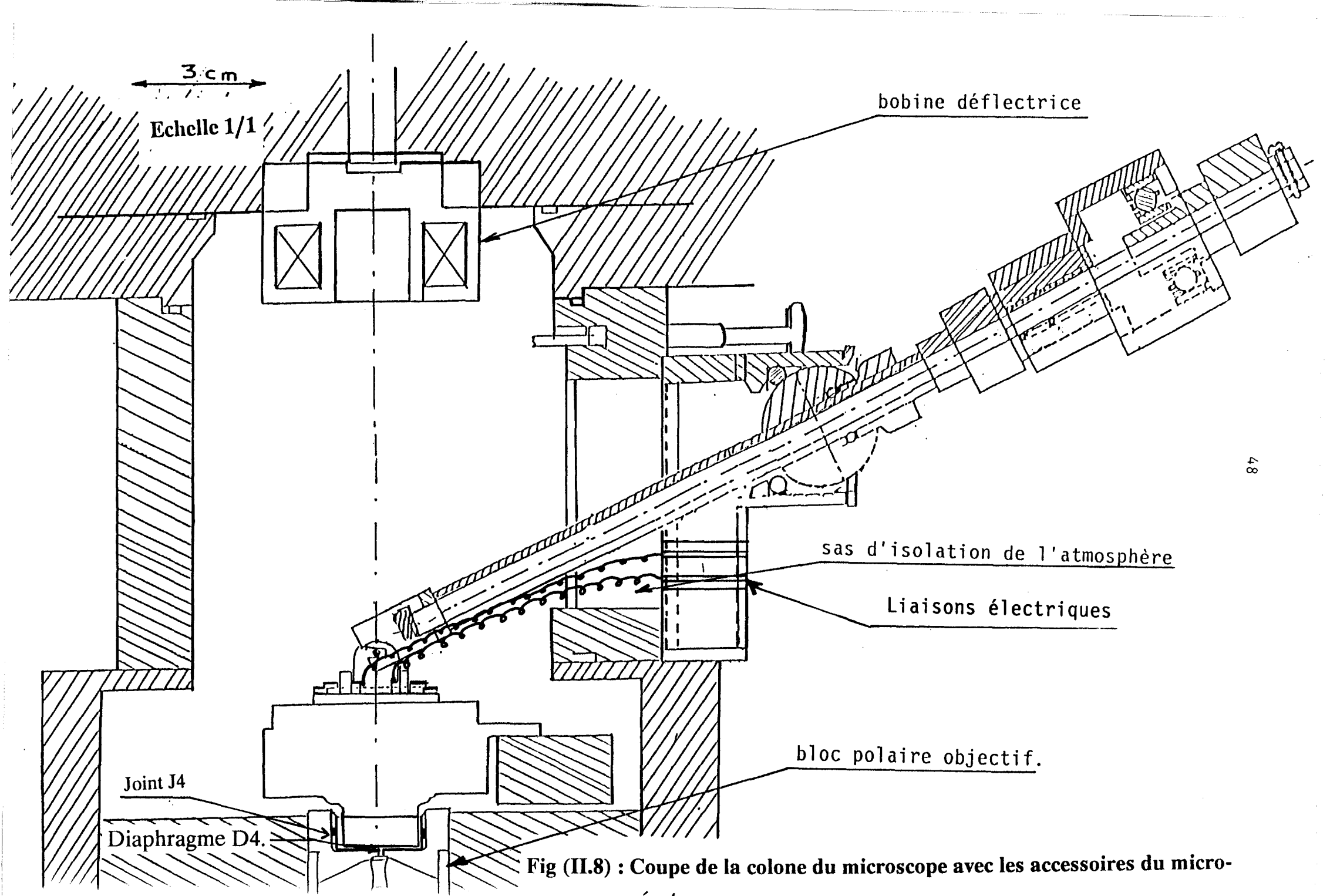


Fig (II.8) : Coupe de la colonne du microscope avec les accessoires du micro-réacteur

par rapport à l'axe de rotation, cette boule coincée dans une glissière de la partie mobile du microréacteur, permet son déplacement suivant un axe perpendiculaire au premier,  $(y,y')$ . Par ce procédé, le diamètre du champ d'observation a été porté de quelques dizaines de microns à 0.5 mm.

Le microréacteur placé dans le microscope, est centré par les commandes classiques du mouvement de l'objet en ramenant les diaphragmes sous le faisceau. On explore la préparation par la commande accessoire.

La fig (II.8) montre la chambre objet du microscope, la distance comprise entre la bobine défectrice et le bloc polaire de l'objectif est de 14 cm. Dans cette espace règne une pression de  $10^{-2}$  torr, la partie supérieure de la colonne est isolée par un diaphragme de 0,5 mm placé au sein de la bobine défectrice, et le bas de la colonne est isolé de la chambre objet par un joint d'étanchéité J4, et un diaphragme D4 placé dans la pièce polaire de l'objectif pour le passage du faisceau électronique. Le reste de la colonne est sous vide secondaire.

- Le chauffage et la mesure de la température du microfour sont assurés par des fils électriques qui lient les 4 électrodes du microréacteur à la porte d'isolation de la colonne. La porte, la barre de commande, le microréacteur et les fils électriques constituent un ensemble solidaire. Pour retirer le microréacteur, les fils ressorts se replient dans le sas de protection du vide, l'ensemble peut être isolé du microscope pour changer la préparation à soumettre à une réaction in-situ dans le microscope.

## II.5 Débit gazeux à travers les diaphragmes du microréacteur.

### II.5.1 Détermination du débit.

Soient deux enceintes A et B reliées par un petit orifice circulaire. Dans l'enceinte A règne une pression  $P_A$ , et dans l'enceinte B règne une pression  $P_B$ .

Si  $P_A$  est supérieure à  $P_B$ , on aura création des lignes de courant dans la région B, les molécules de gaz acquièrent de la vitesse près de l'ouverture, de sorte qu'après le passage, le jet a une section minimale, ensuite il se produit une série de détentes et de compressions avant que le jet ne perd son individualité.

Pour établir une expression simplifiée du débit gazeux par un jet entre deux enceintes, on peut introduire les hypothèses suivantes (II.12, 19-22) :

- On suppose que les gaz se comportent comme un gaz parfait.
- Les détente et les compressions sont adiabatiques.
- Système sans échange de chaleur avec l'extérieur.
- Ecoulement athermique.
- Fluide visqueux.

Soit une tuyère convergente alimentée par un réservoir de grandes dimensions, dans lequel les caractéristiques du fluide sont constantes, et égales aux caractéristiques génératrices (vitesse du fluide nulle).

Supposons que cette tuyère débite dans une enceinte dont la pression est  $P_B$ . Le débit de l'écoulement à travers la section réduite est exprimé par l'équation classique en mécanique des fluides.

$$Q = S \cdot \sqrt{\frac{2\gamma}{\gamma-1} \cdot \frac{R \cdot T_A}{M}} \cdot \sqrt{\left(\frac{P_B}{P_A}\right)^{\frac{2}{\gamma}} \cdot \left(1 - \left(\frac{P_B}{P_A}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\right)} \quad (\text{II.1})$$

$Q$  : Débit en  $l.h^{-1}$

$P_B$  : Pression dans l'enceinte B.

$P_A$  : Pression dans l'enceinte A.

$S$  : Surface du diaphragme.

$R$  : Constante des gaz parfait.

$M$  : Masse molaire du gaz.

$T_A$  : Température absolue dans l'enceinte A.

$\gamma$  : Coefficient adiabatique ( $= c_p / c_v$ ).

-  $c_p$  : capacité calorifique à pression constante.

-  $c_v$  : capacité calorifique à volume constant.

$$r = P_B / P_A \quad (\text{II.2})$$

Le débit atteint une valeur maximale pour:

$$\frac{dQ}{dr} = 0 \quad (\text{II.3})$$

$$r_c = \left( \frac{2}{\gamma + 1} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}} \quad (\text{II.4})$$

$r_c$  : rapport critique des pressions

Dans le cas du microréacteur,  $P_A$  correspond à la pression à l'intérieur du microréacteur, et qu'on considère constante. A l'extérieur au-dessus du microréacteur règne une pression  $P_1$  de  $10^{-2}$  torr, en dessous du microréacteur règne une pression  $P_2$  de  $10^{-5}$  torr. Les deux enceintes externes du microréacteur sont isolées l'une de l'autre, et le débit peut être calculé d'une façon séparée à travers chaque diaphragme (II.17,18).

$Q_1$  : débit vers l'enceinte supérieure.

$Q_2$  : Débit vers l'enceinte inférieure.

$$Q_T = Q_1 + Q_2 = \text{Débit total} \quad (\text{II.5})$$

Pour l'oxygène :

$$Q = 386.7 \cdot r^{0.735} \sqrt{(1 - r^{0.265})} \cdot S \quad (\text{II.6})$$

Pour l'hydrogène :

$$Q = 1053.96 \cdot r^{0.716} \sqrt{(1 - r^{0.265})} \cdot S \quad (\text{II.7})$$

Pour azote :

$$Q = 396.9 \cdot r^{0.714} \sqrt{(1 - r^{0.286})} \cdot S \quad (\text{II.8})$$

$Q$  : débit volumique en  $\text{l.h}^{-1}$ .

$S$  : surface du diaphragme en  $\text{cm}^2$

L'expression du débit à travers un orifice dépend de la nature du gaz, de la section de l'orifice, et de la différence de pressions en amont et en aval du diaphragme.

Si on considère les trois gaz, azote, oxygène et hydrogène, les rapports critiques des pressions sont les suivants:

Oxygène :  $(r_c)_{O_2} = 0.535$

Azote :  $(r_c)_{N_2} = 0.528$

Hydrogène :  $(r_c)_{H_2} = 0.529$

Le fonctionnement du microréacteur peut atteindre des pressions de l'ordre de 300 torr.

Le débit maximal est donc obtenu, quand les caractéristiques du fluide au niveau de la section minimale du diaphragme sont égales à celles de l'état critique. C'est à dire quand la vitesse du fluide à l'extrémité du diaphragme est égale à la vitesse locale du son ( $M=1$ ).

$M = \text{nombre de Mach} = (\text{vitesse du fluide} / \text{vitesse du son})$

D'après le théorème de HUGONIOT (équations (II.9) et (II.10)) :

$$\frac{dS}{S} = \frac{dc}{c} \cdot (M^2 - 1) \quad (\text{II.9})$$

$$\frac{dc}{c} = - \frac{1}{M^2} \cdot \frac{dP}{\gamma \cdot P} \quad (\text{II.10})$$

S : section du diaphragme.

c : vitesse du fluide.

P : pression.

$\gamma$  : le coefficient adiabatique du gaz.

a) Si  $M < 1$  (vitesse subsonique), la vitesse varie en sens inverse de la section.

$$dc > 0 \quad \text{si} \quad dS < 0$$

b) Si  $M > 1$  (vitesse supersonique), la vitesse varie dans le même sens que la section.

$$dc > 0 \quad \text{si} \quad dS > 0$$

La seconde relation (II.10) montre qu'en tout cas, la vitesse et la pression varie en sens inverse.

c) La vitesse d'écoulement d'un fluide ne peut être égale à la vitesse locale du son ( $M = 1$ ) qu'en une section où l'aire présente un extremum. Cet extremum ne peut être qu'un minimum, puisque d'après (a) et (b), on ne peut passer du subsonique au sonique, ou du supersonique au sonique qu'en diminuant la section.

### **II.5.2 Variation du débit en fonction du rapport des pressions $r$ .**

Nous désignons par  $P_0$  la pression dans l'enceinte où débite le diaphragme, et  $P_i$  la pression dans la chambre de réaction ( $P_i$  constante).

Si  $r < r_c$  ( $r$  critique), le débit est compris entre 0 et le débit maximal.

Si  $r > r_c$ , il est absurde physiquement d'admettre que le débit au niveau du diaphragme va diminuer. Le débit reste constant à partir de  $r_c$ , voir fig (II.9).



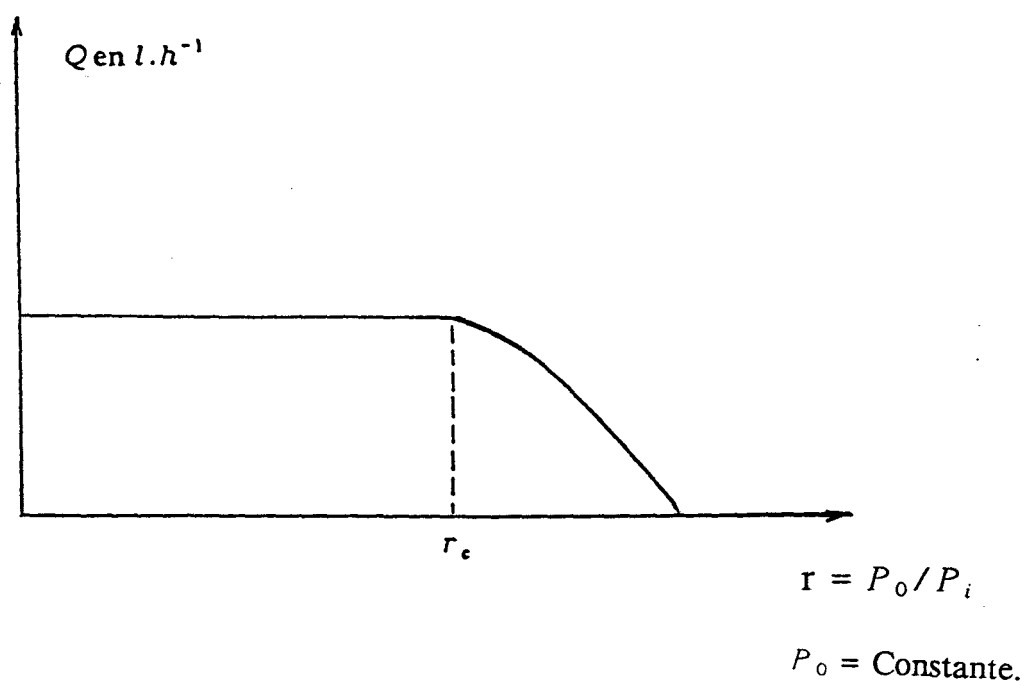


Fig (II.9) : Variation du débit volumique en fonction du rapport des pressions en amont et en aval d'un diaphragme.

Nature du gaz	Débit en l.h <sup>-1</sup>		
	Q <sub>1</sub>	Q <sub>2</sub>	Q total
Oxygène	7.47	3.66	11.13
Azote	8.07	3.96	12.03
Hydrogène	20.67	10.13	30.80

TABLEAU II.1.

Q<sub>1</sub> : débit à travers un diaphragme de 100 µm de diamètre.

Q<sub>2</sub> : débit à travers un diaphragme de 70 µm de diamètre.

On remarque que les gaz légers ont un débit plus important à travers les diaphragmes, pour le même rapport de pression.

## II.6 Influence de la pression des gaz sur la température du microréacteur.

La température du microfour varie en fonction de l'intensité du courant électrique qui le traverse, et également en fonction de la nature et la pression du gaz qui règne autour de lui. La fig (II.10) représente la variation de la température en fonction du courant électrique à différentes pressions d'hydrogène. A 200 torr, l'intensité du courant nécessaire pour atteindre 1300 K est de 7 Ampères. Cette variation croit fortement, car la puissance électrique est proportionnelle au carré de l'intensité du courant, et en plus, la résistance électrique du ruban chauffant diminue en fonction de la température. Il suffit de faire varier le courant de peu, pour avoir une grande variation de température.

La fig.(II.11) montre les mêmes courbes, mais en présence de différentes pressions d'oxygène . On remarque une forte dispersion des courbes pour les faibles pressions, et

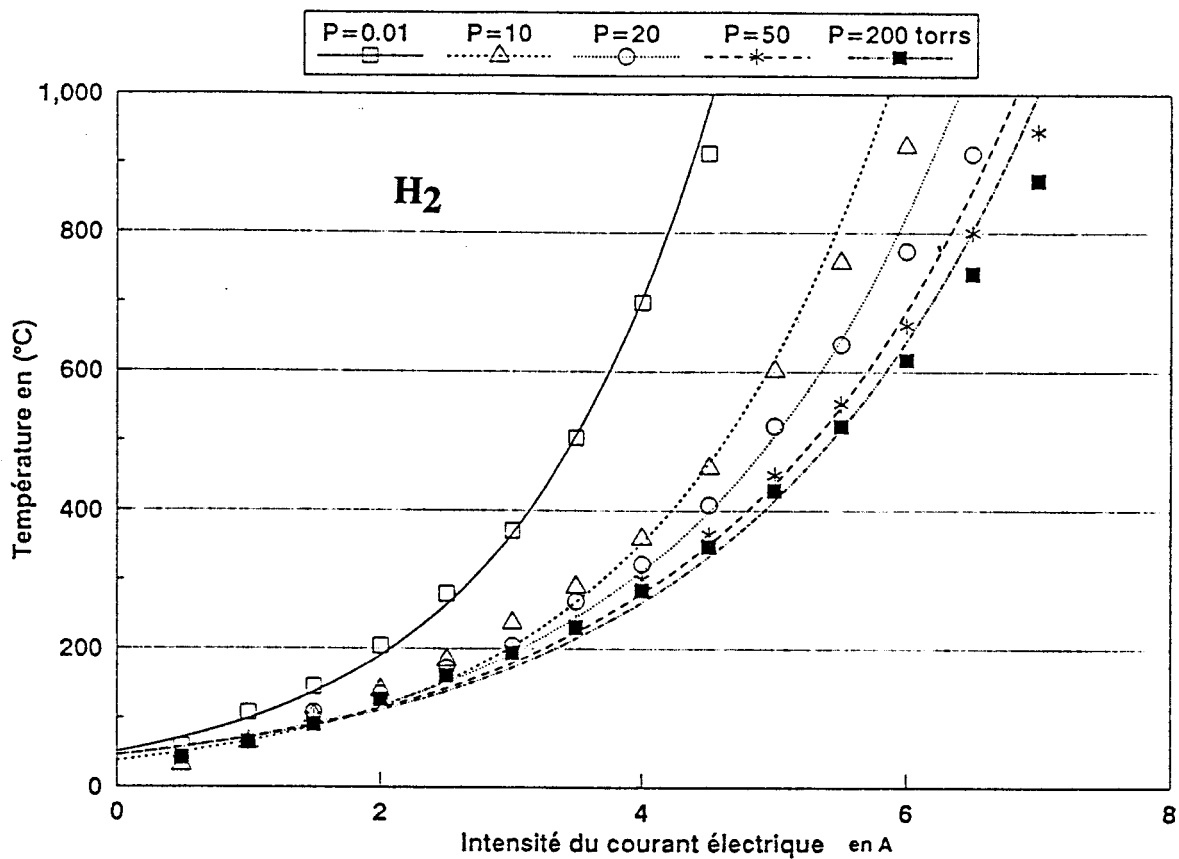


Fig (II.10) : Variation de la température du microfour en fonction du courant électrique

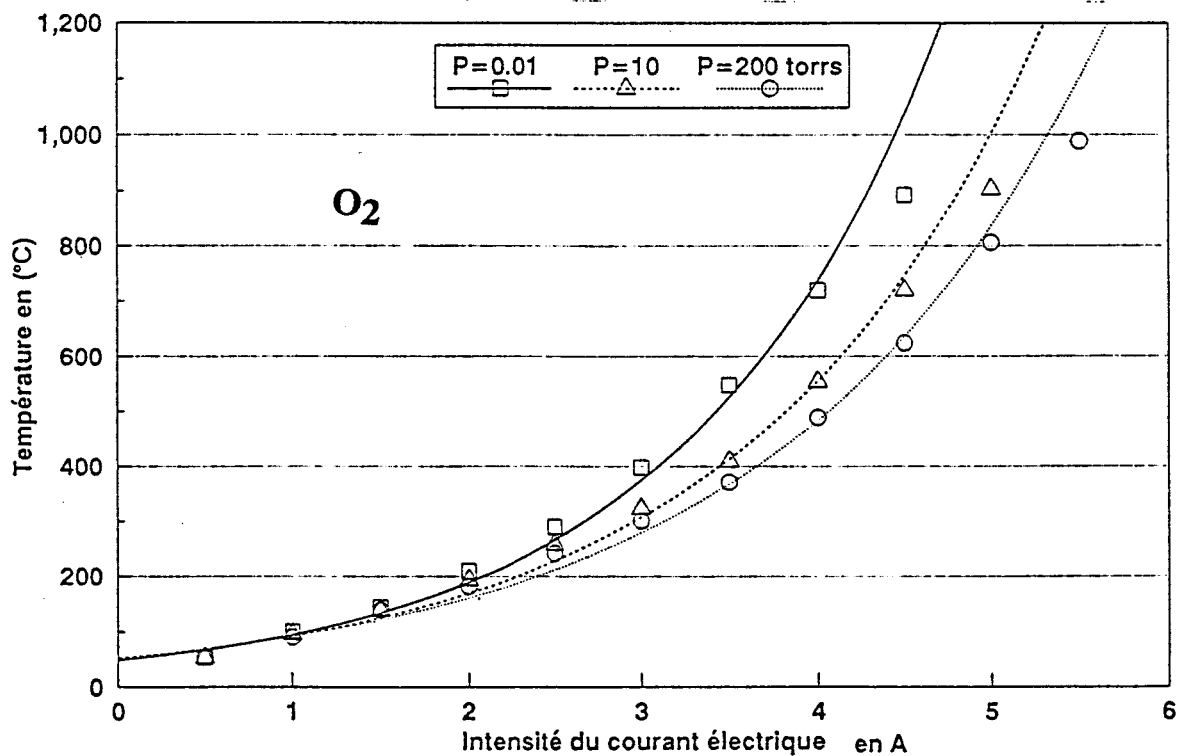


Fig (II.11) : variation de la température du microfour en fonction du courant électrique

leur rapprochement vers les grandes pressions. Les courbes présentent les mêmes allures. A 200 torr, l'intensité du courant nécessaire pour atteindre une température de 1300 K est de 5,5 A.

Le chauffage en présence d'hydrogène demande plus d'intensité que pour l'air, si on considère le ruban comme une charge purement résistive, à 200 torr, la puissance électrique fournie n'excédera pas 18 Watts pour le porter à 1300 K. Le glissement des courbes vers les grandes intensités de courant quand la pression augmente, nous renseigne sur les pertes calorifiques globales, par conduction du ruban vers le gaz, et du gaz au contact des parois métalliques. C'est la raison pour laquelle le support du microréacteur est refroidit par une circulation d'eau.

## II.7 Diffusion élastique des électrons dans les gaz.

Les images d'objet en microscopie électronique sont formées à partir des électrons ayant subi une diffusion élastique. Cette diffusion est modifiée par la nature de l'objet.

### II.7.1 Définition de la section efficace de diffusion.

Considérons un objet homogène et uniforme d'épaisseur  $dt$ , contenant  $N$  centres diffusants par unité de volume (voir fig (II.12)).

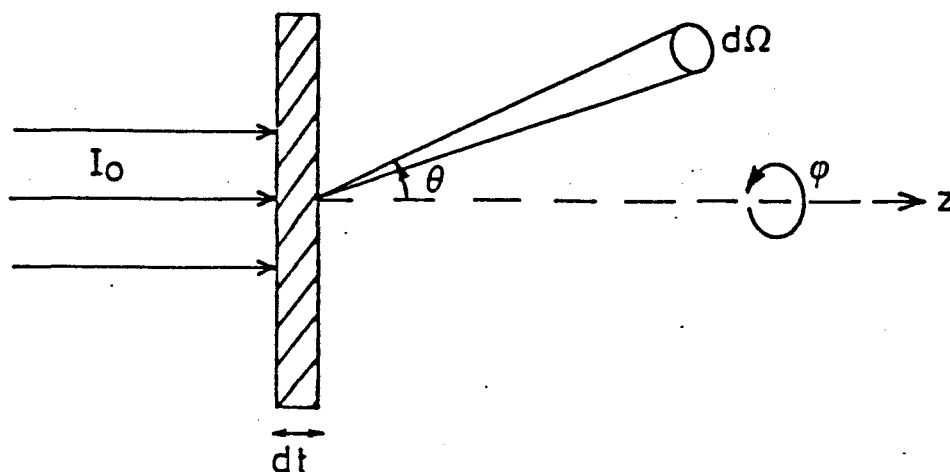


Fig (II.12)

Soit un faisceau parallèle d'électrons monocinétiques d'intensité  $I_0$ , tombant normalement sur l'objet, l'intensité  $dI$ , diffusée dans l'angle solide  $d\Omega$  ( $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$ ) s'écrit :

$$dI = NI_0 Q(\theta, \phi) d\Omega dt \quad (\text{II.11})$$

$Q(\theta, \phi) d\Omega$  : Le coefficient de proportionnalité qui sera appelé section efficace différentielle de diffusion et noté  $d\sigma$ .

$dt$  : Epaisseur de l'objet.

La section efficace totale de diffusion dans l'angle solide  $d\Omega$  est définie par:

$$\sigma = \int_{\Omega} Q(\theta, \phi) d\Omega \quad (\text{II.12})$$

La répartition d'intensité dans l'image est liée à l'onde diffusée par l'objet dans le plan focal image de l'objectif. L'étude complète de la formation de l'image fait intervenir par l'intermédiaire de la transformation de Fourier les aberrations du microscope, et l'effet du diaphragme de l'objectif situé dans le plan focal image. Ce diaphragme définit l'angle d'ouverture  $2\alpha$  du microscope. Nous nous plaçons dans "l'approximation incohérente", l'objet est suffisamment épais pour que le terme de phase de l'onde incidente soit négligé. De plus, pour l'étude d'objets, on peut considérer en première approximation que les atomes juxtaposés diffusent les électrons incidents de manière indépendante.

La fonction de distribution angulaire des électrons d'intensité incidente  $I_0$  à la sortie de l'échantillon, dépend de la section efficace différentielle de diffusion.

$$dI_D = NI_0 dt \cdot Q(\theta) d\Omega \quad (\text{II.13})$$

$dI_D$  est la fraction d'intensité diffusée dans la direction  $Q(\theta)$  qui représente la section efficace différentielle de diffusion élastique et inélastique.

$$Q(\theta) = Q_e(\theta) + Q_i(\theta) \quad (\text{II.14})$$

L'intensité transmise dans un cône de demi-angle au sommet  $\alpha$ , d'axe de révolution correspondant à l'axe du faisceau est égal à :

$$dI_T = I_0(1 - N\sigma(\alpha \rightarrow \pi) \cdot t) = I_{(\alpha)} \quad (\text{II.15})$$

Nous introduisons alors l'expression de la section efficace partielle de diffusion en dehors d'un angle  $\alpha$  :

$$\sigma(\alpha \rightarrow \pi) = \int_{\alpha}^{\pi} 2\pi Q(\theta) \sin \theta d\theta \quad (\text{II.16})$$

$N$  : nombre d'atomes par unité de volume.

$$N = \rho \cdot N_0 / A$$

$N_0$  : nombre d'Avogadro.

$\rho$  : masse volumique.

$A$  : masse atomique

Il est utile de comparer l'épaisseur  $t$  de l'échantillon, au libre parcours moyen des électrons dans cet échantillon. Le parcours moyen est défini par :

$$\lambda_T = \frac{1}{N} \sigma_T$$

ou

$$\sigma_T = \int_0^{\pi} \sin \theta \cdot 2\pi \cdot Q(\theta) \cdot d\theta \quad (\text{II.17})$$

est la section totale de diffusion. On parlera de diffusion simple dans le cas où l'épaisseur des échantillons est faible devant  $\lambda_T$ .

\* \*

l'intensité  $I_{\alpha}$  transmise par l'échantillon dans l'angle d'ouverture  $2\alpha$  sera alors:

$$I_{(\alpha)} = I_0 \cdot \exp(-N \cdot \sigma \cdot (\alpha \rightarrow \pi) \cdot t) \quad (\text{II.18})$$

La section efficace  $\sigma(\alpha \rightarrow \pi)$  en dehors d'un angle  $\alpha$  est caractéristique du contraste de l'image en diffusion simple.

### II.7.2 Détermination des sections efficaces dans les gaz.

Une étude expérimentale nous a permis de déterminer les coefficients de transmission des électrons à travers les couches gazeuses comprises entre les deux diaphragmes du microréacteur, à des tensions de 80 et 100 KV, et à différents angles d'ouvertures du faisceau électronique à travers les diaphragmes de contraste de l'objectif. Ces résultats nous ont conduits à déterminer les valeurs des sections efficaces partielles  $\sigma(\alpha)$ .

#### II.7.2.1 Méthodes expérimentales.

##### A) Détermination des angles d'ouverture.

On prend en photo le diagramme de diffraction d'une préparation polycristalline connue. Si on connaît les distances entre les plans réticulaires  $d_{hkl}$ , et le diamètre des diaphragmes de contraste, on peut facilement déterminer l'angle d'ouverture du diaphragme  $\alpha$ , cet angle d'ouverture est fonction de la longueur d'onde, donc de la tension accélératrice des électrons. Dans notre cas on a pris une couche d'or comme préparation cristalline. Les résultats trouvés pour les angles d'ouverture sont les suivants:

D1 : diaphragme 1 avec un diamètre de  $30 \mu m$

D2 : diaphragme 2 .. .. ..  $70 \mu m$

D3 : diaphragme 3 .. .. ..  $100 \mu m$

\* \* Prenons un échantillon d'épaisseur  $x$  que nous supposons constitué de  $n=x/dx$  couches élémentaires, l'intensité  $I_T$  transmise par la

1<sup>ère</sup> couche est  $I_{T1} = I_0 \cdot (1 - N\sigma dx)$

2<sup>ème</sup> couche est  $I_{T2} = I_1 \cdot (1 - N\sigma dx) = I_0 \cdot (1 - N\sigma dx)^2$

$n^{\text{ème}}$  couche est  $I_{Tn} = I_0 \cdot (1 - N\sigma x/n)^n$

Quand  $x$  tend vers zéro,  $n$  tend vers l'infini, on obtient alors la formule classique :

$$I_{Tn} = I_0 \cdot \text{Exp}(-N\sigma(\alpha \rightarrow \pi)x)$$

Diaphragmes.	U = 80 K.V $\theta \cdot 10^{-4}$ en rad	U = 100 K.V $\theta \cdot 10^{-4}$ en rad
D1	2.40	2.60
D2	1.95	2.15
D3	1.15	1.25

**Tableau II.2 :** Angles d'ouverture des diaphragmes de contraste.

L'intensité recueillie sur l'écran du microscope est proportionnelle à  $I_0$  lorsqu'il n'y a pas de gaz, et à  $I_{(\alpha)}$  en présence de gaz, les conditions de fonctionnement restant inchangées. Le coefficient de proportionnalité est le même dans les 2 cas. On définit le coefficient de transmission par:

$$T(\alpha) = \frac{I_{(\alpha)}}{I_0} \quad (\text{II.19})$$

$T(\alpha)$  est caractéristique de la pression de gaz dans la microchambre. Nous obtenons une série de valeurs de  $T(\alpha)$  pour différentes pressions de gaz, on relie donc  $T(\alpha)$  à l'épaisseur massique du gaz qui est égale à  $(\rho \cdot t)$ .

$\rho$  = masse volumique du gaz.

$t$  = épaisseur de la couche gazeuse.

$T(\alpha)$  est calculée pour une énergie des électrons incidents, et une valeur donnée de l'angle d'ouverture  $\alpha$  de l'objectif. Nous avons étudié la diffusion d'électrons pour l'air et l'hydrogène à 80 et 100 KV, et à des pressions de 20, 40, 70, 100, 120 et 150 torr.

L'épaisseur de la couche gazeuse comprise entre les 2 diaphragmes est de 1,7 mm.

#### **B) Mesure des intensités:**

A l'aide d'une cage de Faraday, on mesure l'intensité du faisceau électronique. Ce faisceau est rendu parallèle en agissant sur les courants des lentilles du condenseur. A



vide, l'intensité mesurée est  $I_0$ . On introduit le gaz à l'aide d'une microfuite qui permet le réglage de la pression dans le microréacteur. L'intensité mesurée dans ces conditions en présence des diaphragmes de contraste est  $I_{(\alpha)}$ . Les coefficients de transmission des électrons en fonction de l'épaisseur massique sont présentés aux fig. (II. 13-16).

### III.7.2.2 Courbes de transmissions.

Les mesures de  $T(\alpha)$  ont été effectuées pour des tensions accélératrices des électrons de 80 et 100 KV. Le contraste des images en microscopie électronique est défini par la différence d'intensités transmises par diverses parties d'un échantillon non homogène, ou d'épaisseur non uniforme. Il est directement lié à  $T(\alpha)$ , par extension, nous définissons comme de nombreux auteurs (II.23-26) le contraste par :

$$C = \log \frac{I_0}{I_{\alpha}} \quad (\text{II.20})$$

Si nous sommes dans le cas de la diffusion simple, le contraste varie linéairement avec l'épaisseur, on a alors la relation (II.18) :

$$I_{(\alpha)} = I_0 \exp(-N \sigma(\alpha \rightarrow \pi) \cdot t)$$

$N = \frac{\rho \cdot N_0}{A}$  : Nombre d'atomes de gaz par unité de volume.

$t$  = épaisseur de la microchambre.

$\sigma(\alpha \rightarrow \pi)$  est la section efficace de diffusion en dehors d'un angle  $\alpha$ . Elle est caractéristique du contraste de l'image en diffusion simple. Nous avons représenté l'évolution du contraste en fonction de l'épaisseur massique du gaz à différentes pressions d'hydrogène, jusqu'à 150 torr, et à différents angles d'ouverture du faisceau, voir fig (II.17-20). Les caractéristiques générales de ces courbes sont voisines, elles sont toutes linéaires dans le domaine de pressions de travail, nous sommes dans le cas de la diffusion simple des

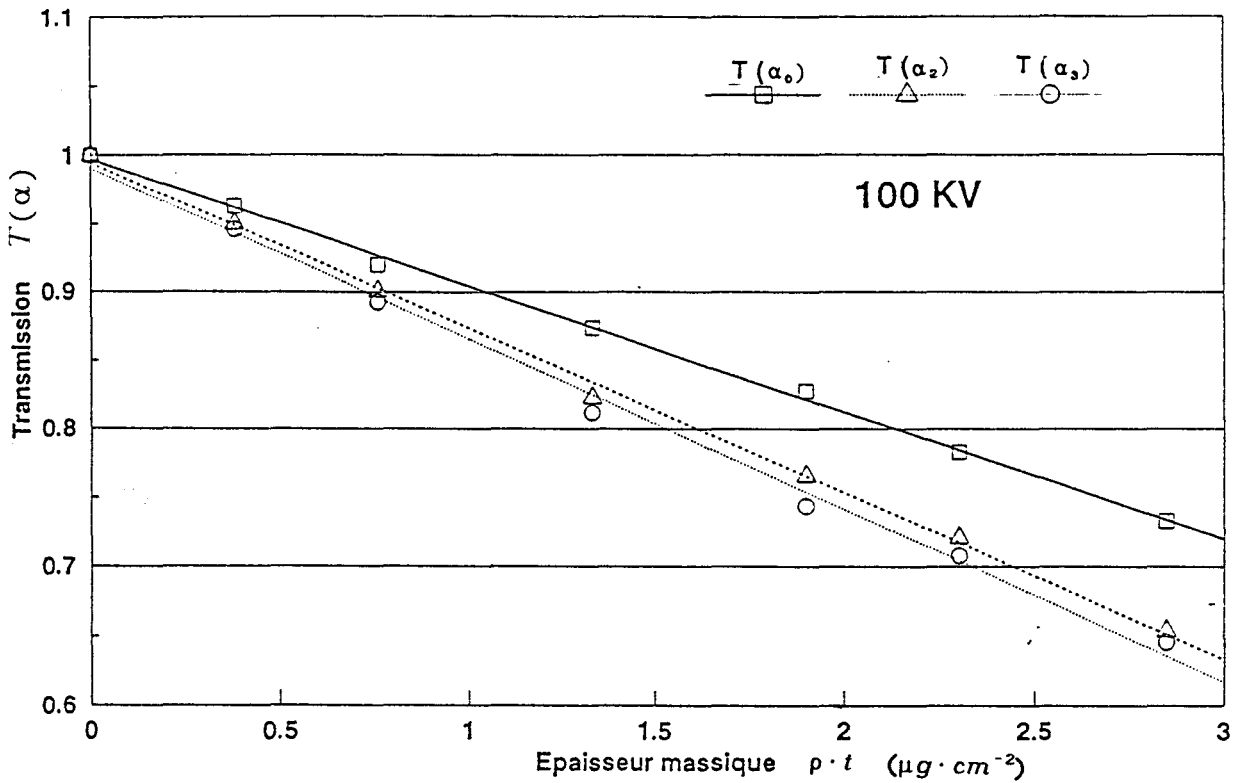


Fig (II.13) : Transmission des électrons en fonction de l'épaisseur massique d'hydrogène.

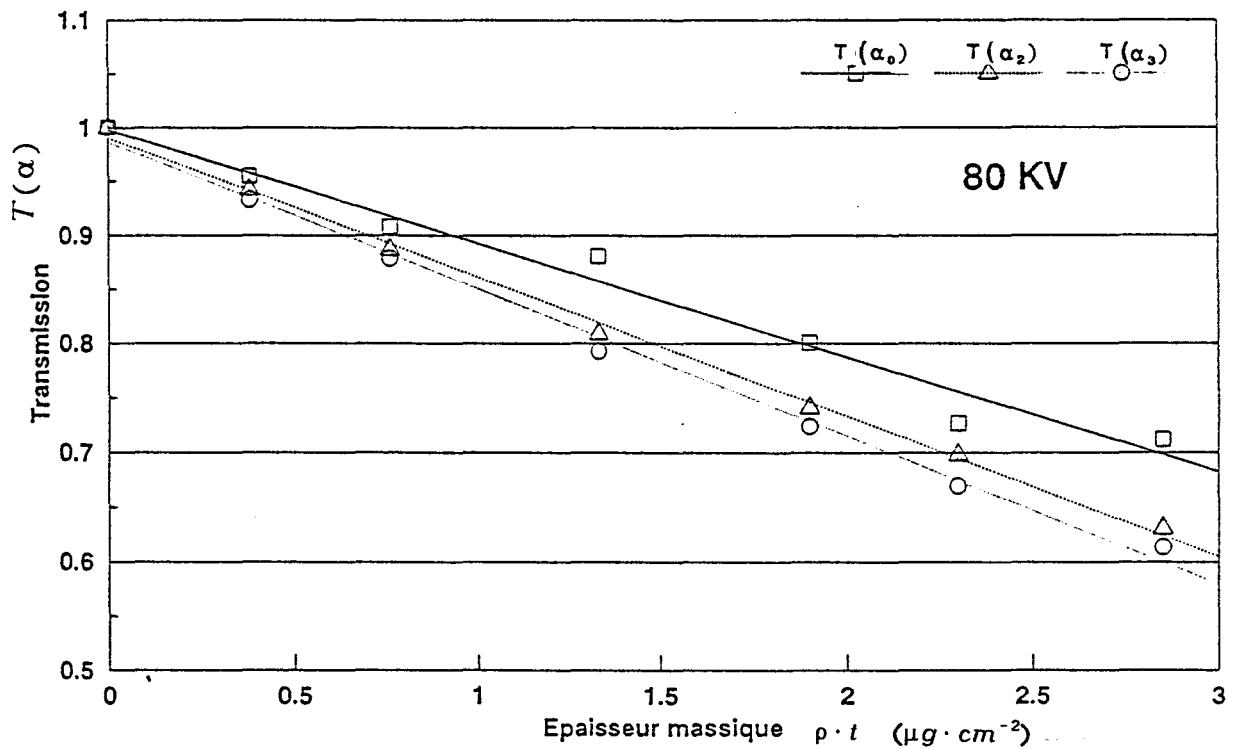


Fig (II.14) : Transmission des électrons en fonction de l'épaisseur massique d'hydrogène.

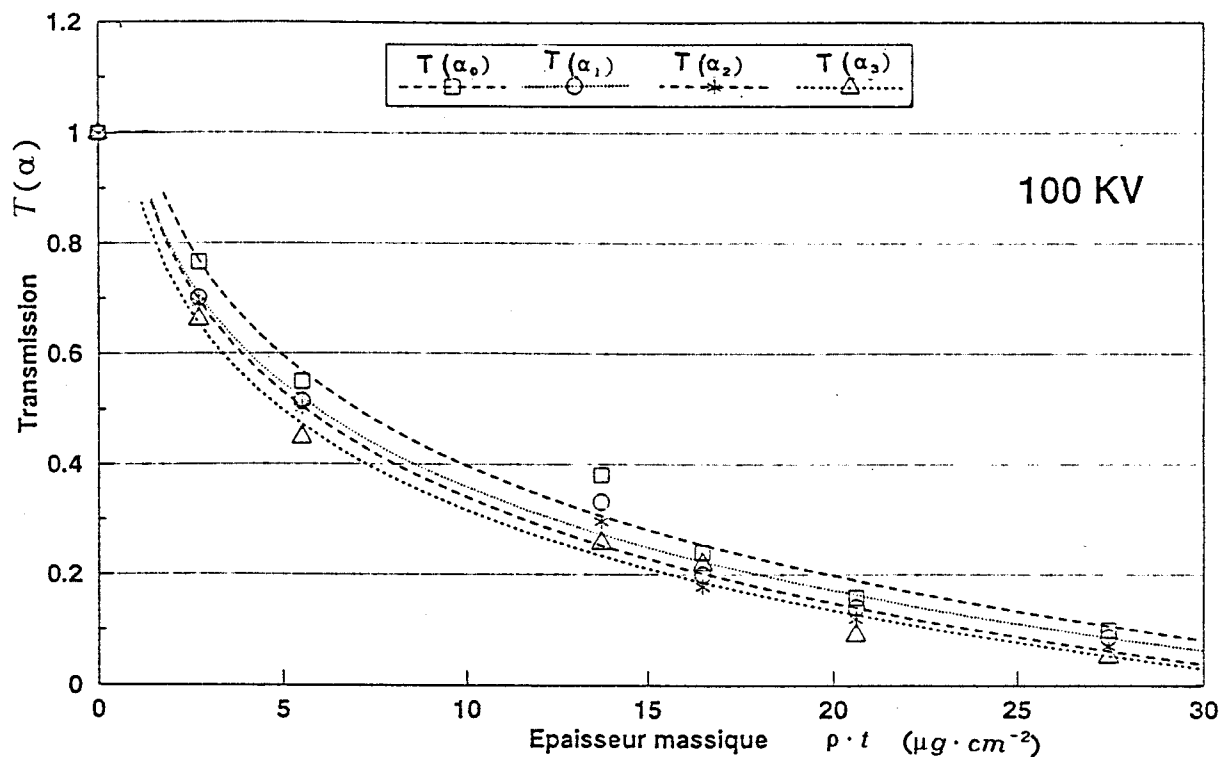


Fig (II.15) : Transmission des électrons en fonction de l'épaisseur massique d'oxygène.

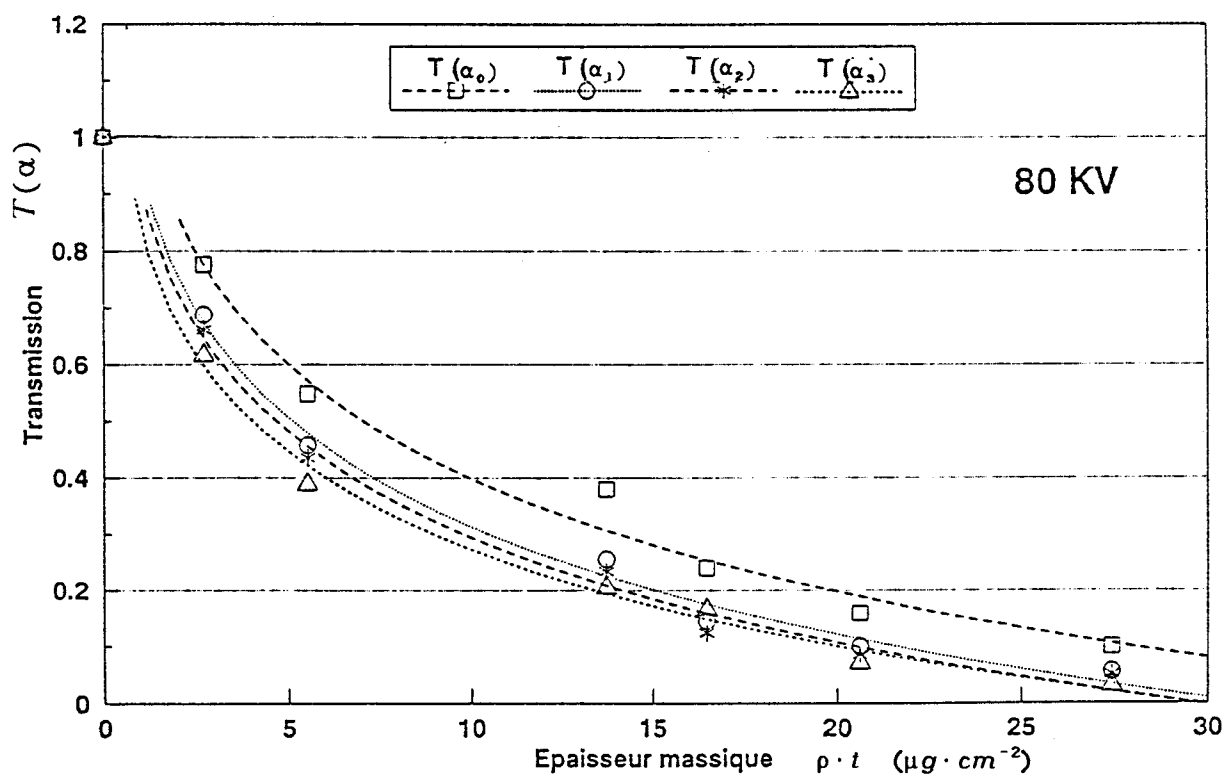


Fig (II.16) : Transmission des électrons en fonction de l'épaisseur massique d'oxygène.

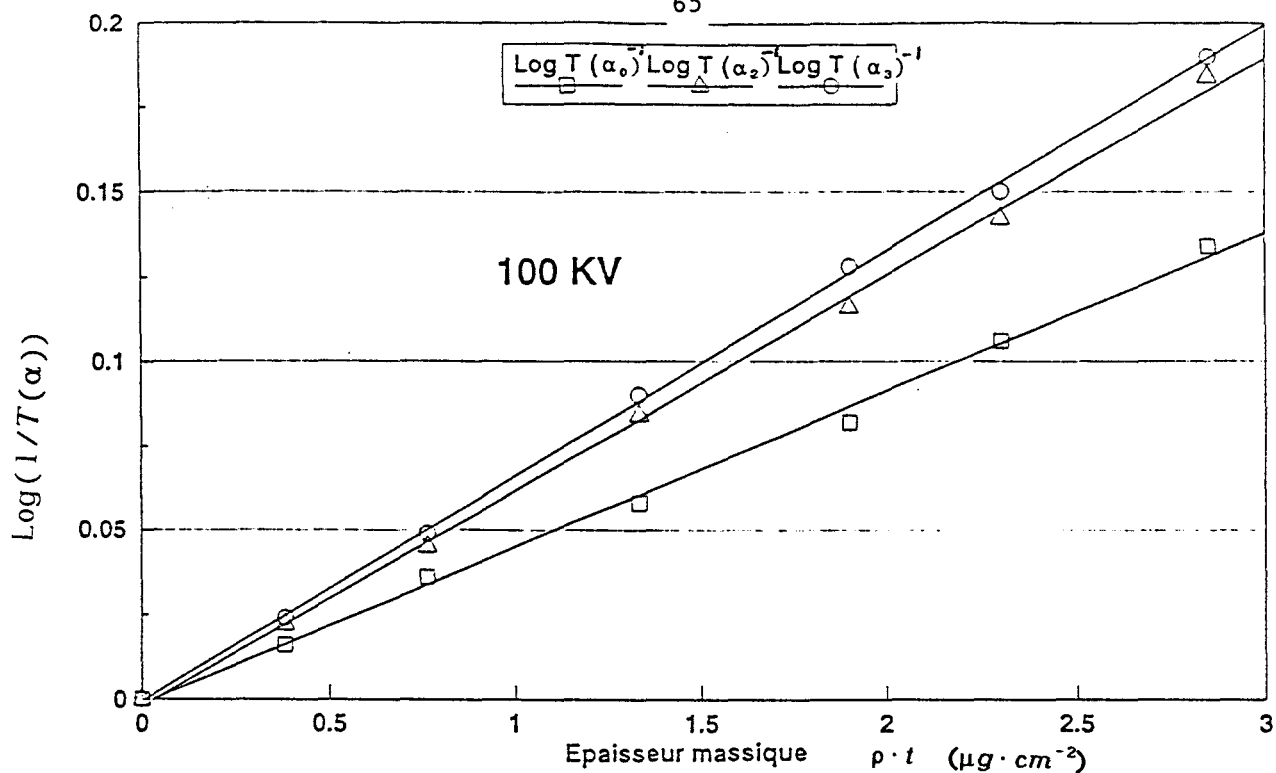


Fig (II.17) : variation du contraste en fonction de l'épaisseur massique d'hydrogène

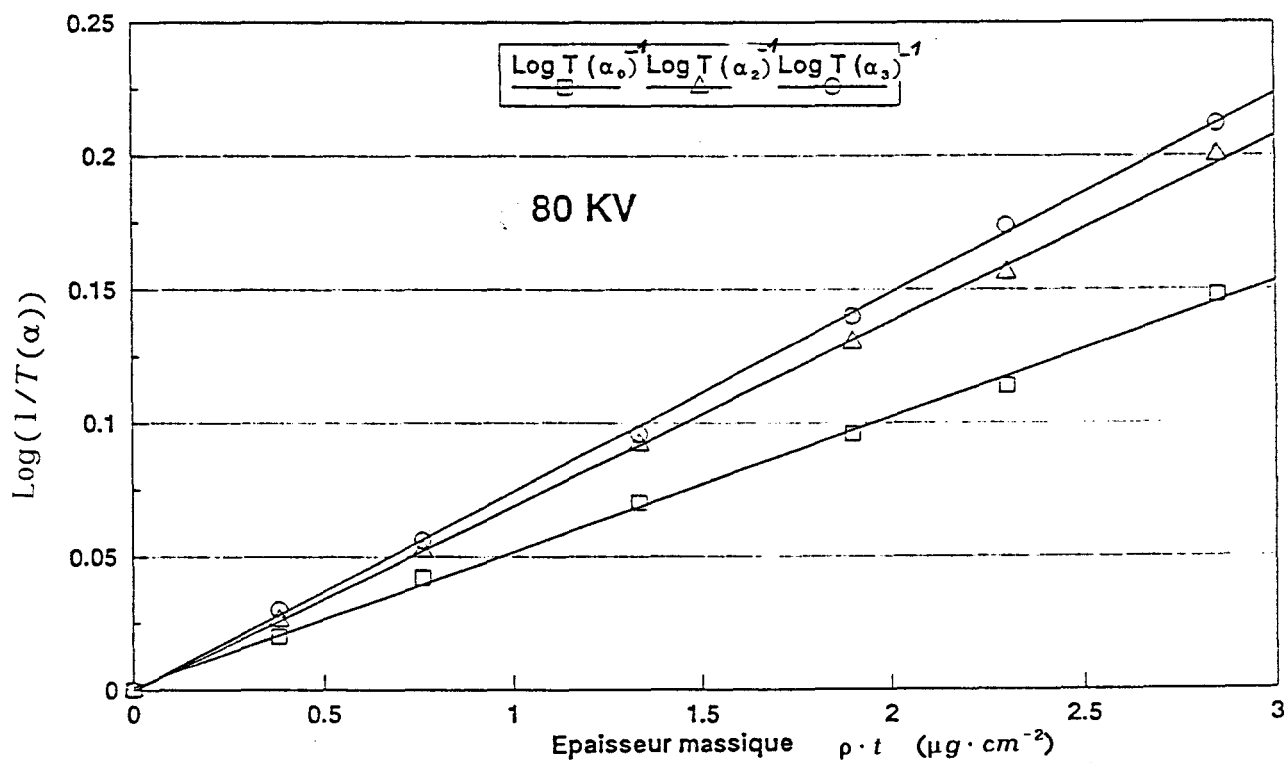


Fig (II.18) : Variation du contraste en fonction de l'épaisseur massique d'hydrogène

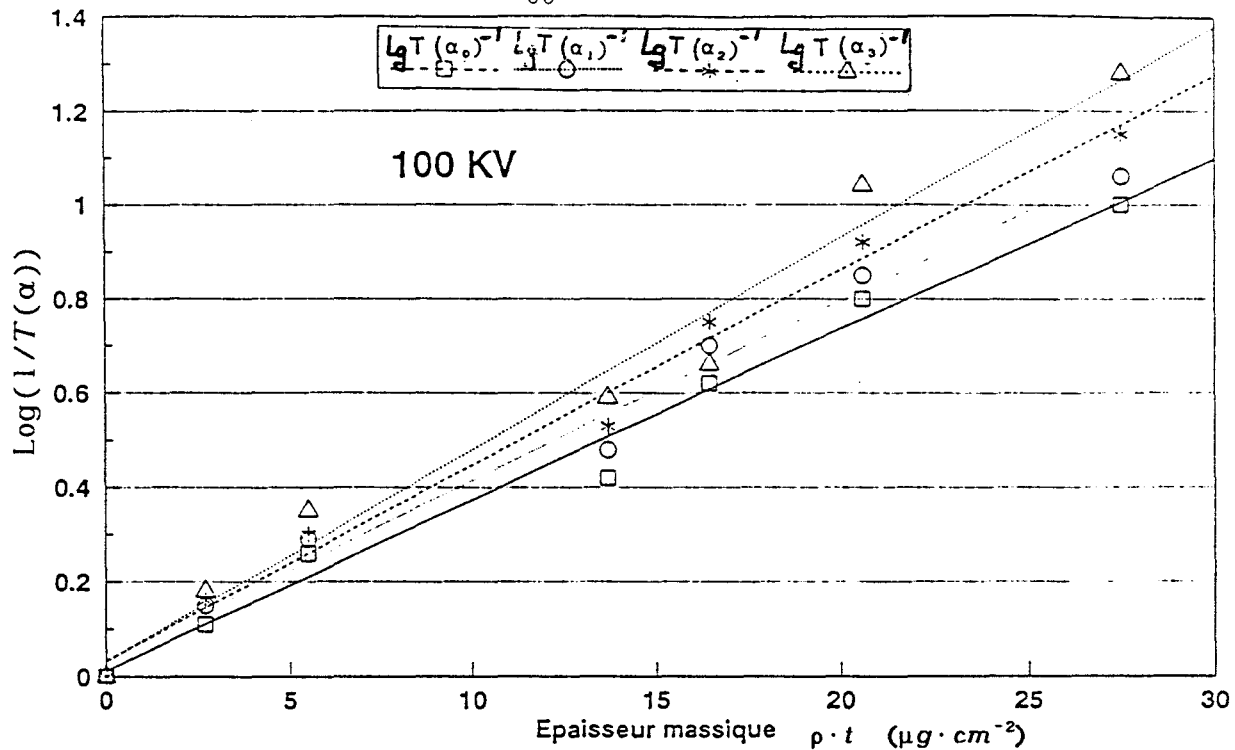


Fig (II.19) : Variation du contraste en fonction de l'épaisseur massique d'oxygène

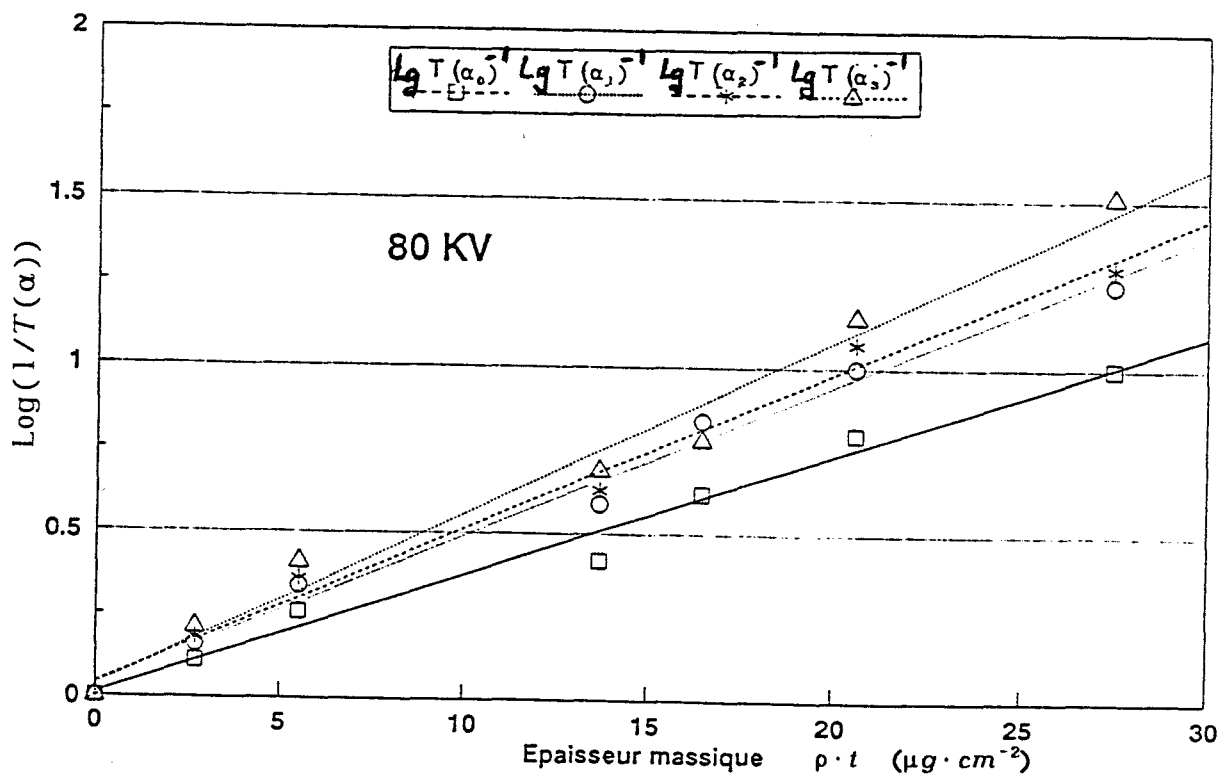


Fig (II.20) : Variation du contraste en fonction de l'épaisseur massique d'oxygène

électrons. La pente des droites dépend de la nature du gaz (l'hydrogène présente de faibles épaisseurs massiques), et de l'angle d'ouverture d'illumination ( $\alpha_1, \alpha_2$  et  $\alpha_3$  correspondant aux diaphragmes D1, D2 et D3, avec  $D1 > D2 > D3$ ).

### II.7.2.3 Détermination des sections efficaces partielles.

L'intensité  $I_{(\alpha)}$ , transmise à l'intérieur du diaphragme obéit à la relation (II.18) déjà définie :

Avec  $I_{(\alpha)}$  la section efficace en dehors de l'angle  $\alpha$ , et la relation (II.16) s'écrit:

$$\sigma(\alpha \rightarrow \pi) = 2\pi \int_{\alpha}^{\pi} Q(\theta) \sin \theta d\theta$$

L'équation des droites peut s'écrire à partir de (II.18).

$$\log \frac{I_0}{I_{(\alpha)}} = \frac{2.303 \cdot N_0 \cdot \sigma(\alpha \rightarrow \pi) \cdot \rho \cdot t}{A}$$

A partir des différents points des droites de contraste, par la méthode des moindres carrés, nous avons déterminé leurs coefficients directeurs. Nous avons ainsi calculé à partir des résultats expérimentaux, les valeurs des sections efficaces de diffusion élastique et inélastique en dehors d'un angle  $\alpha$ . Elles sont reportés sur le tableau (II.3) pour  $H_2$  et  $O_2$  en fonction de la tension accélératrice des électrons, et de l'angle d'ouverture  $\alpha$  de l'objectif.

Nature du gaz	V (K.V)	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$
		$\cdot 10^{-20} \cdot \text{cm}^2$ ( $\alpha_0$ )	$\cdot 10^{-20} \cdot \text{cm}^2$ ( $\alpha_1$ )	$\cdot 10^{-20} \cdot \text{cm}^2$ ( $\alpha_2$ )	$\cdot 10^{-20} \cdot \text{cm}^2$ ( $\alpha_3$ )
Oxygène	80	41.8	51.0	52.3	60.0
	Z = 8 100	41.9	44.0	44.7	51.8
Hydrogène	80	3.7	5.0	5.4	-
	Z = 1 100	3.4	4.6	4.8	-

$\alpha_0$  = sans diaphragme de contraste de l'objectif.

**Tableau II.3**

### Discussion

Cette étude expérimentale nous a permis de déterminer les sections efficaces pour l'hydrogène et l'oxygène, les deux gaz que nous avons utilisé dans la suite de ce travail. Cette grandeur  $\sigma(\alpha \rightarrow \pi)$  caractérise le contraste de la diffusion simple. Elle est relié à l'intensité  $I_{(\alpha)}$  transmise à l'intérieur du diaphragme objectif après traversée de la couche gazeuse.

La section efficace dépend de la tension d'accélération des électrons, de la nature du gaz ainsi que sa pression et de l'angle d'ouverture de l'objectif  $\alpha$ .

Les sections efficaces partielles de diffusion globale est une contribution de la diffusion élastique et inélastique des électrons. D'après (II.26) le rapport des sections efficaces

pression maximale 200 torr.

température maximale 1300 K.

La qualité de l'image et sa définition justifie l'utilisation d'une chambre de réaction ouverte.



## BIBLIOGRAPHIE (Chapitre II)

- 1 - L. KUBIN, LEPINOUX, J. Microsc. Spectros. Electr. 9, (1984), p 319.
- 2 - L. MARTON, Bull., Class., Sc. Acad. Roy. Belg. 21, (1935), p 553.
- 3 - M. VON ARDENNE, Z. phys. Chem. B 51, (1942), p 61.
- 4 - I.M. ABRAMS, J.W. Mc BAIN, J. App. Phys. 15, (1944), p 607.
- 5 - T. ITO, K. HIZIYA, J. Electron microscopy. Japan 6, (1958), p 4.
- 6 - I.G. STOJANOVA, Bull., Acad. Sc. U.R.S.S., 23, 4, (1959), p 490.
- 7 - I.G. STOJANOVA, Colloque de Microsc. Electr. Moscou (17 Dec 1958), Biofisika 4: N° 4, (1959), P.483.
- 8 - H.G. HEIDE, J. Cell. Biol. 13, (1962), p.147.
- 9 - G. DUPOUY, F. PERRIER, L. DURRIEU, C. R. Acad. Sci. Paris 254, (1962), p.3786.
- 10 - F. NAGATA, Japan.J. Appl. Phys. Vol 11, N° 9, (1972), p.1239.
- 11 - H. HASHIMOTO, T. NAIKI, T. ETO, K. FUJIWARA, Japan. J. Appl. Phys. 7, (1968), p 946.
- 12 - J.C. LACAZE, Mémoire C.N.A.M. TOULOUSE, (1976).
- 13 - L. PONSOLLE, G. WROBEL, J.E. GERMAIN, CR Acad. Sci, Paris 268, (1969), p.1484.
- 14 - L. PONSOLLE, G. WROBEL, N. TAKAHASHI, K. ITO, J. Electr. Microsc. 19, 2, (1970). P.141.
- 15 - H. JABKHIRO, Thèse N°181-182, Université de LILLE, (1986),
- 16 - N. MARCILIO, Thèse N° 138, Université de LYON, (1989), p.90
- 17 - E.R. COHEN, K.M. GOWE, DUMOND.J.W., Fundamental constants of physics, N.YORK. (1957).
- 18 - Hand Book of Chemistry and Physics.
- 19 - G. DUVAUT, Mécanique des milieux continue, Ed. Masson, (1989).
- 20 - S. STRELKOV, Mécanique, Ed Mir Moscou, (1987), p.363.
- 21 - SEDILLE, Précis de mécanique des fluides, Dunod, Paris, (1962), p.6.
- 22 - SEDILLE, Précis de mécanique des fluides, Dunod, Paris, (1962), p.98.
- 23 - B. MARAIS, CR. Acad. Sc. Paris 270 B, (1970), p.1149.

24 - W. BOTHE, Ann. der Phys. 6, (1949), p.44.

25 - F. ARNAL, B. MARAIS, P. VERDIER, CR. Acad. Sc. Paris. 278 B, (1974), p.759.

26 - D. LOCATELLI, Thèse N° 760, Université P. SABATIER de TOULOUSE, (1981).

## **CHAPITRE III**

# **ETUDE CINETIQUE D' OXYDATION ET D' HYDROGENATION CATALYTIQUES DU GRAPHITE.**

## CHAPITRE III

ETUDE CINÉTIQUE DES RÉACTIONS D'OXYDATION ET D'HYDROGÉNATION  
CATALYSÉES PAR LE PLATINE.**III. 1 Introduction:**

L'étude de l'oxydation et l'hydrogénation catalytique du carbone est très importante pour plusieurs raisons.

- certaines impuretés contenues dans le charbon ou le graphite ont une action catalytique lors des réactions de gazéification par l'hydrogène ou l'oxygène, Ce travail nous permet d'élucider le mécanisme de cette action catalytique.

CAIRNS et coll (III.1) ont étudié par microscopie électronique en atmosphère contrôlée, et microanalyse locale par R.X, l'action catalytique des impuretés contenues dans le graphite lors de l'oxydation par l'oxygène.

- Le déclin des réserves naturelles en pétrole et en gaz naturel, permet le développement de nouveaux procédés de gazéification catalytique du charbon et du carbone pour la production des hydrocarbures. Cela n'est possible que si on maîtrise le mécanisme de ces réactions catalytiques. De nombreux procédés sont actuellement à différents niveaux de développement, et des études importantes ont été faites pour augmenter le taux de gazéification du charbon par l'utilisation de procédé catalytique de l'hydrogazéification. La connaissance du mécanisme de ces réactions permet de valoriser la production des hydrocarbures.

Le potentiel constitué par les réserves de charbon, ainsi que l'avantage que ce dernier présente d'être mieux réparti du point de vue géographique, ont ravivé l'intérêt de cette source d'énergie. Selon LAWSON (III.2) seulement aux Etats-Unis, les réserves récupérables de charbon sont plus de deux fois les réserves pétrolières de l'Arabie Saoudite, et presque deux-tiers des réserves mondiales récupérables de pétrole. Tandis que les réserves

mondiales, le pétrole et le gaz naturel sont discutées en termes de décennies de consommation, les réserves mondiales de charbon le sont en termes de siècles.

La recherche fondamentale que nous avons entreprise à deux objectifs spécifiques :

- Relation entre la cinétique globale et la cinétique locale de la réaction d'oxydation et d'hydrogénation catalytiques du graphite.

- Mécanisme des réactions  $(C + O_2)$  et  $(C + H_2)$  catalysées par le platine.

Les premières études microscopiques menées sur l'oxydation ou l'hydrogénation catalytique du graphite ou du carbone, ont commencé au début des années soixante.

L'un des premiers travaux mené sur ce genre de réactions a été réalisé par THOMAS (III.3), qui a utilisé la microscopie optique pour étudier l'oxydation du graphite catalysée par le molybdène. Il a remarqué qu'à 1270 K, les cristallites du trioxyde de molybdène passent à l'état liquide, et se déplacent suivant les directions cristallographiques  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  et  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  du plan basal du graphite. Ce déplacement des cristallites de  $MoO_3$  s'accompagne de l'oxydation du carbone par l'oxygène. Les mêmes expériences ont été effectuées par Mc KEE (III.4). BAKER et coll (III.5) ont étudié la même réaction catalytique par microscopie optique et par thermogravimétrie. La pression régnant dans le réacteur du microscope optique était de 100 KPa d'oxygène sec, la fusion des cristallites à 1025 K provoque la formation des trous, et la mobilité des cristallites métalliques fondus produit des canaux à la surface du graphite. L'activité catalytique persiste jusqu'à 1075K. Il a été suggéré que le molybdène a un état d'oxydation inférieur que dans  $MoO_3$ , qui normalement se sublime à cette dernière température.

BAKER et coll (III.5) ont suivi l'oxydation du graphite naturel catalysée par des cristallites de  $Mo$  et  $MoO_3$  par microscopie électronique en atmosphère contrôlée à une pression d'oxygène de 0,53 KPa. Le début de la réaction catalytique a été observé à  $870 \pm 30$  K, et s'étend jusqu'à  $980 \pm 30$  K. L'action locale du catalyseur se fait par formation des trous à travers la surface du graphite, leurs diamètres varient de 0,01 à  $0,1 \mu m$ . Il existe 2 formes de trous, les uns ont une forme hexagonale, les autres une forme circulaire, les hexagonaux progressent et tendent vers une forme circulaire. La formation des canaux par

déplacement des cristallites de platine sur le graphite ne commence qu'à  $1080 \pm 5$  K, et progresse jusqu'à 1340 K, où le déplacement devient très rapide. Les canaux se forment suivant les directions cristallographiques  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  et  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ . La largeur des canaux correspond à la taille des cristallites.

TOMITA et coll (III.6) en 1974, ont comparé la réaction d'hydrogénation catalytique du graphite par le fer, le cobalt, le nickel et le rhodium. Ces réactions chimiques ont été suivies par microscopie optique et par thermogravimétrie, avec une programmation de température de  $100 \text{ K.h}^{-1}$ . Ils ont comparé la réactivité par canaux suivant les deux directions cristallographiques citées ci-dessus. Pour tous les catalyseurs étudiés, le déplacement suivant la direction  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  est supérieure au déplacement suivant  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ . Pour le Fe; Co; Ni; et Rh, les rapports des déplacements sont respectivement de 4,7; 13,5; 25,3 et 10,0.

HENNIG (III.7), YANG et coll (III.8), ont décrit une méthode originale qui permet de visualiser les défauts sur la surface parfaite d'un solide. C'est la méthode de décoration par or, qui consiste à déposer une monocouche d'or sur la surface de l'objet à observer par microscopie électronique. Cette opération est suivie du chauffage pour permettre la nucléation des atomes d'or. Le déplacement des petits cristallites sous l'effet de la chaleur est arrêté par les bords des défauts de la surface, ce qui permet de rendre ces bords très denses aux passages des électrons lors de l'examen par microscopie électronique. Cette méthode est très intéressante, pour permettre de voir l'action d'un catalyseur sur les couches du graphite qui ne peuvent être visualisées par une analyse microscopique normale. HENNIG avait appliqué cette technique aux différentes séquences des réactions d'oxydation et d'hydrogénation du graphite catalysées par des cristallites métalliques, soit en présence d'atmosphères  $\text{Cl}_2/\text{O}_2$ , air,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , ou  $\text{O}_3$ , soit dans une solution oxydante. Pour ces différentes réactions, il a déterminé le taux de la réaction parallèle au plan du graphite (mode des canaux), et le taux perpendiculaire (mode des trous).

HENNIG a également suivi les réactions d'oxydations catalysées par les cristallites métalliques, il a observé que les métaux ont presque la même action catalytique sauf pour le vanadium qui est très actif. Les canaux ont le même diamètre que les cristallites qui les ont créés. Les cristallites de catalyseurs se placent sur les bords des marches de la surface, pénètrent à une certaine profondeur (de quelques couches) dans le graphite et se déplacent

suivant des directions privilégiée, ces déplacements correspondent aux directions cristallographiques  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  et  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  du graphite. Le graphite utilisé est un graphite naturel de Ticonderoga (New-York).

R.T.YANG (III.8) a également utilisé cette technique de décoration par l'or, pour étudier l'action de l'oxygène sur le graphite (Ticonderoga New-York) catalysée par le tungstène. Il a établi un modèle d'équations cinétiques des réactions faisant intervenir le graphite avec les différents gaz  $O_2$ ,  $H_2O$  et  $H_2$ , ainsi il a pu définir les taux relatifs de ces différentes réactions de gazéification.

R. T. YANG et C. WONG (III.9), ont étudié la réaction d'oxydation du graphite catalysée par des cristallites de tungstène, suivi de la décoration de la surface du graphite par l'or, ils ont noté que les carbones actifs sont soit situés sur les bords des marches, soit induits dans les défauts cristallins à la surface du graphite. Le seul mode d'attaque reporté est la formation des trous à travers la surface du graphite. Aucun mode d'attaque par canal n'a été observé. Les trous formés par la réaction d'oxydation catalysée par W ont une forme hexagonale, les trous formés par la réaction non catalytique ont une forme circulaire. Les réactions d'oxydations catalytiques ont été menées suivant différentes périodes, de 5 à 30 minutes avec une pression de 0,2 atm d'oxygène dans l'argon et à une température de 950 K. Le tungstène s'oxyde au contact de l'oxygène en  $WO_3$  qui catalyse l'oxydation du carbone suivant le mode du spill-over (épandage de l'oxygène à la surface du graphite à partir du catalyseur, suivie de la réaction chimique à la surface du graphite).

R. T. YANG et coll (III.10) ont également utilisé la technique de décoration par l'or de la surface du graphite, lors de son oxydation catalysée par des carbures ( $TaC$ ,  $WC$  et  $Mo_2C$ ) et des oxydes ( $Cr_2O_3$ ,  $WO_3$  et  $Ta_2O_5$ ). A une température de 950 K, et à une pression partielle d'oxygène de 0.2 atm dans l'argon. Ils ont noté que l'attaque par mode des canaux n'a été observée que dans le cas du trioxyde de molybdène. Les autres catalyseurs ont une action par création des trous.

Les bords des trous formés par les carbures ( $WC$ ,  $TaC$  et  $Mo_2C$ ) ont une forme hexagonale. dont les faces sont parallèles aux plans cristallographiques  $\{10\bar{1}0\}$ . Dans le cas des réactions non catalytiques, les trous dans le graphite sont circulaires et similaires à ceux créés par l'oxygène atomique. WANG et coll ont avancé que les résultats obtenus montrent

que les carbures métalliques servent à dissocier les molécules d'oxygène, et que cette dissociation est suivie par le mécanisme d'attaque par spill-over sur les bords des trous. Les oxydes ( $Cr_2O_3$ ,  $WO_3$  et  $Ta_2O_5$ ) forment des trous circulaires dans le graphite, les cristallites des oxydes se divisent et se dispersent au dessus de la surface, quand la température est au voisinage de la température de Tammann ( $=0.52 * T^\circ$  de fusion du catalyseur), le catalyseur se disperse par émission des petits cristallites vers les bords des trous, catalysant ainsi la réaction par contact.

P. GOETHEL et coll (III.11) ont également utilisé la technique de décoration du graphite par l'or et la microscopie électronique, pour étudier le mécanisme d'hydrogénation du graphite catalysée par le nickel. La taille des cristallites du nickel est inférieure à 200 nm. Le mode d'attaque observé est celui par canaux sur une monocouche de graphite suivant la direction cristallographique  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ . Le Ni est approximativement deux cent fois plus actifs que le Pt, et le taux de gazéification par monocouche en présence du Ni est de 240 fois supérieur à celui du Pt. Le mécanisme proposé est la dissolution du carbone dans le nickel, dissociation de  $H_2$  sur le catalyseur à l'interface, suivies de la réaction C dissout et H chimisorbé qui forment le méthane. L'étape limitante de cette réaction catalytique est la réaction à l'interface catalyseur-carbone dans les deux cas du mode d'attaque par monocouche ou polycouches (profondeur de plusieurs couches dans le graphite). Cette étape limitante est similaire à celle de la réaction de Fisher-Tropsch ( $CO + H_2$ ).

GOETHEL et coll (III.12), ont étudié l'hydrogénation du graphite catalysée par des cristallites du rhuthénium. La formation des canaux à polycouches commence à 810 K, ainsi que la récession des bords, et la formation des canaux à monocouche ne débute qu'à des températures voisines de 1120 K. Le rhuthénium a une action catalytique similaires à celle du platine, mais son activité est similaire à celle du nickel. Le mécanisme réactionnel proposé est la rupture des liaisons C - C au contact du catalyseur, le carbone diffuse dans le catalyseur, et réagit au contact des atomes d'hydrogène chimisorbés à la surface du métal. L'étape limitante du processus est la réaction à l'interface de contact métal-carbone, la même étape limitante est proposée pour la réaction de Fisher-Tropsch, qui correspond à l'attaque par le mode des canaux à monocouche.



GOETHEL et coll (III.13), ont décrit un modèle théorique des réactions gaz-carbone catalysées par des cristallites métalliques, et qui illustre l'interaction entre la diffusion du carbone dans le métal, et la réaction chimique à sa surface afin d'illucidé le mécanisme de déplacement des cristallites. Ce genre de réaction dépend du type du métal, de la nature du gaz, de la température de réaction et de la taille des cristallites.

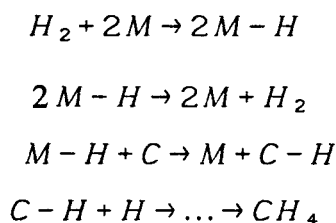
A. TOMITA et coll (III.14) ont mené des études d'hydrogénation catalytique du carbone par des métaux de transition, par thermogravimétrie et analyse des gaz. Ils ont noté que le méthane se forme à trois niveaux différents de température. Le carbone est complètement gazéifié à 1325 K sous une atmosphère d'hydrogène. Dans ces mêmes conditions, pour les réactions non catalytiques, le carbone seul n'est gazéifié qu'à 10 %. La vitesse de chauffe utilisée est de 100 K.h<sup>-1</sup>. L'ordre d'activité des métaux à basse température est le suivant :



La réactivité ne dépend pas seulement de l'espèce de catalyseur, mais également de la provenance du carbone et de la méthode de préparation du mélange carbone-métal. Le mécanisme de l'action catalytique de l'hydrogénation du carbone se fait suivant le modèle du spill-over.

R.T.REWICK et coll (III.15), ont suivi la gazéification de 3 types de carbone catalysées par différents métaux, le platine, le ruthénium, le rhodium, le palladium, le cobalt et le nickel, sous hydrogène. L'intérêt s'est porté plus sur le Pt à 0,8 et 5 % en taux massique supportés sur différents types de carbone. Cette étude a été suivie par thermogravimétrie et mesure de l'aire spécifique du solide à différents périodes de la gazéification. Ils ont remarqué que la réactivité n'est pas la même pour les différents types de carbone. Cette réactivité augmente avec la pression partielle d'hydrogène. Le taux de gazéification en présence du platine à 5 % est supérieur à celui correspondant à 0,8%. Le Pd, Co et Ni n'ont pas d'action catalytique à basse température, le rapport d'activité de Ru par rapport à celui du Rh, est de 2,7 à 925 K. A haute température l'ordre de l'activité est le suivant : Pt > Rh > Ru. Au cours des réactions de gazéifications à des températures de 620 K à 1060 K, l'aire de la surface du carbone reste inchangée, tandis que celle du Pt à 5 % passe

de 12,5 à 1,48  $m^2/g$ , et celle du Pt à 0,8 % de 0,66 à 0,079  $m^2/g$ . Le mécanisme réactionnel proposé est la chimisorption des molécules d'hydrogène suivie de leur dissociation et diffusion à la surface du graphite vers le site voisin du carbone.



BAKER et coll (III.16), ont suivi l'oxydation catalytique du graphite par l'oxygène en M.E.A.C (microscopie électronique en atmosphère contrôlée). Les deux catalyseurs choisis sont le platine et le palladium, à cause de leur activité dans plusieurs réactions d'oxydation. Le graphite utilisé est un graphite naturel (Ticonderoga, New York), la pression dans le microréacteur est de 5 torr d'oxygène. A 775 K, les cristallites métalliques forment des trous, ces trous s'étendent par la récession des bords, qui est due aux réactions carbone-oxygène non catalytique. A 1010 K, les cristallites de platine dont la taille est inférieures à 25 nm, forment des canaux qui font entre eux des angles de 60 et 120°, et d'habitude orientés parallèlement à la direction  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  du graphite. Les cristallites de diamètre supérieur à 100 nm se propagent d'une façon irrégulière et que l'interface métal-carbone a une forme hexagonale. Ces faces sont parallèles à la direction  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ . Tous les canaux provoqués par les cristallites ont des caractéristiques communes. Les mêmes observations ont été faites pour le Pd, mais à des températures différentes, l'attaque par trous commence à 710 K, et la mobilité des cristallites métalliques à 590 K. Ils ont remarqué que l'oxygène humide inhibe la réaction. Le taux de réactions catalytiques correspond au taux de propagation du canal, qui est inversement proportionnel à sa largeur, cela montre que quelque soit la taille des cristallites, la quantité gazéifiée est la même.

BAKER et coll (III.17), se sont intéressés dans leurs travaux aux catalyseurs bimétalliques platine-iridium, et ils ont également mené des études sur l'hydrogénation du graphite provenant du Ticonderoga (N.York) catalysée par le platine et l'iridium. Ces expériences ont été suivies par M.E.A.C sous une pression d'un torr d'hydrogène. L'attaque par canaux pour le platine a été observée à une température de 1120 K, à 1320 K pour l'Ir et à 1240 K pour l'alliage Pt-Ir. Les cristallites ont gardé des diamètres constants et les

largeurs des canaux n'ont pas changé. Le taux de propagation des cristallites du (Pt-Ir) est le même que celui du platine, celui de l'iridium est supérieur. Il a été suggéré que la surface des cristallites d'alliages Pt-Ir sont riches en Pt sous ces conditions expérimentales. BAKER avait établi une relation entre la taille des cristallites et la vitesse de formation des canaux. La vitesse de formation des canaux est inversement proportionnelle à la racine carrée de la taille des cristallites. La formation des canaux due au déplacement des cristallites se fait suivant la direction cristallographique  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ . L'énergie d'activation de la réaction locale ( $C + H_2$ ) catalysée par un cristallite métallique (correspond à son déplacement) a pu être déterminée graphiquement. Cette énergie est liée à la pente de la droite correspondant à la variation du logarithme de la vitesse de déplacement du cristallite en fonction de l'inverse de la température ( $1/T$ ). Tous les cristallites métalliques ne sont pas actifs à la même température, leur mobilité générale a été relevée à la température de 1270 K pour le Pt, 1440 pour l'Ir et 1320 pour l'alliage Pt-Ir.

HOLSTEIN et BOUDART (III.18), ont étudié l'hydrogénation du noir de carbone catalysée par le platine. Le platine a été déposé par imprégnation sur le carbone à un taux massique de 1%, l'échantillon est chauffé dans un réacteur sous un mélange de  $H_2/He$  ou  $D_2/He$ . Les gaz à la sortie du réacteur sont analysés par chromatographie. La mesure de l'aire spécifique du carbone par la méthode B.E.T est de  $102 m^2/g$ , et avec catalyseur une aire spécifique de  $91 m^2/g$ . Les taux de réaction pour la réaction du carbone avec  $H_2$  et  $D_2$  en présence ou non de catalyseur ont été mesurés à différentes températures. L'extrapolation de la courbe de la loi d'Arrhénius vers les faibles températures montrent que les réactions catalytiques sont 2000 fois plus rapide que les réactions  $C + H_2$  ou  $D_2$  non catalysées à 890 K. La réaction catalytique est d'ordre zéro par rapport à l'hydrogène, contrairement à la réaction d'hydrogénation non catalysée qui dépend de la pression d'hydrogène. L'étude cinétique montre que l'étape déterminante de la réaction est la rupture de la liaison C-C, et que la catalyse de la réaction d'hydrogénation par le platine ne se fait pas suivant le schéma du spill-over d'hydrogène. Le rôle du platine est d'abaisser l'énergie d'activation de la rupture de la liaison C-C et l'arrachement de l'atome de carbone de sa matrice, bien que le catalyseur sert comme source d'atomes d'hydrogène qui convertissent le carbone en méthane suivant ces deux schémas. Par l'apport d'hydrogène du platine vers l'interface platine-carbone, cet apport d'atomes d'hydrogène ne correspond

pas à l'étape limitante de la réaction globale de formation du méthane. Le résultat montre que le rôle primaire du catalyseur, est la rupture de la liaison C-C, plutôt que la dissociation des molécules d'hydrogène dans le cas de la réaction catalytique du carbone et d'hydrogène.

YIE (III.19) a également étudié l'hydrogénation du carbone non graphitique. La dispersion des tailles des cristallites de platine a été déterminée par chimisorption d'hydrogène, la détermination de l'aire de la surface spécifique par la méthode B.E.T, et les observations par microscopie électronique effectuées à la fin de chaque étape de l'hydrogénolyse menée en isotherme. La variation de l'aire de la surface spécifique en fonction de la fraction de carbones gazéifiés augmente et passe par un maximum pour une fraction gazéifiée de 0,6; cela peut expliquer la formation de canaux à la surface du graphite. Ces hydrogénations ont été menées à des températures de 925 K, 973 K et 1023 K. YIE a conclu que le platine catalyse la réaction d'hydrogénation. Le taux d'hydrogénation en fonction de la fraction massique gazéifiée augmente, passe par un maximum et décroît. Cette variation peut être expliquée par la croissance de la taille des cristallites de platine. L'étape déterminante de la réaction catalytique est la rupture de la liaison C-C à la surface des cristallites de platine.

P. GOETHEL et coll (III.20) ont étudié par microscopie électronique et par la technique de décoration par l'or, le mécanisme de l'hydrogénation du graphite catalysée par les cristallites du platine déposés par évaporation et nucléation sous vide. L'hydrogénation catalytique se fait par déplacement des cristallites qui forment des canaux à monocouche. Le graphite utilisé est un graphite naturel provenant de Ticonderoga (N.York). Les expériences ont été menées à des températures de 670 à 1320K. L'atome d'hydrogène est très réactif sur le carbone, aucune attaque par trous n'a été observée. GOETHEL et coll ont conclu que le mécanisme du spill-over n'a pas eu lieu. Les déplacements des cristallites prennent naissance sur les défauts du plan basal, ou à partir des bords des marches, et le cristallite agit sur la monocouche en se déplaçant suivant les directions cristallographiques  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  et  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ . La réaction catalysée par le platine est d'ordre zéro par rapport à l'hydrogène. L'étape déterminante du processus est la réaction chimique à l'interface métal-carbone. Ces auteurs ont noté que le taux de gazéification est une loi linéaire croissante en fonction de la taille des cristallites.

Le mécanisme réactionnel proposé est le suivant :

- 1 - Le platine catalyse la rupture de la liaison C-C.
- 2 - La chimisorption d'atomes d'hydrogène sur le platine, suivie de la réaction à l'interface Pt-carbone.
- 3 - La réaction directe ( $H_2 + C$ ) à l'interface Pt-carbone.

Pour plusieurs auteurs, c'est le 1 et 3 qui sont les étapes déterminantes de la réaction.

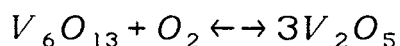
Le mécanisme du Spill-over contredit l'indépendance de la réaction vis à vis de la pression d'hydrogène. Ce mécanisme peut-être obtenu en calculant le taux du méthane produit en se basant sur la chimisorption d'hydrogène. Le seul mécanisme plausible pour l'attaque par monocouche du platine est la dissolution du carbone dans le platine, et sa diffusion dans le volume ou à la surface externe du cristallite du platine où à lieu la réaction de méthanation. L'étape déterminante ne correspond pas à la diffusion du carbone, mais à l'équilibre de la réaction entre le carbone et l'hydrogène chimisorbé à la surface du platine, une comparaison intéressante a été faite entre les mécanismes de gazéification du carbone par les deux modes (à monocouche et à multicouches) par des cristallites de Pt, et la mesure du taux global de la réaction, ces mesures montrent que les 3 modes opèrent suivant le même mécanisme proposé ci-dessus. Ces mécanismes correspondent à ceux de la réaction de méthanation ( $CO + H_2$ ), l'accord des données cinétiques entre ces deux réactions (Métal graphite /  $H_2$ , et métal /  $CO / H_2$ ) indique une même étape limitante de la réaction. La mobilité des cristallites est gouvernée par les forces d'adhésion entre le platine et les bords du graphite, la face préférentielle mouillée par le Pt est la face cristallographique  $\{10\bar{1}0\}$ .

P. GOETHEL et coll (III.21) ont repris les mêmes études, mais dans le cas de l'oxydation catalysée par les différents métaux : le platine, le cuivre, le vanadium, et l'oxyde de vanadium  $V_2O_5$ , la pression partielle d'oxygène utilisée est de 0,1 atm dans l'hélium. L'attaque par formation des canaux à monocouche a été observée en présence des 4 catalyseurs. Les séquences suivies pour l'attaque par formation des canaux à monocouche ou à multicouches sont les suivantes :

- 1- Rupture de la liaison C - C à l'interface (C-catalyseur).
- 2- Transport de l'atome (ou ion) d'oxygène à travers le cristallite du catalyseur.
- 3- Oxydation du carbone à l'interface catalyseur-gaz.

L'oxydation du graphite par le Pt a été étudiée à 1020 K. Les 2 formes d'attaques par formation des canaux ou des trous à monocouche, la vitesse de déplacement par attaque à monocouche est supérieure à celle d'attaque par multicouches. La rupture de la liaison C-C est l'étape limitante de l'attaque par monocouche, la propagation des cristallites se fait suivant les directions cristallographiques  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ . En présence du cuivre, la réaction a été suivie à 820 K. Les cristallites observés se déplacent à la même vitesse pour des profondeurs à multicouches et à une vitesse supérieure dans le cas d'une profondeur équivalente à une couche. Le mécanisme proposé ici est le transfert d'oxygène vers l'interface carbone- catalyseur, et l'étape déterminante est la rupture de la liaison C-C dans le cas du déplacement des cristallites par monocouche. Le taux de catalyse par le Cu suivant ce dernier mode est supérieur à celui du Pt, peut-être parce que le transfert de l'oxygène par la réaction ( $CuO + C \rightarrow Cu + CO$ ) est facilitée dans ce cas, l'étape limitante étant la réaction à l'interface  $CuO - C$ .

La réaction catalysé par  $V_2O_5$  a été menée à une température de 870 K, les 2 modes d'attaques ont été observés, l'attaque par canaux et par trous. La vitesse de déplacement des cristallites pour la formation des canaux est proportionnelle à leurs tailles. Le taux de gazéification est une fonction linéaire croissante en fonction de la surface des cristallites métalliques. Cela montre que l'étape limitante est la réaction à la surface du catalyseur exposé à  $O_2$ . Le résultat trouvé est celui discuté dans la littérature par (III.4) et (III.22), qui suggèrent le mécanisme d'oxydoréduction avec transfert d'oxygène, la réduction de  $V_2O_5$  en  $V_6O_{13}$  à l'interface (catalyseur-carbone), et l'oxydation de  $V_6O_{13}$  en  $V_2O_5$  à l'interface ( $O_2$  - catalyseur). Le carbone est oxydé à l'interface (Carbone-Oxygène) par combinaison avec 2 atomes d'oxygène de  $V_2O_5$  formant  $V_6O_{13}$ .



l' action catalytique  $V_2O_5$  (ou  $V$ ) se fait par la récession des bords des trous à monocouche du graphite autour du métal ou son oxyde, les trous formés sont hexagonaux, tandis que ceux formés par action non catalytique sont circulaires. Le taux d'avancement de la réaction catalytique est 110 fois supérieur à celui des réactions non catalytique. Les trous hexagonaux formés dont les faces sont parallèles aux plans cristallographiques  $\{11\bar{2}0\}$  et  $\{10\bar{1}0\}$  du graphite. Cette action catalytique se fait par contact entre le carbone et le métal (ou son oxyde).

Cette étude bibliographique montre la complexité de la réaction catalytique d'oxydation, ou d'hydrogénation du graphite. Ces réactions catalytiques dépendent :

- de la nature du carbone.
- du mode de dépôt des cristallites du catalyseur sur le carbone, et ses conditions expérimentales.
- de la température du milieu réactionnel.
- de la pression et la nature du mélange gazeux.
- de la nature du catalyseur.

Les différentes techniques utilisées pour étudier ce genre de réactions sont de deux types :

1) Un suivi global par :

- Thermogravimétrie pour suivre le taux de carbone gazéifié.
- Analyse des gaz par chromatographie, et le taux de réaction à différent moment au cours de la réaction

2) Un suivi local et microscopique par:

- microscopie électronique en atmosphère contrôlée
- technique de décoration des défauts de la surface par l'or, suivi d'examen microscopique.
- diffraction électronique ou rayon X, pour déterminer la structure des catalyseurs pendant ou après leurs actions catalytiques

La plupart des études menées sur les catalyseurs métalliques rapportent que les réactions catalytiques d'oxydation ou d'hydrogénation sont indépendantes de la pression du gaz, sauf s'il n'y a pas d'étapes intermédiaires d'oxyde métallique qui permet le transfert d'atomes d'oxygène, comme pour  $\text{CuO}$  et  $\text{V}_2\text{O}_5$  dans ((III.21)). Le seul produit des réactions d'hydrogénation à des températures inférieures à 1800K est le méthane.

Trois modes d'action catalytique ont été relevés :

- Le mode d'action avec formation des trous.
- Le mode d'action par déplacement des cristallites du catalyseur et formation des canaux à plusieurs couches de profondeur.
- Le mode d'action par déplacement des cristallites du catalyseur, et formation des canaux à monocouche.

L'étape déterminante de ce dernier mode a été comparée à l'étape limitante de la réaction de Fischer-Tropsch ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) (III.11,12,20), et également semblable au mécanisme inverse du dépôt de carbone sur les catalyseurs lors des réactions de décomposition catalytique de l'acétylène sur le Pt et le Ni (III.23,24,25), ainsi que la réaction de cokéfaction du cyclopentane sur  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (III.26).

Nous nous sommes intéressés aux réactions d'hydrogénation et d'oxydation du graphite catalysées par le platine, dont le mode de préparation des échantillons est détaillé au chapitre (I). Nous avons suivi l'évolution de la réaction par thermogravimétrie, et par microscopie électronique en atmosphère contrôlée.



### III. 2. Cinétique d'oxydation et d'hydrogénation par thermogravimétrie.

La thermogravimétrie a été depuis longtemps une technique de choix, non seulement pour étudier la stabilité thermique des solides, mais elle permet également la détermination des paramètres cinétiques des réactions de décomposition thermique en présence ou en absence d'un gaz réactif.

Cette technique permet la détermination des constantes cinétiques telles que, l'énergie d'activation, l'ordre de la réaction et le facteur préexponentiel, soit en isotherme, soit en programmation de température (thermogravimétrie dynamique), en appliquant un modèle cinétique approprié à la méthode expérimentale utilisée. La thermogravimétrie isotherme a l'avantage de montrer l'évolution du système uniquement en fonction du temps, tandis que dans la thermogravimétrie dynamique ou vraie, la forme des thermogrammes est due simultanément à l'influence de la loi que suivrait le système étudié, s'il était maintenu à température constante, et à l'influence accélérante de la température. C'est surtout cette dernière méthode qui est la plus utilisée à cause des avantages qu'elle présente. Une seule expérience peut-être utilisée pour évaluer les paramètres cinétiques, ce qui évite les erreurs expérimentales associées à la préparation d'échantillons pour plusieurs expériences comme le nécessite la thermogravimétrie isotherme, ainsi que l'élimination des difficultés rencontrées avec la méthode isotherme concernant le temps nécessaire pour que l'échantillon atteigne la température désirée, et les phénomènes qui peuvent se produire pendant ce temps.

De nombreuses méthodes permettant la détermination des paramètres cinétiques ont été proposées (III. 27-32), nous allons énumérer les plus utilisées mais sans les détailler. Elles sont toutes basées sur les équations analogues à celles de la cinétique formelle homogène.

Soit une courbe thermogravimétrique idéale présentant un seul stade de perte de masse :

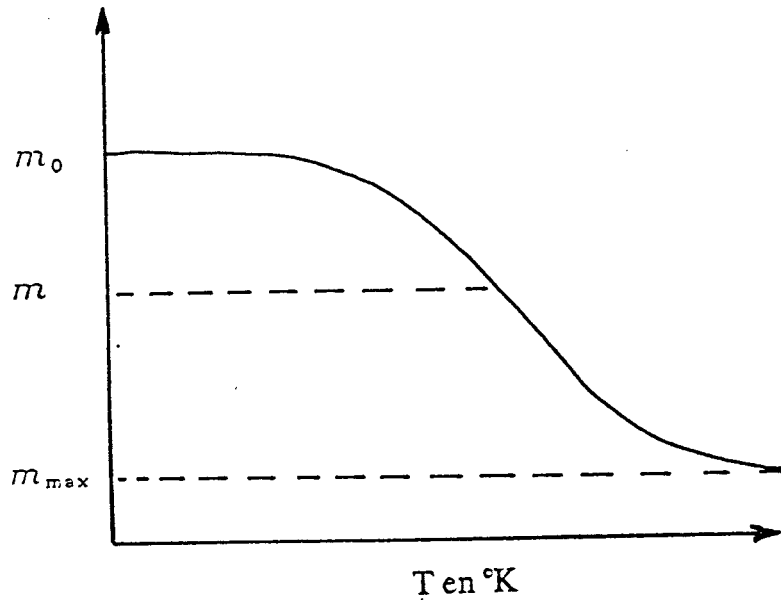


Figure (III.1) : Exemple de profil de perte de masse par thermogravimétrie.

$m_0$  = la masse initiale.

$m_{\text{max}}$  = la masse résiduelle.

$m$  = la masse à une température intermédiaire

Les deux paramètres fréquemment utilisés en cinétique sont : le degré d'avancement de la réaction  $\zeta$  et le taux d'avancement  $\alpha$ .

Le degré d'avancement est défini comme suit :

$$\zeta_x = \frac{m_0 - m_x}{m_0} \quad (\text{III.1})$$

sa valeur maximale est obtenu pour  $m_x = m_{\max}$

$$\zeta_{\max} = \frac{m_0 - m_{\max}}{m_0} \quad (\text{III.2})$$

donc

$$0 < \zeta_x < \zeta_{\max}$$

Le taux d'avancement est défini comme suit :

$$\alpha_x = \frac{m_0 - m_x}{m_0 - m_{\max}} = \frac{\zeta_x}{\zeta_{\max}} \quad (\text{III.3})$$

dans ces conditions :

$$0 < \alpha_x < 1$$

La vitesse de conversion du solide contrôlée par le régime chimique s'exprime sous la forme suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = K \cdot P^m \cdot (1 - \alpha)^n \quad (\text{III.4})$$

K : est la constante de la vitesse.

P : la pression du gaz réactif.

(1 -  $\alpha$ ) : la fraction de masse réactive restante.

m et n : ordres de la réaction par rapport au gaz et au solide.

Pour une pression partielle constante, l'équation (III.4) peut s'écrire comme suit:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K' (1 - \alpha)^n \quad (\text{III.5})$$

avec  $K' = K \cdot P^m$

On retrouve donc l'équation habituelle de dégradation thermique. Elle peut s'exprimer sous la forme d'une équation du type Arrhénius.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \cdot (1 - \alpha)^n \quad (\text{III.6})$$

ou A est le facteur préexponentiel, et E l'énergie d'activation. La température dans les conditions thermogravimétriques dynamiques est une fonction du temps:

$$T = T_0 + \alpha \cdot t \quad (\text{III.7})$$

soit

$$\alpha = \frac{dT}{dt} \quad (\text{III.8})$$

et l'équation (III.6) devient:

$$\frac{d\alpha}{(1 - \alpha)^n} = \frac{A}{\alpha} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \cdot dT \quad (\text{III.9})$$

Le second membre de l'équation (III.9) ne peut pas être intégré sous une forme finie, sur la base de l'équation (III.9). Plusieurs auteurs ont proposé un grand nombre de technique de calcul de cet integrale, parmi lesquelles nous pouvons considérer deux types, le premier appelé " méthode à une courbe " qui déduit les paramètres cinétiques d'une seule courbe T.G. Le second appelé " méthode à plusieurs courbes " où l'on déduit les mêmes paramètres à partir de plusieurs courbes enregistrées sous différentes conditions.

Nous avons choisi d'utiliser pour notre étude thermogravimétrique la méthode à une courbe.

Il existe deux catégories de méthodes de résolution de l'équation (III.9), des méthodes différentielles et des méthodes intégrales.

a) Méthodes différentielles

Parmi les méthodes différentielles, la méthode la plus employée est celle de E.S Freeman et B Caroll (III.27). Elle consiste à prendre le logarithme des deux membres de l'équation (III.6).

$$\ln \frac{d\alpha}{dt} = \ln A - \frac{E}{RT} + n \ln(1 - \alpha) \quad (\text{III.10})$$

$$\Delta \ln \frac{d\alpha}{dt} = -\frac{E}{R} \Delta \left( \frac{1}{T} \right) + n \Delta \ln(1 - \alpha) \quad (\text{III.11})$$

Ainsi en portant  $(\Delta \ln \left( \frac{d\alpha}{dt} \right)) / (\Delta \ln(1 - \alpha))$  en fonction de  $(\Delta(1/T)) / (\Delta \ln(1 - \alpha))$  on obtient une droite dont la pente représente la valeur  $(-E/R)$  et l'ordonnée à l'origine est  $n$ .

Les avantages de cette méthode proviennent du fait que la valeur de  $n$  n'a pas à être supposée, et qu'on peut l'employer sur des parties choisies de la courbe A.T.G.

Cette méthode est préférée, comme les autres méthodes différentielles, si les courbes  $(dT/dt)$  (T.G.D) sont enregistrées automatiquement, car la détermination graphique des dérivées introduit souvent des erreurs très importantes.

Une autre méthode a été proposée (III.28); on suppose que  $n=1$  et on trace

$$\ln(dm/dt) \text{ en fonction de } \frac{1}{T} \quad (\text{III.12})$$

En partant de l'équation:

$$\ln \frac{dm/dt}{m} = \ln \frac{A}{m_0} - E/RT \quad (\text{III.13})$$

ou  $m$  est la masse à l'instant  $t$ , et  $m_0$  la masse au départ.

Il en résulte une droite dont la pente permet de déterminer  $E$ . Le point de rencontre de la droite avec l'axe des ordonnées permet de déterminer  $A$ .

Cette méthode n'est valable que dans le cas où la réaction est du premier ordre par rapport au solide.

Il existe une autre méthode différentielle, appelée méthode du point-maximum (III.29), mais elle est moins précise.

#### b) Méthodes intégrales.

L'intégration de l'équation (III.9) nous donne:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{a} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (\text{III.14})$$

Le premier membre de cette équation est appelée "intégrale du taux de conversion", son intégration est la suivante:

**pour  $n \neq 1$**

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{1 - (1-\alpha)^{(1-n)}}{1-n} \quad (\text{III.15})$$

**Pour  $n = 1$**

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{1-\alpha} = -\ln(1-\alpha) \quad (\text{III.16})$$

Le deuxième membre de l'équation (III.13) est nommé "intégrale de température": Cette intégrale ne possède pas, par contre, de solution analytique. Les solutions d'approche utilisées sont souvent par développement en série.

On pose  $X = E/RT$  dans l'intégrale de température:

$$\frac{A}{\alpha} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT = \frac{AE}{\alpha R} \cdot \int_x^\infty \frac{\exp(-X)}{X^2} dX = \frac{AE}{\alpha R} \cdot P(X) = I(T) \quad (\text{III.17})$$

où  $P(X)$  peut-être intégré par partie, on obtient:

$$P(X) = \frac{\exp(-X)}{X} - \int_x^\infty \frac{\exp(-X)}{X} dX \quad (\text{III.18})$$

Cette dernière intégrale admet pour développement en série l'expression suivante:

$$\int_x^\infty \frac{\exp(-X)}{X} dX = \frac{\exp(-X)}{X} \cdot \left( 1 - \frac{1!}{X} + \frac{2!}{X^2} - \frac{3!}{X^3} + \dots + ((-1)^n) \frac{n!}{X^n} \right) \quad (\text{III.19})$$

DOYLE (III.30) et ZSAKO (III.31), en utilisant ce développement en série, ont construit des tableaux donnant  $\ln(P(X))$  pour  $X$  discret.

A.W. COATS et J.P. REDFERN (III.32) dont la méthode est la plus largement utilisée, se servent des trois premiers termes de l'expression du développement; l'intégrale de température s'écrit:

$$I(T) = \left( 1 - 2 \frac{RT}{E} \right) \cdot \frac{RT^2}{E} \cdot \exp(-E/RT) \quad (\text{III.20})$$

on a  $g(\alpha) = A/\alpha \cdot I(T)$  avec  $\alpha = dT/dt$

$$g(\alpha) = \frac{ART^2}{\alpha E} \cdot \left( 1 - 2 \frac{RT}{E} \right) \cdot \exp(-E/RT) \quad (\text{III.21})$$

$$\frac{g(\alpha)}{T^2} = \frac{AR}{\alpha E} \cdot \left( 1 - 2 \frac{RT}{E} \right) \exp(-E/RT) \quad (\text{III.22})$$

on introduit le logarithme pour les 2 membres.

$$\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right) = \ln \frac{AR}{\alpha E} \cdot \left( 1 - 2 \frac{RT}{E} \right) - \frac{E}{RT} \quad (\text{III.23})$$

On trace  $(\ln g(\alpha)/T^2)$  en fonction de  $1/T$ , on obtient une droite dont la pente permet de déterminer  $E$ , et dont le point de rencontre de la droite avec l'axe des ordonnées permet de déterminer  $A$ . La détermination de  $n$  dans l'expression de  $g(\alpha)$  peut se faire par itération, c'est-à-dire chercher la valeur de  $n$  qui linéarise l'équation.

Cette méthode est plus rapide par rapport aux méthodes précédentes, mais elle utilise seulement les données de l'A.T.G.

### III.2.1 Etude de l'oxydation.

#### 1) Analyse cinétique.

La méthode de A.W. COATS et J.P REDFERN (III.32) a été utilisée pour déterminer les paramètres cinétiques des réactions d'oxydation des échantillons (GO, G2 et G10) en programmation de température. Nous avons appliqué cette méthode à nos résultats expérimentaux obtenus dans les conditions suivantes:

masse des échantillons de 8 mg, vitesse de chauffage de  $20 K \cdot mn^{-1}$  et débit du gaz de balayage  $3 l \cdot h^{-1}$ . Comme le platine est déposé à la surface du graphite et que ce dernier à une structure cristalline ordonnée, l'oxygène réagit donc sur la surface externe des feuillets du graphite, ce que confirme l'étude de l'oxydation du graphite suivie par les rayons X à petits angles (III.33), donc il y a absence des phénomènes de diffusion du gaz et de transfert de masse à travers les feuillets du graphite. On peut donc considérer que la réaction se déroule suivant un régime chimique, et l'équation (III.5) peut-être utilisée comme modèle cinétique décrivant la réaction d'oxydation de nos matériaux, comme nous l'avons montré au paragraphe III.2, cette équation s'écrit comme suit :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot (1-\alpha)^n \quad \text{(III.6)}$$

$n$  = ordre de réaction.

$E$  = énergie d'activation.

$A$  = facteur préexponentiel.

$\alpha$  = taux de gazéification.



La méthode de calcul des paramètres cinétiques de COATS et REDFERM, consiste à tracer la courbe  $[\ln G(\alpha)/T^2]$  en fonction de  $[1/T]$ . Cette courbe doit être linéarisée par un bon choix de la valeur de l'ordre  $n$  par rapport au solide, la pente de la droite nous permet de déterminer  $E$ , et l'ordonnée à l'origine, le facteur préexponentiel  $A$ .

En appliquant cette méthode aux courbes A.T.G obtenues avec les échantillons G0, G2 et G10, nous avons établi un calcul numérique qui nous permet de déterminer les valeurs de  $[\ln \frac{G(\alpha)}{T^2}]$  pour différentes valeurs de  $n$  par la méthode des moindres carrés. En faisant varier la valeur de  $n$  par pas de 0,1. La valeur exacte de  $n$  est celle qui linéarise la droite, et fournit une valeur minimale de l'écart-type sur la pente, ainsi qu'une estimation de l'erreur sur le coefficient directeur de la droite.

## 2. Résultats expérimentaux:

Les thermogrammes des réactions d'oxydation des échantillons G0, G2 et G10 sont présentés aux figures (III.2-7). Pour des températures inférieures à 900 K, les échantillons adsorbent l'oxygène. Cette adsorption à la surface des échantillons (graphite, ou graphite et platine pour G2 et G10) se manifeste par un gain de la masse qui est proportionnel au taux de platine contenu dans l'échantillon.

On remarque que le platine adsorbe plus l'oxygène que le graphite. A partir de 800K, les échantillons comportant le platine commence à s'oxyder à une vitesse proportionnelle au taux de platine, Le graphite seul ne commence à s'oxyder qu'à partir de 950 K. Au cours de l'oxydation, à des températures avoisinants 1150 K, les vitesses d'oxydation des différents échantillons deviennent constantes à une pression donnée.

La quantité d'oxygène chimisorbée ainsi que la température du début de l'oxydation du graphite sont indépendantes de la pression du gaz.

Sur tous les thermogrammes, au cours de l'oxydation, le taux de gazéification de G2 et G10 est légèrement supérieur à celui de G0, cela est dû à l'action catalytique du platine sur l'oxydation du graphite par l'Oxygène.

L'étude cinétique de l'oxydation du graphite en fonction de la température, nous a permis de déterminer l'énergie d'activation et l'ordre par rapport au graphite, en gardant la pression du gaz constante au cours des transformations chimiques.

Le traitement numérique appliqué pour le calcul des paramètres cinétiques par itération de la valeur de  $n$  entre 1 et 10, par pas de 0.1, permettant la linéarisation de l'équation (III.23), avec un choix judicieux des intervalles des points des thermogrammes, montre que la loi est linéaire en deux intervalles de températures, le premier est compris entre 880 et 980K. Le deuxième au delà de 980K. La première phase correspond à une réaction d'oxydation catalytique. La deuxième à une oxydation catalytique et non catalytique. D'après ces calculs cinétiques. Les figures (III.9) et (III.10) montrent cette évolution correspondant aux pressions partielles d'oxygène à 0.05 et 0.1 atm (la pression totale du mélange ( $O_2 + N_2$ ) est de 1 atm)

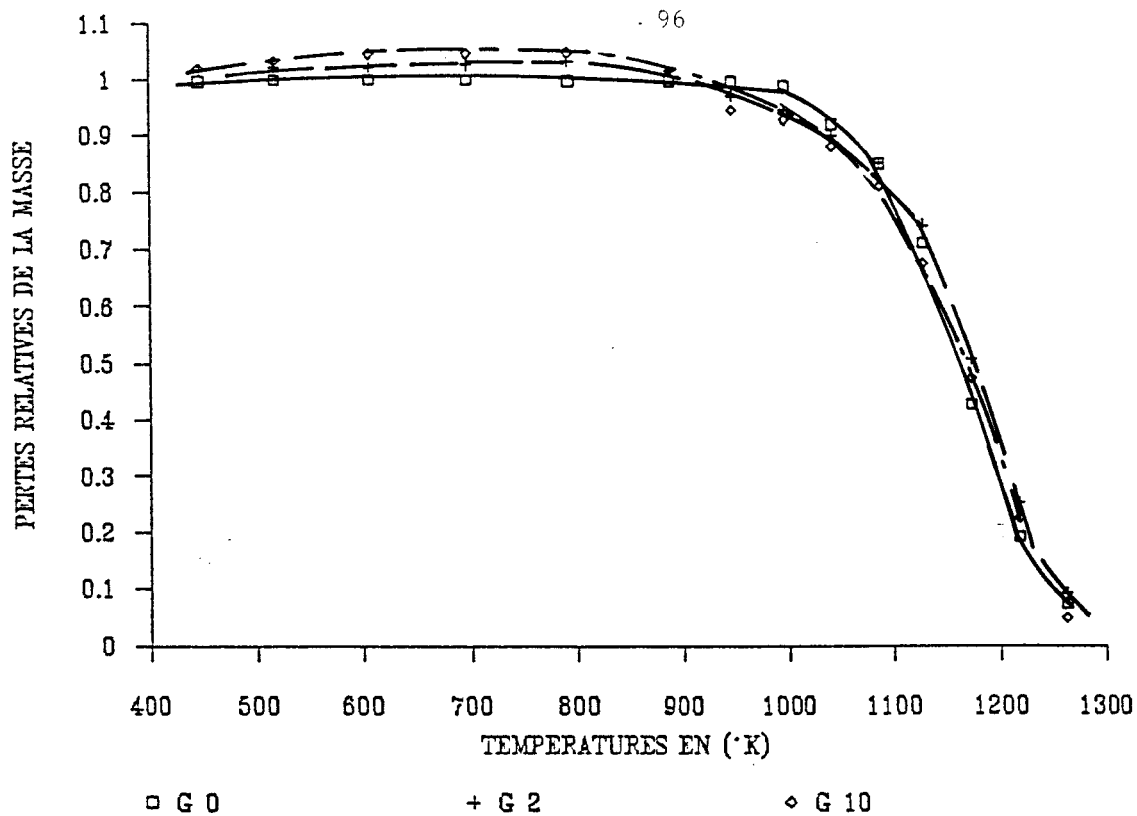


FIG (III.2) : Thermogramme d'oxydation à pression d'oxygène de 1 atm.

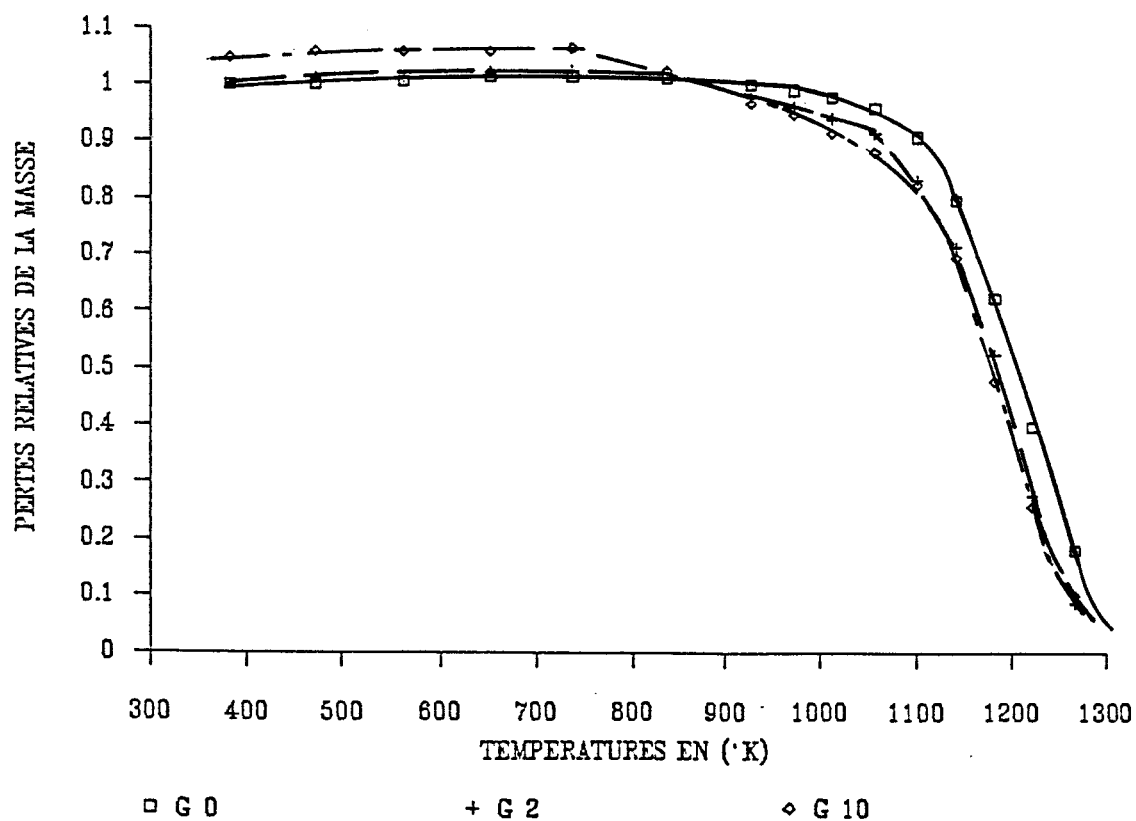


Fig (III.3) : Thermogramme d'oxydation à pression d'oxygène de 0.5 atm

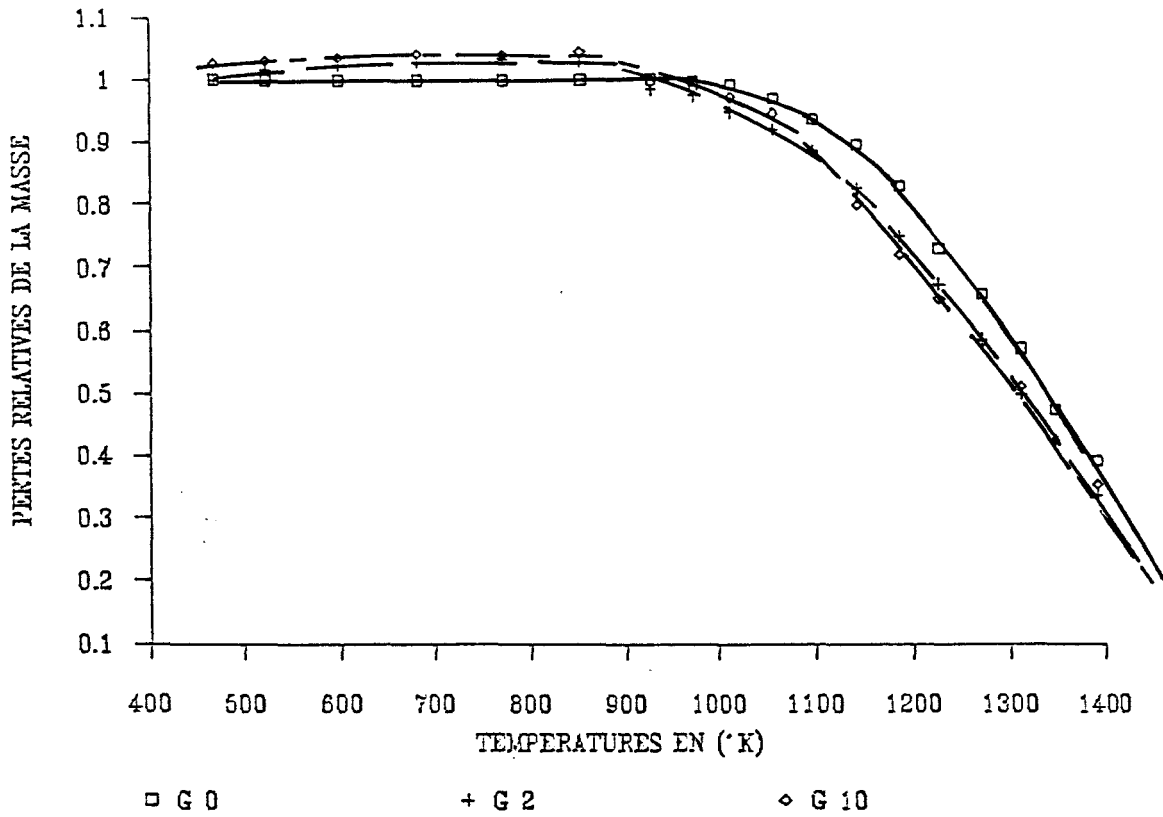


FIG (III.4) : Thermogramme d'oxydation à pression d'oxygène de 0.1 atm

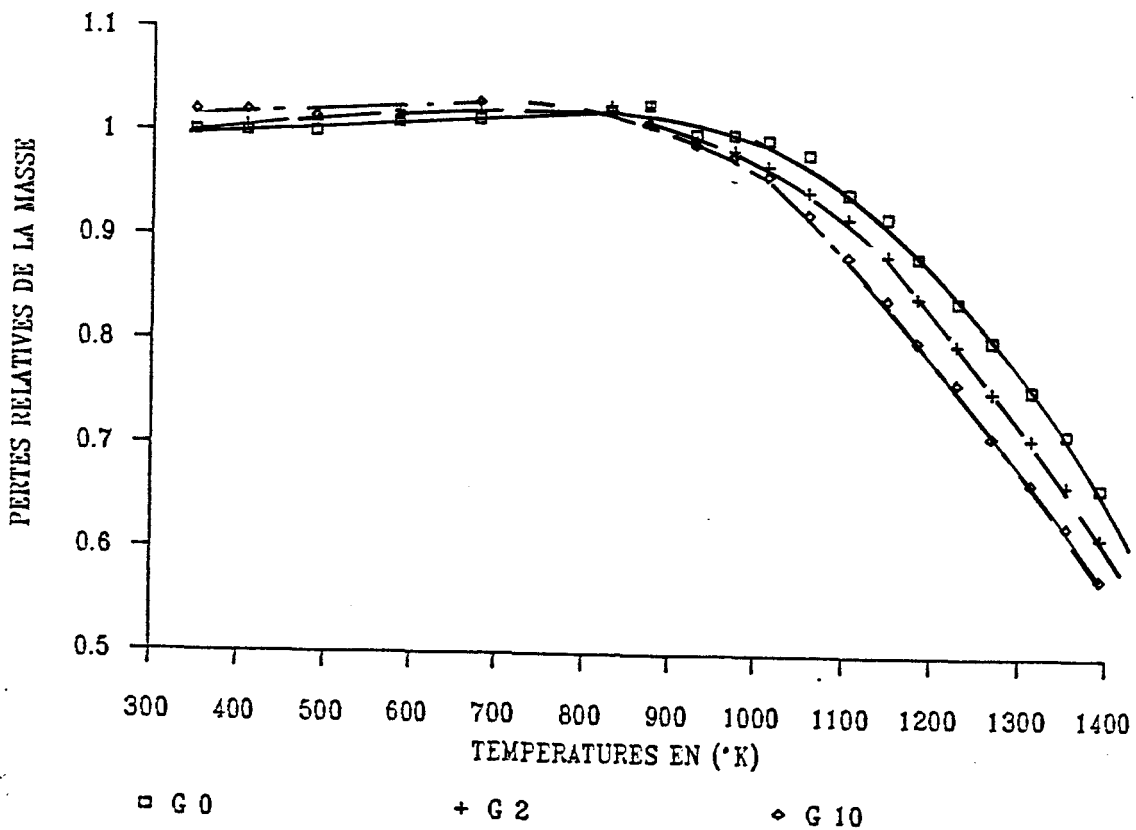


FIG (III.5) : Thermogramme d'oxydation à pression d'oxygène de 0.05 atm

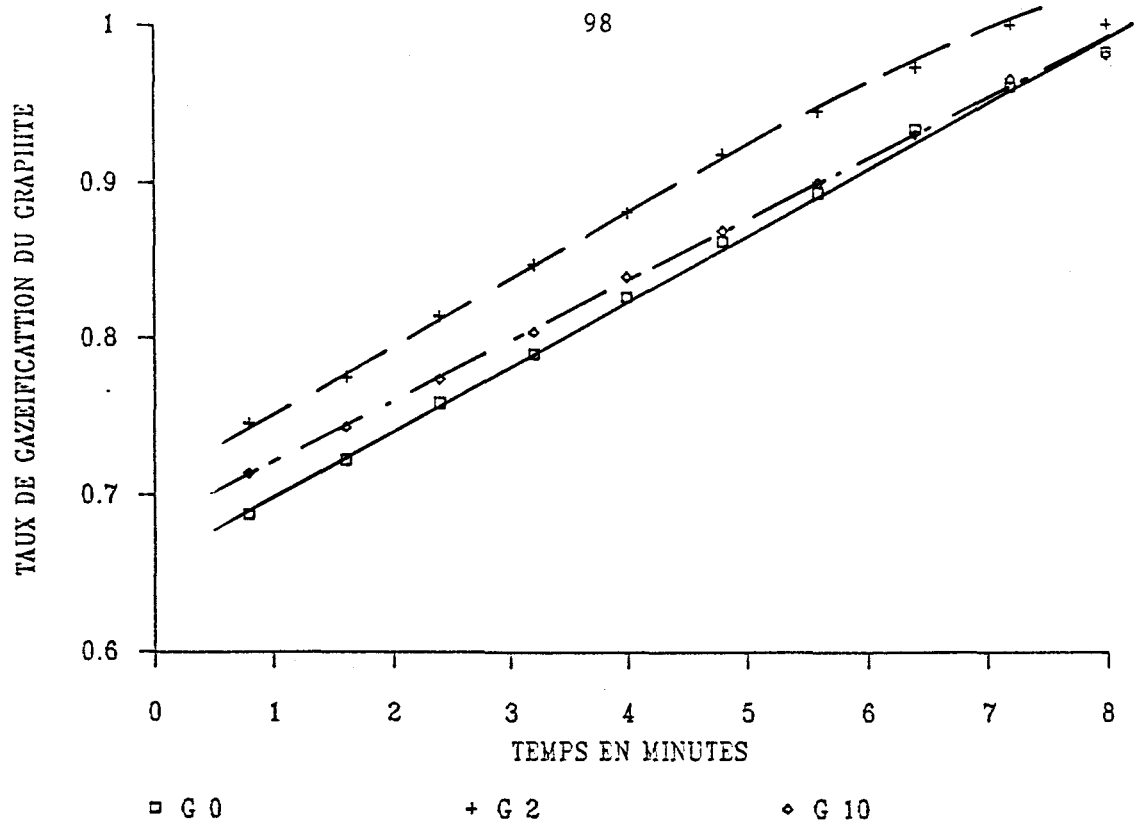


Fig (III.6) : Variation du taux d'oxydation en isotherme à 1390K température limite de la programmation et à 0.1 atm d'O<sub>2</sub>.

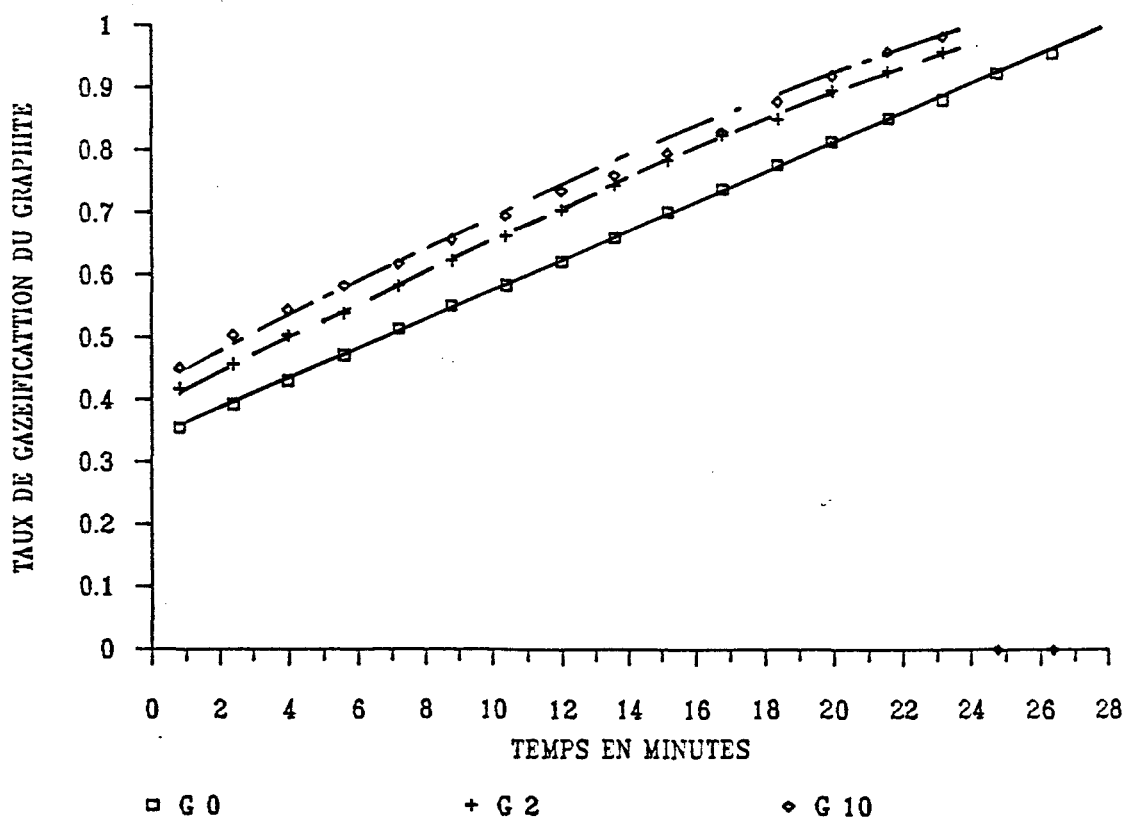


Fig (III.7) : Variation du taux d'oxydation en isotherme à 1390K température limite de la programmation et à 0.05 atm d'O<sub>2</sub>.

le tableau (III.1) présente les valeurs des paramètres cinétiques de la première phase, et le tableau (III.2) celles de la deuxième phase. En se référant aux thermogrammes (fig. (III.2-4)), on en déduit que la première phase correspond à une réaction catalytique de l'oxydation du carbone, et la réaction a lieu avant le début de la réaction non catalytique de l'oxydation du graphite seul G0 dans les mêmes conditions expérimentales.

$P_{O_2}$ en atm	Echantillons	Ecart-type $\sigma$	Ordre n	Energie d'activation en $KJ \cdot mol^{-1}$
1	G10	$6 \cdot 10^{-2}$	0	65
	G2	$3 \cdot 10^{-2}$	0	74
0.05	G10	$6 \cdot 10^{-2}$	0	50
	G2	$8 \cdot 10^{-2}$	0	95

Tableau (III.1)

$P_{O_2}$ en atm	Echantillons	Ecart-type $\sigma$	Ordre de la réaction par rapport au solide $n$	Energie d'activation $KJ \cdot mol^{-1}$
1	G10	$3.6 \cdot 10^{-2}$	0	95
	G2	$8.8 \cdot 10^{-2}$	0	105
	G0	$6.3 \cdot 10^{-2}$	0	150
0.5	G10	$7.1 \cdot 10^{-2}$	0	100
	G2	$7 \cdot 10^{-2}$	0	100
	G0	$6 \cdot 10^{-2}$	0	145
0.1	G10	$11 \cdot 10^{-2}$	1.2	80
	G2	$3 \cdot 10^{-2}$	1.3	90
	G0	$5 \cdot 10^{-2}$	2.5	140
0.05	G10	$4 \cdot 10^{-2}$	$4.2^{**}$	75
	G2	$4 \cdot 10^{-2}$	$4.1^{**}$	85
	G0	$9 \cdot 10^{-2}$	$7.8^{**}$	140

Tableau (III.2)

**\*\*** exposant permettant la linéarisation de la droite cinétique dans ces cas. (combinaison des réactions catalytique et non catalytique).

Les énergies d'activation ont été déterminées avec des erreurs relatives qui varient de 6 à 8 %.

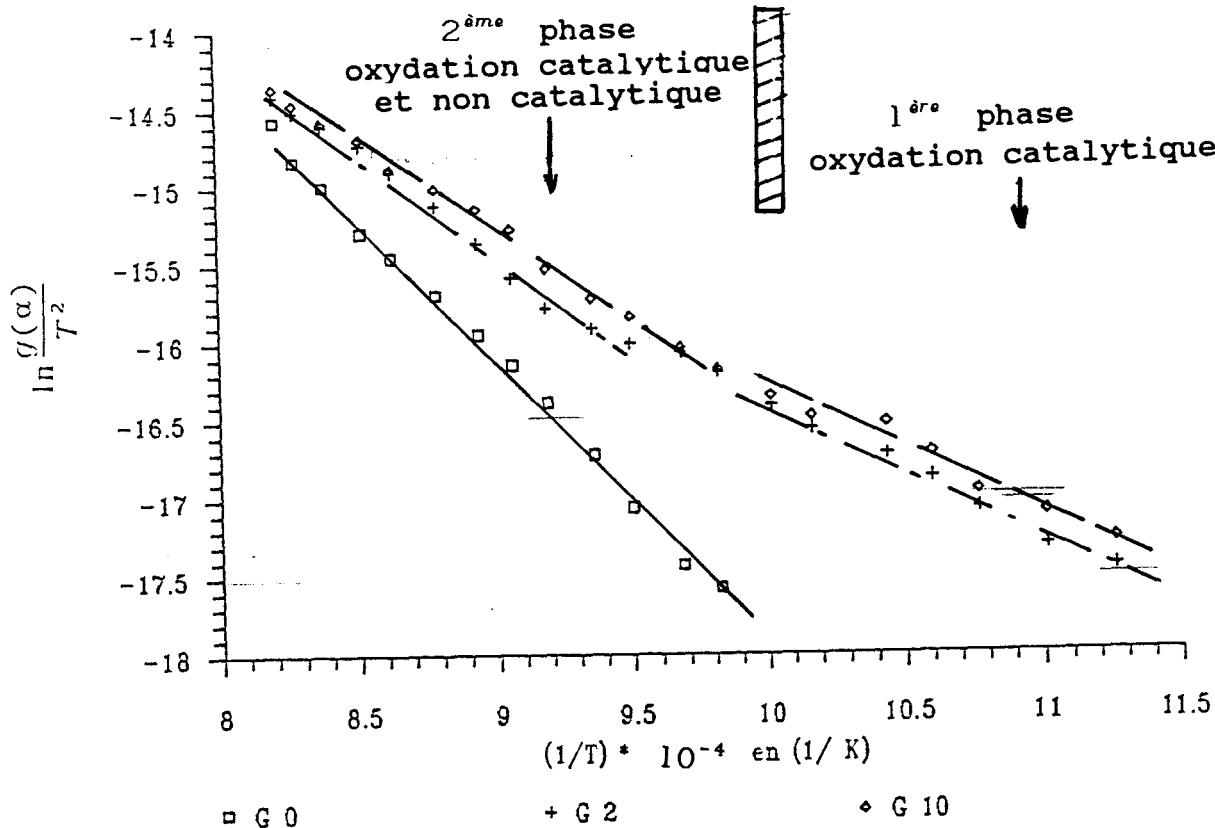


Fig (III.8) : Courbes cinétiques des réactions d'oxydation à pression partielle d' $O_2$  de 0.1 atm.

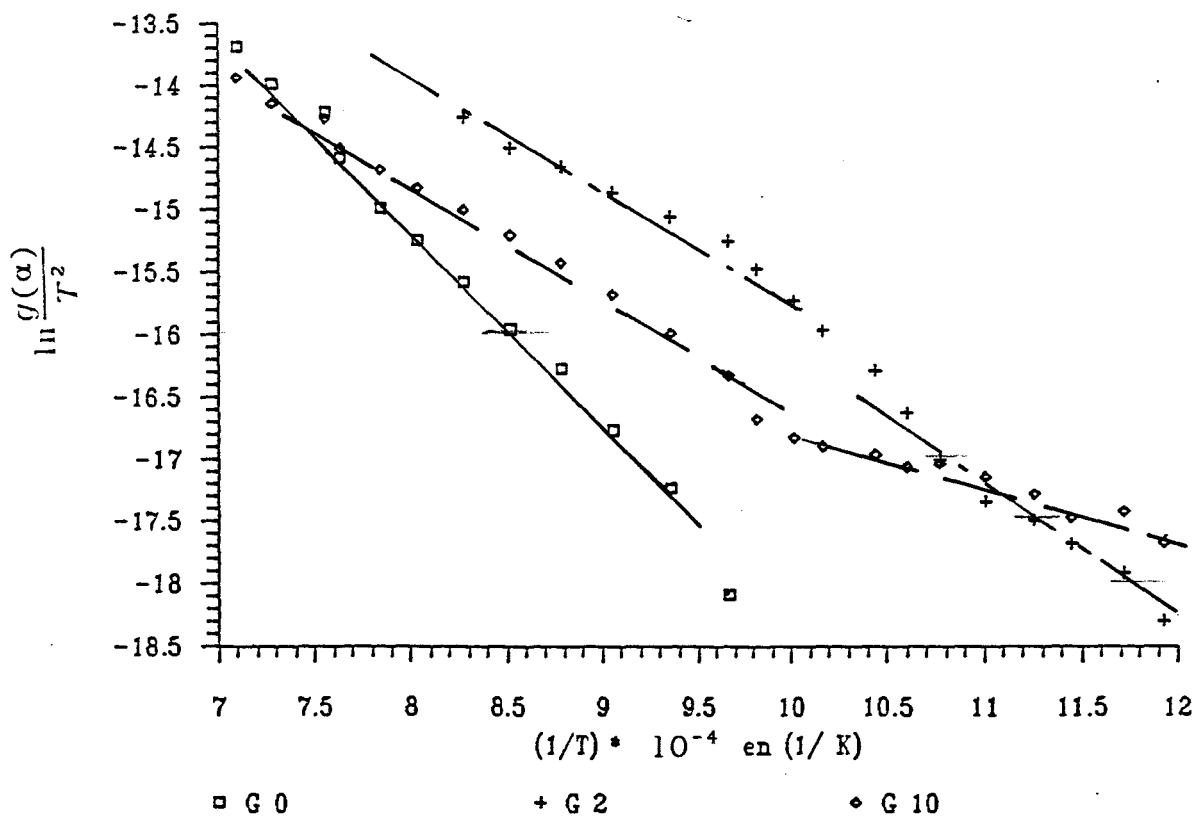


Fig (III.9) : Courbes cinétiques des réactions d'oxydation à pression partielle d' $O_2$  de 0.05 atm.





La deuxième phase correspond à une combinaison de l'oxydation catalytique et non catalytique des échantillons G2 et G10. La différence de l'évolution des taux d'oxydation entre les échantillons G10, G2 et G0 qui est représentée à la figure (III.11) croit, passe par un maximum et rechute quand la température augmente. Cela montre que la réaction catalytique d'oxydation est favorisée à des températures inférieures à celle du début de la réaction d'oxydation du graphite seul. Le chapitre suivant est consacré à l'évolution des cristallites de platine lors de l'oxydation des particules de graphite, suivies par microscopie électronique en atmosphère contrôlée.

Au tableau (III.2), l'énergie d'activation varie dans le même sens que la pression partielle d'oxygène. Les résultats obtenus nous ont permis de déduire que la réaction catalytique ne dépend pas de la pression d'oxygène, contrairement à la réaction d'oxydation non catalytique. La contribution de la gazéification catalytique reste constante quelle que soit la pression d'oxygène, tandis que la gazéification non catalytique varie dans le même sens que la pression d'oxygène.

Les facteurs pré-exponentiels moyens sont calculés à partir des droites cinétiques, on obtient les valeurs suivantes :

Pour l'échantillon G0 :  $A = 4,1.10^5 \text{ mn}^{-1}$   $E = 145 \text{ KJ.mol}^{-1}$

Pour l'échantillon G2 :  $A = 100 \text{ mn}^{-1}$   $E = 80 \text{ KJ.mol}^{-1}$

Pour l'échantillon G10 :  $A = 302 \text{ mn}^{-1}$   $E = 60 \text{ KJ.mol}^{-1}$

### III.2.2 Etude de l'hydrogénation.

Les essais de l'hydrogénation ont été menés dans un autre type d'appareillage conçu pour l'utilisation de l'hydrogène (voir fig (I.10b)), et qui est limité à une température maximale de 1200 K.

L'hydrogénation du graphite a été menée à deux températures différentes pour chaque échantillon. Le mode opératoire est le suivant:

- Dégazage de l'échantillon sous azote à 470 K pendant une heure à un débit de  $3 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$ , suivi de l'envoi d'hydrogène à un débit de  $3 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$  à une pression de 1 atm.
- Montée en température de  $20 \text{ K} \cdot \text{mn}^{-1}$ .
- Traitement en isotherme pendant 6 à 15 heures à des températures de 1030 et 1220 K pour l'échantillon G2 et à 1070 et 1170 pour le G10 à 1220 K pour le G0.

Pour déterminer les paramètres cinétiques des réactions d'hydrogénation, nous avons appliqué la loi d'Arrhénius pour la détermination de l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel.

En partant de la loi d'Arrhénius.

$$k = A_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (\text{III.24})$$

Avec

$k$  = Constante de vitesse.

$E$  = Energie d'activation.

$A_0$  = Facteur pré-exponentiel.

A une température  $T_1$  on détermine  $k_1$ , et a une température  $T_2$ , on détermine  $k_2$ , en faisant le rapport des deux constantes on obtient.

$$k_1/k_2 = \text{Exp}\left(\left(E/R\right) \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right) \quad (\text{III.25})$$

### Résultats expérimentaux.

La vitesse des réactions d'hydrogénation du graphite catalysée par le platine est très faible dans les conditions thermiques choisies, et dépendent des taux de platine présent dans l'échantillon. Nous n'avons aucune gazéification du graphite seul à 1220K.

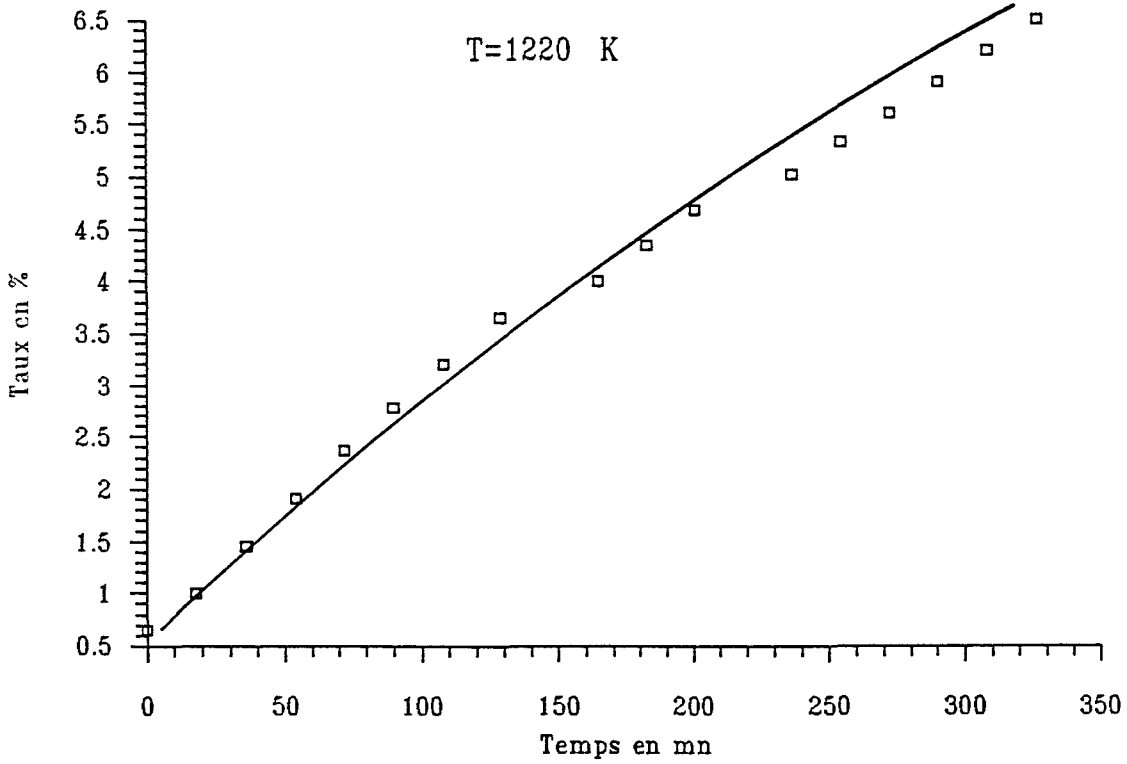
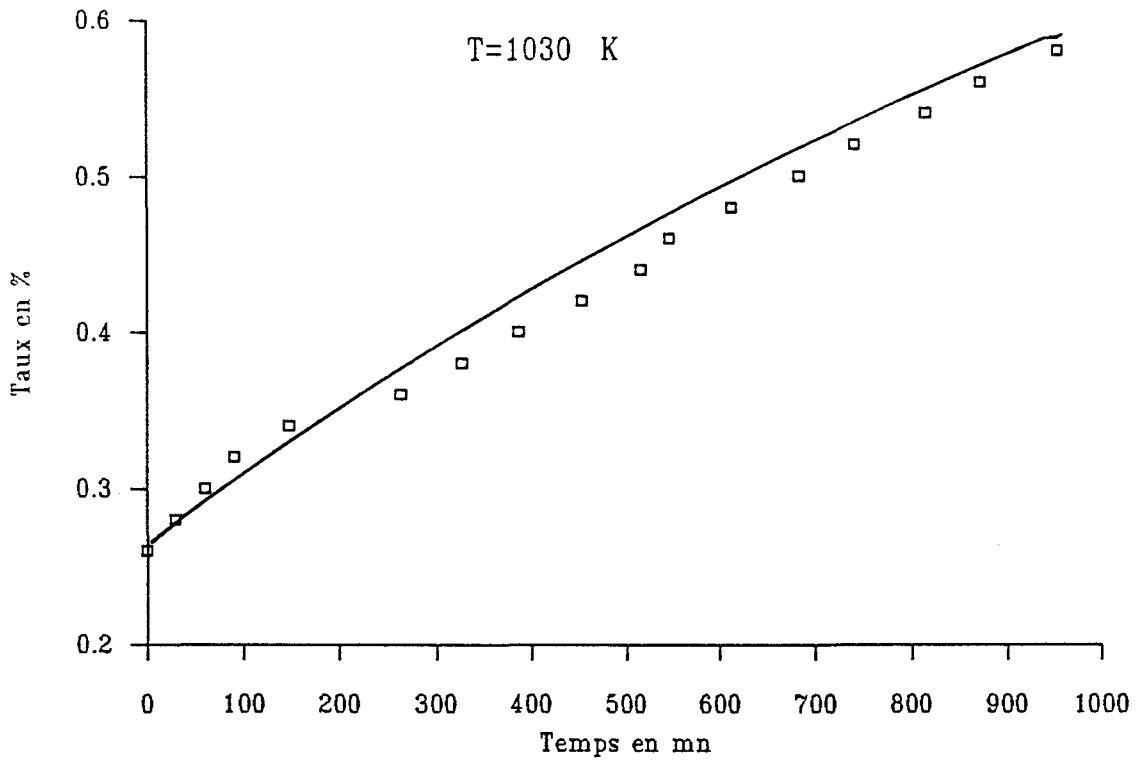


Fig (III.11) : Taux d'hydrogénation de l'échantillon G2 en fonction du temps.

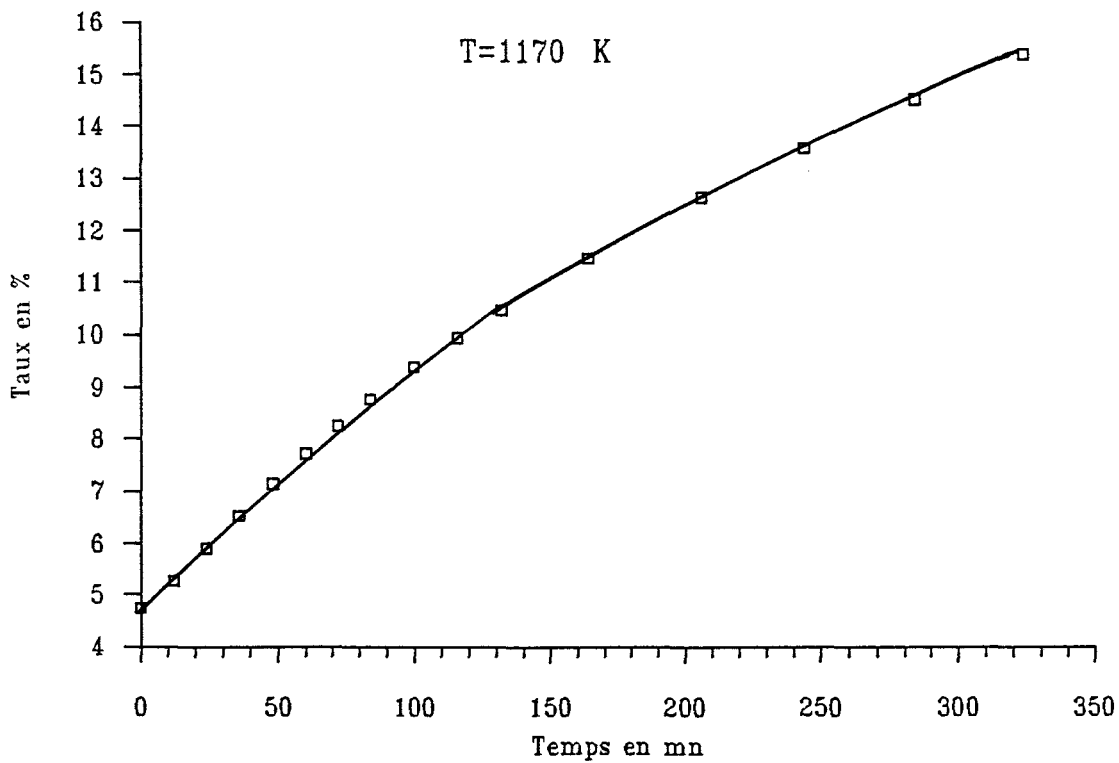
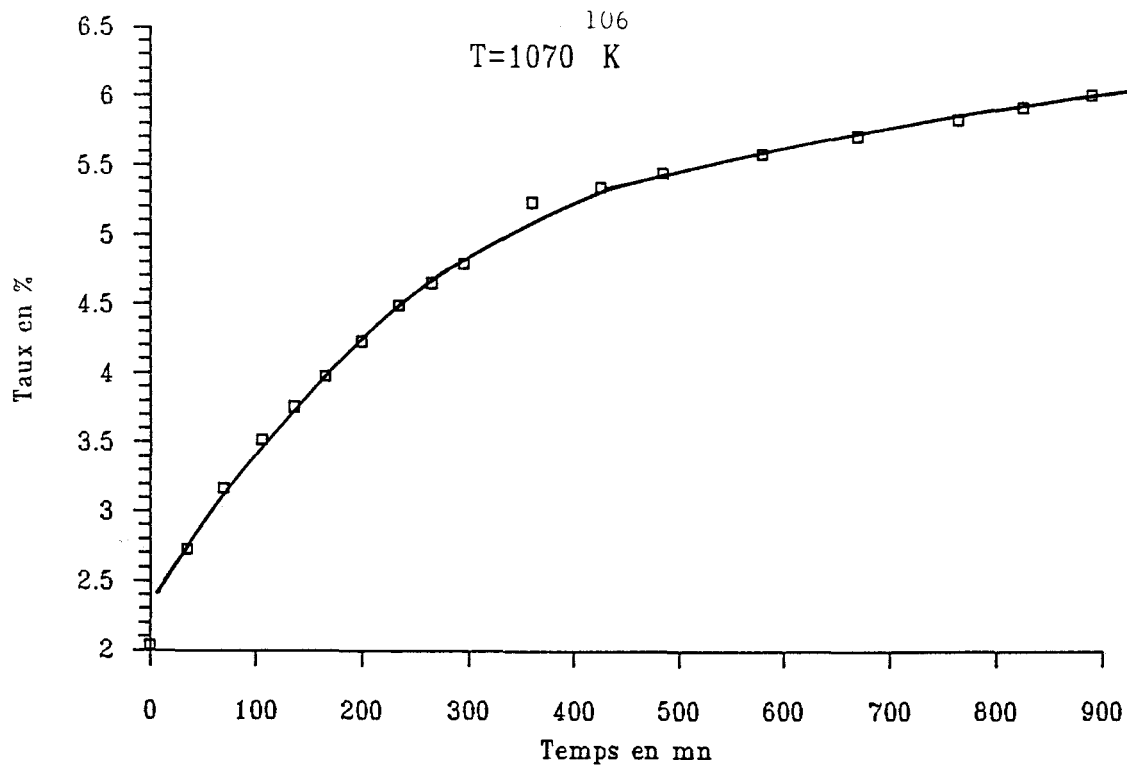


Fig (III.12) : Taux d'hydrogénation de l'échantillon G10 en fonction du temps.

Lors du chauffage du four à  $20 K \cdot mn^{-1}$ , avant d'atteindre l'isotherme du traitement, l'échantillon adsorbe l'hydrogène, cette opération se manifeste par un gain de la masse totale sur les thermogrammes qui atteint une valeur maximale à des températures comprises entre 920 et 950 K. Les pertes massique se manifestent à partir de ce maximum, et continuent à progresser jusqu'à la température de l'isotherme choisie. Les figures (III.11,12), montrent l'évolution des taux massiques gazéifiés en fonction du temps. On remarque que les pertes massiques suivent une loi linéaire au début de l'isotherme, plus le temps de la réaction augmente, plus la vitesse du taux de gazéification diminue, cette variation est due à l'évolution de la taille des cristallites de platine au cours de l'hydrogénation des échantillons G2 et G10 dans les conditions thermiques et atmosphériques choisies. L'étude microscopique nous élucidera le mécanisme de cette évolution.

L'expression de la constante de vitesse en fonction de la température est :

$$k = 2.3 \cdot 10^{+10} \exp\left(-\frac{275000}{R \cdot T}\right) \quad \text{en } mn^{-1} \quad \text{pour le G2} \quad \text{(III.26)}$$

$$k = 12.7 \cdot 10^{+7} \exp\left(-\frac{240000}{R \cdot T}\right) \quad \text{en } mn^{-1} \quad \text{Pour le G10} \quad \text{(III.27)}$$

Les valeurs cinétiques obtenues sont comparables à celles trouvées dans la littérature, et leurs valeurs ont été calculées avec des erreurs qui varient de 6 à 8%.

### III.3. Cinétique d'oxydation et d'hydrogénation suivie par microscopie électronique en atmosphère contrôlée.

#### **Introduction.**

Le suivi du comportement des particules des échantillons G0, G2 et G10 lors de l'oxydation et de l'hydrogénation, a été effectué par microscopie électronique en atmosphère contrôlée, à haute et à basse tension.

Ces particules ont été déposées par pulvérisation sur des films d'alumine ou de silice, portés sur des grilles en palladium pour les essais menés dans un microscope à haute tension, et sur des microfours dans un microscope à basse tension. (Fig (I.9).

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- Traitement sous azote à une pression de 30 torr à 200°C pendant 30 minutes.
- Traitement sous oxygène à une pression de 5 et 10 torr pour le M.E à basse tension. 10, 30 et 60 torr pour le M.E à haute tension, dans le cas de l'oxydation.
- Traitement sous hydrogène à une pression de 5 torr en M.E à basse tension et à 10 torr en M.E à haute tension.
- Chauffage par programmation de la température à une vitesse de  $20 K \cdot mn^{-1}$ .

En général les tailles des particules de graphite choisies pour suivre leurs évolutions sont de quelques microns. L'évolution des images sur l'écran du microscope a été enregistrée par caméra vidéo pour une exploitation ultérieure, et nous avons également procédé à des prises de vues photographiques du moniteur pour pouvoir comparer l'évolution de la particule au cours du traitement. Le déplacement des cristallites est mesuré sur les photos prises à différentes étapes de la réaction en atmosphère contrôlée.

### III.3.1 Observations et remarques sur l'évolution des images en M.E.A.C.

La première opération effectuée est le choix d'une particule, montrant une surface uniforme et sans défauts, et comprenant des cristallites de Pt de différentes tailles.

#### A ) Réaction d'oxydation.

##### Echantillons G2 et G10 :

Ces deux types d'échantillons peuvent être traités de la même façon, car nous avons choisi des particules de graphite qui n'étaient pas trop chargées en cristallites de platine. A l'échelle microscopique, les quantités et la dispersion des cristallites déposés sur les particules de graphite n'étaient pas uniformes pour la même unité de surface. Le comportement d'une particule supportant les cristallites de platine est presque le même lors de l'oxydation du graphite, quelque soit la pression du gaz dans la microchambre. Ces observations ne peuvent fournir l'évolution quantitative de la gazéification du graphite, et on ne peut voir que le comportement des cristallites de platine, et leurs effets sur la particule de graphite. D'après nos observations en M.E.A.C, le comportement des échantillons est le même, malgré une différence de la qualité de l'image liée à la diffusion des électrons à travers le graphite et la couche atmosphérique dans le microréacteur. Une particularité que nous avons également remarqué, est le mouvement des feuillets de graphite (ondulations) qui se traduit sur l'écran du microscope par des zones sombres, et masque les cristallites de platine sur l'écran du microscope. La pression d'oxygène ne semble pas avoir d'influence sur le comportement des cristallites de platine. Autour de quelques cristallites de platine, on peut voir des zones claires, qui peuvent être attribuées à l'oxydation au voisinage du platine et qui sont visible à partir de 800 K. La mobilité des cristallites de platine se fait suivant des directions privilégiées à partir de 870 K. Vers la fin de la phase d'oxydation, tous les cristallites de platine se déplacent de façon désordonnée à des températures avoisinants 1030 à 1100 K, qui correspondent à l'oxydation totale du graphite. Vers la fin de la gazéification, les cristallites de platine se comportent comme des gouttelettes de liquide, qui coalescent dans la majorité des cas. Des exceptions de division des cristallites de platine ont été observées dans certains cas. Des photos à différentes étapes de l'oxydation sont présentées aux planches P (III.1), qui montrent l'évolution des cristallites de Platine (déplacement et changement de forme.



### b) Echantillon G0.

Le mouvement d'ondulation des feuillets de graphite commence vers des températures de 770 K, ce mouvement devient très important à partir de 920 K, Nous avons observé une très faible récession des bords de graphite, la gazéification se faisant principalement par oxydation, feuillet par feuillet du graphite (III.33), car on remarque une diminution du contraste de la particule de graphite. C'est seulement vers la phase finale de l'oxydation de la particule de 1170 à 1220 K que la récession des bords a lieu sans qu'elle soit prépondérante.

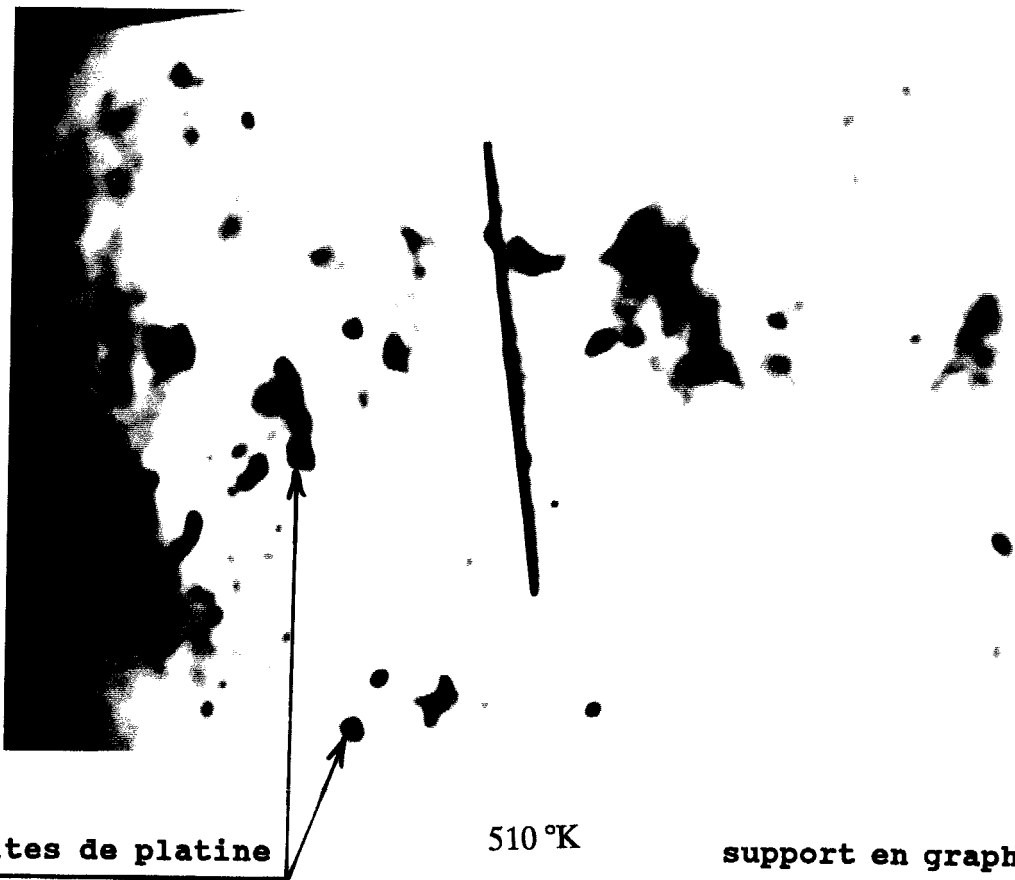
### B) Réactions de l'hydrogénation.

L'hydrogénation catalytique du graphite s'effectue à haute température dans la zone limite d'utilisation du microréacteur. C'est pour cette raison que nous n'avons effectué qu'un essai à 5 torr d'hydrogène au microscope à basse tension et à 10 torr en haute tension. Dans le cas de l'hydrogénation, nous avons observé les ondulations des feuillets du graphite à partir de 870 K. La mobilité lente des cristallites de platine commence à se manifester à partir de 950 - 970 K. Le mouvement des feuillets s'amplifie à partir de 1070 K. La mobilité des cristallites de platine et leur variation de forme se produit également à ce niveau de température. A 1270 K, la mobilité des cristallites de platine devient plus importante et s'accompagne de la gazéification du carbone. La fin de l'hydrogénation a eu lieu vers 1300 K. Une séquence de photos présentées aux planches P (III.3) montre le changement des formes et des positions des cristallites de platine au cours de l'évolution de l'hydrogénation. Ces observations sont similaires dans les 2 cas d'hydrogénation menées au M.E à basse et à haute tension. La planche P (III.2) montre un canal profond dans le graphite provoqué par le déplacement d'un cristallite de platine. Aucune évolution appréciable n'a été observée lors de l'hydrogénation d'une particule de graphite seul dans les mêmes conditions expérimentales.

### III.3.2 Etude de la gazéification catalytique en M.E.A.C.

Nous avons suivi, par enregistrement vidéo les déplacements des cristallites de platine lors des réactions d'oxydation et d'hydrogénation menées en programmation de température, avec un gradient de  $20 \text{ K} \cdot \text{mm}^{-1}$ .

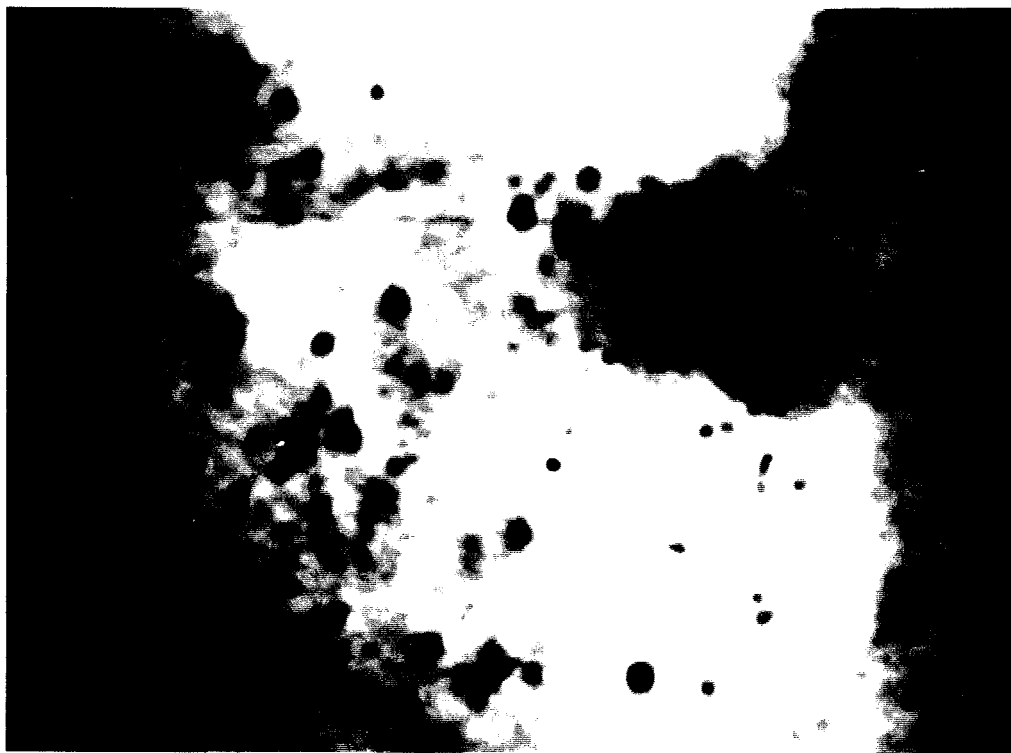
oxydation



cristallites de platine

510 °K

support en graphite



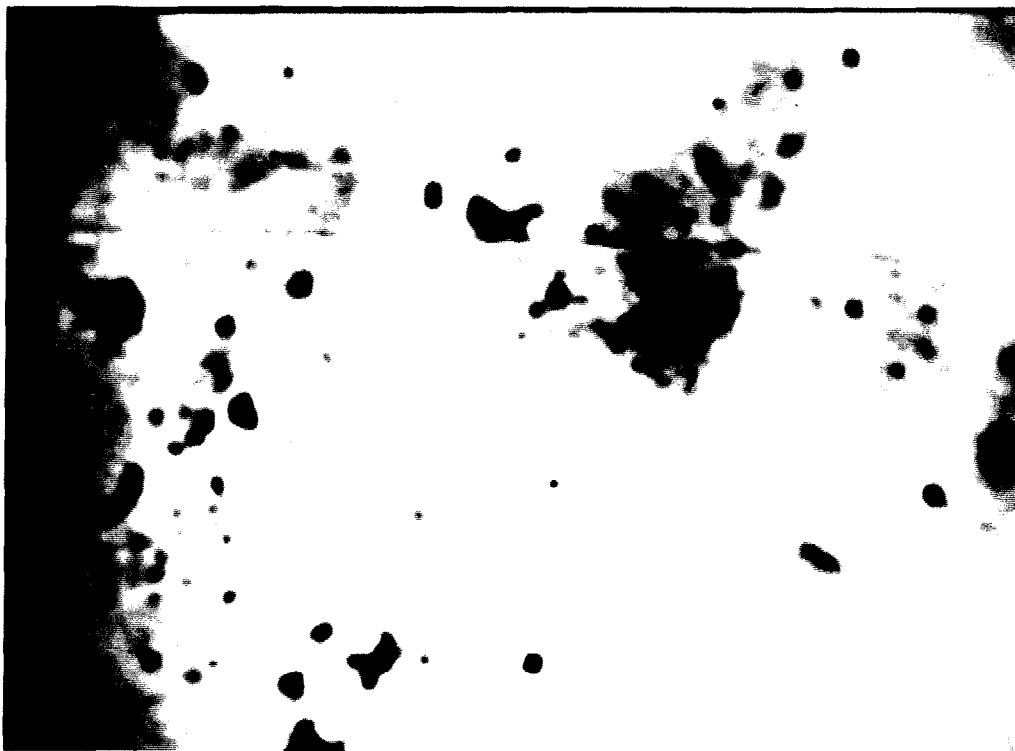
830 °K

(Suite à la page suivante)

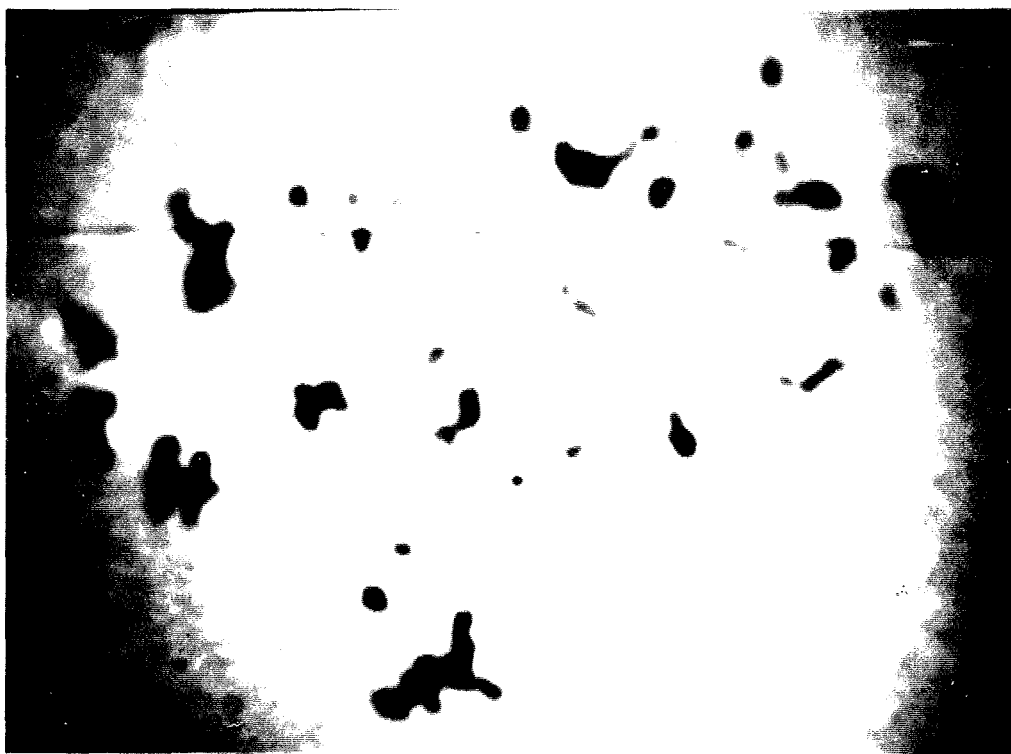
2 μm

P (III.1)

**P (III.1) : Déplacement des cristallites de platine dans le cas de l'oxydation des particules G2 en M.E.A.C.**



870 °K

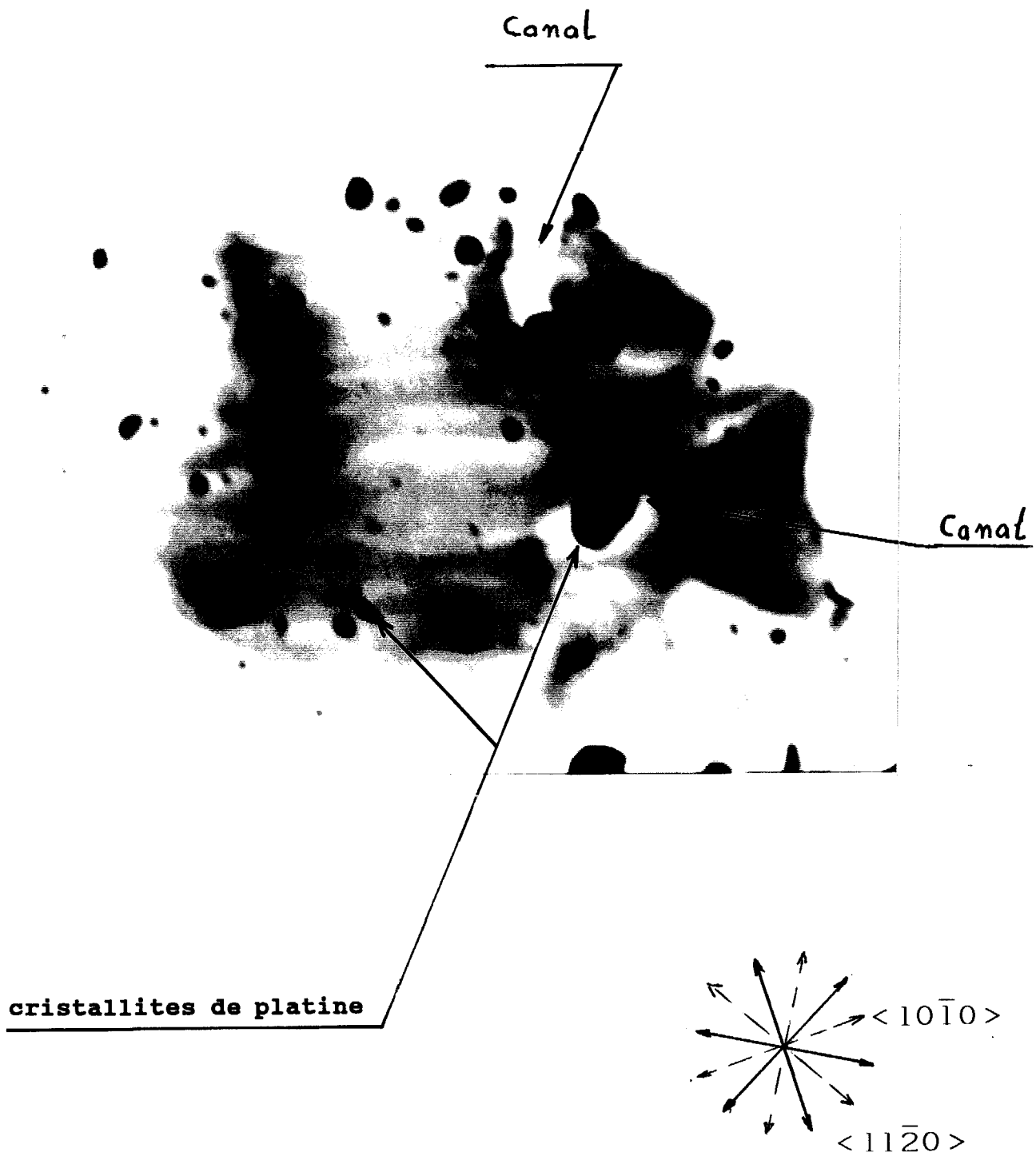


1070 °K

Fin de l'oxydation.

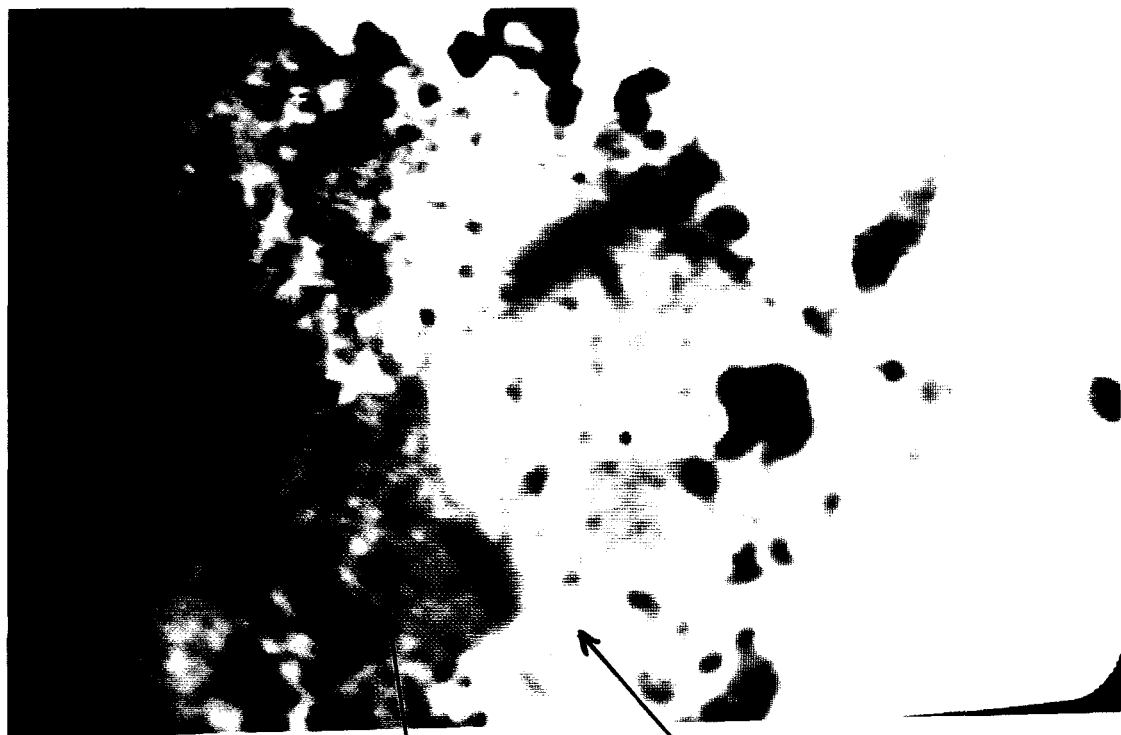
2  $\mu m$





P (III.2) : formation d'un canal profond dans la particule de graphite lors de l'oxydation en M.E.A.C.

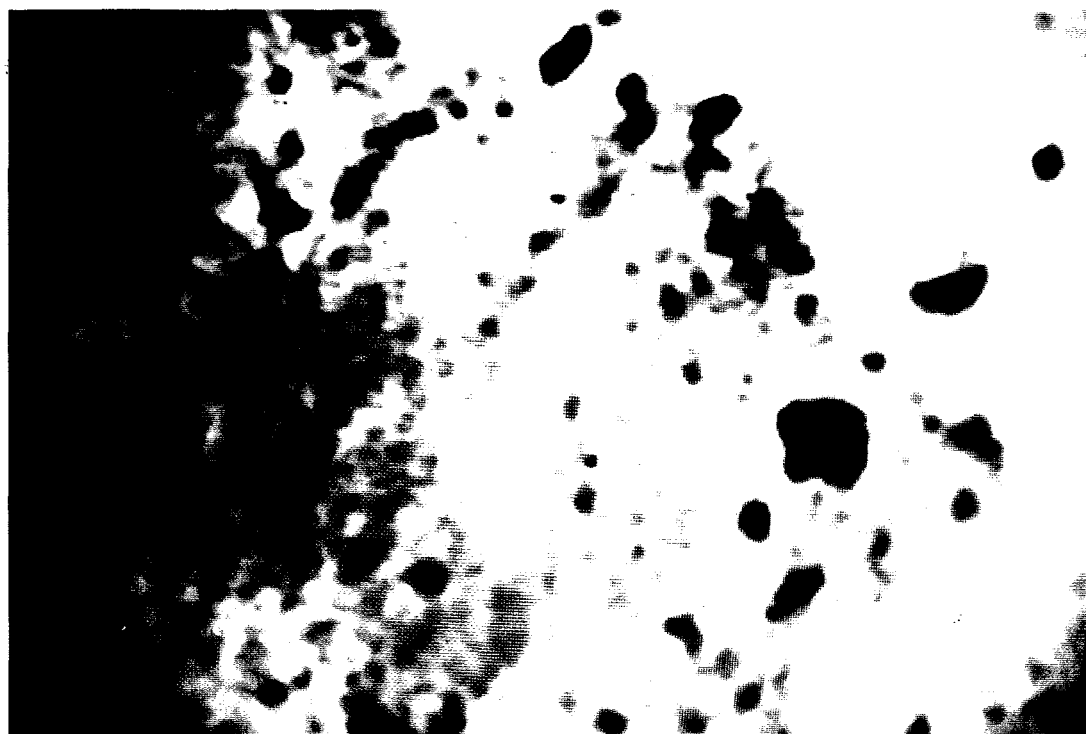
Hydrogénation



cristallites de platine

1170 °K

support en graphite



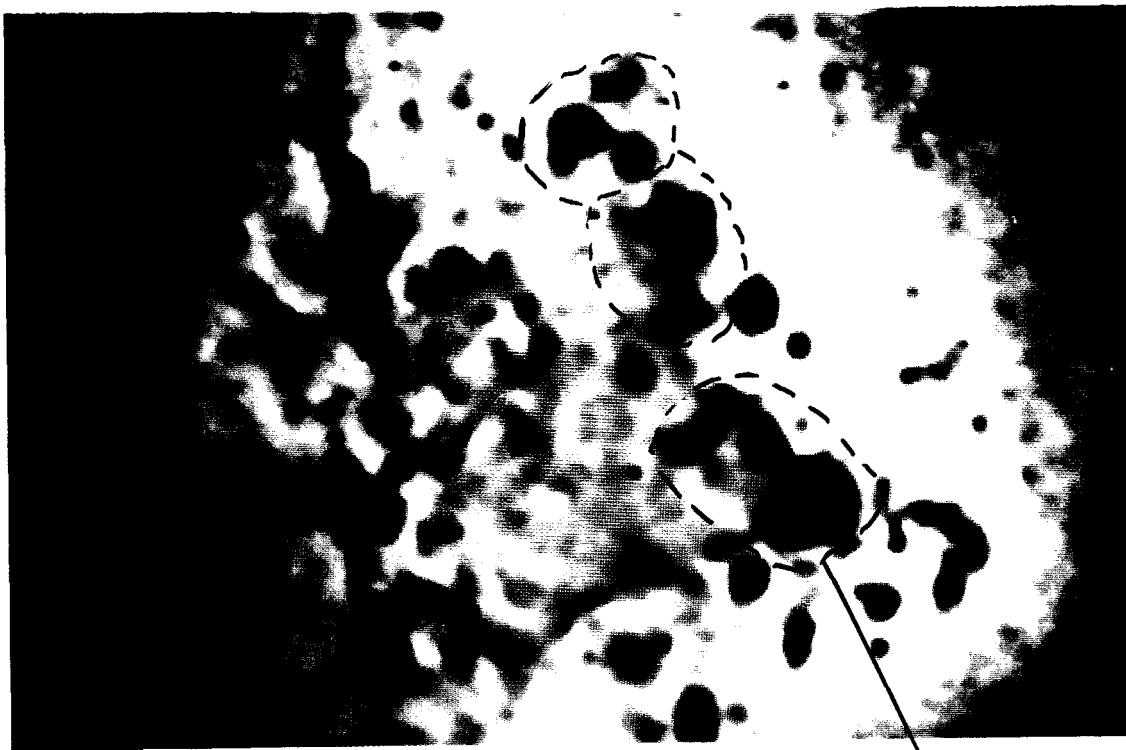
1200 °K

2  $\mu$ m

P (III.3) : Déplacement des cristallites de platine dans le cas de l'hydrogénation des particules G2 en M.E.A.C.



1280 °K



1280 °K

$2\mu m$



Coalescences




Particule de graphite.



1070 °K

2  $\mu m$

A horizontal scale bar consisting of a double-headed arrow with the text "2 μm" centered above it.

P (III.4) : Oxydation d'une particule GO en M.E.A.C.

On observe, dans tous les cas, un déplacement des cristallites de platine quelles que soient les conditions expérimentales. On montre un exemple d'enregistrement dans les planches P(III.1) (oxydation) et P(III.2) (hydrogénation).

La vitesse de déplacement est déterminée en mesurant le trajet  $\Delta l$  parcouru par un cristallite pendant le temps  $\Delta t$  à la température moyenne  $T$ .

Toutes nos observations montrent que jusqu'à une température déterminée, les cristallites de platine se déplacent selon des directions particulières, et que la vitesse de déplacement croît avec la température.

A haute température, le déplacement s'accélère très fortement et devient aléatoire. Ce déplacement s'accompagne de la gazéification du carbone au contact du platine.

Nous avons analysé la vitesse de déplacement des cristallites en fonction de leurs diamètres, à une température donnée du traitement de gazéification du graphite. La figure (III.13) montre le résultat obtenu. On ne peut établir, à première vue une relation entre ces deux paramètres. Divers hypothèses ont été avancées pour expliquer ce déplacement. Le contact entre le cristallite de platine peut être superficiel (attaque par monocouche) ou en profondeur (attaque par multicouches) fig.(III.14). Ces deux modes peuvent dépendre soit de la préparation de l'échantillon (graphite clivé pour attaque par monocouche) soit, comme nous l'avons observé au cours de la réaction, par réaction chimique locale, formation d'un trou et propagation linéaire du cristallite de platine. Cette remarque a été également faite par BAKER (III.17).

La relation entre la vitesse de déplacement et la taille des cristallites est sujette à des controverses, en effet, P.J.GOETHEL et coll (III.11,20) ont trouvé une loi linéaire croissante entre la vitesse de déplacement des cristallites de platine en fonction de leurs surfaces. BAKER et coll ont obtenu, pour la vitesse de déplacement en fonction du diamètre des cristallites une loi linéaire décroissante pour le Pd, décroissance non linéaire pour le Mo (III.22) et le Pt (III.16), et croissance non linéaire pour le Pt (III.17).

Cette contradiction des résultats pourrait provenir de l'état de la surface du graphite où des marches de feuillets de carbone (fig.(III.16)) pourraient modifier la profondeur du canal.



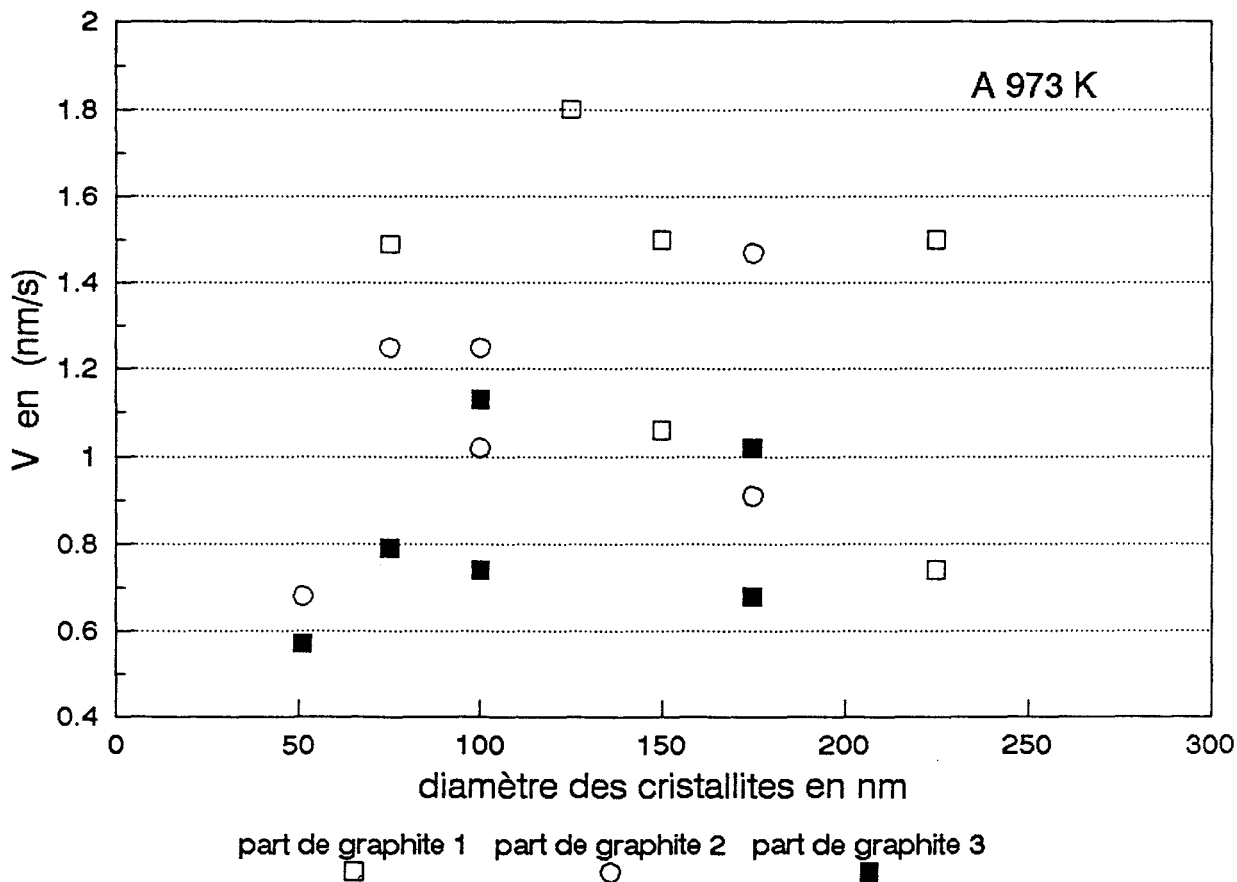
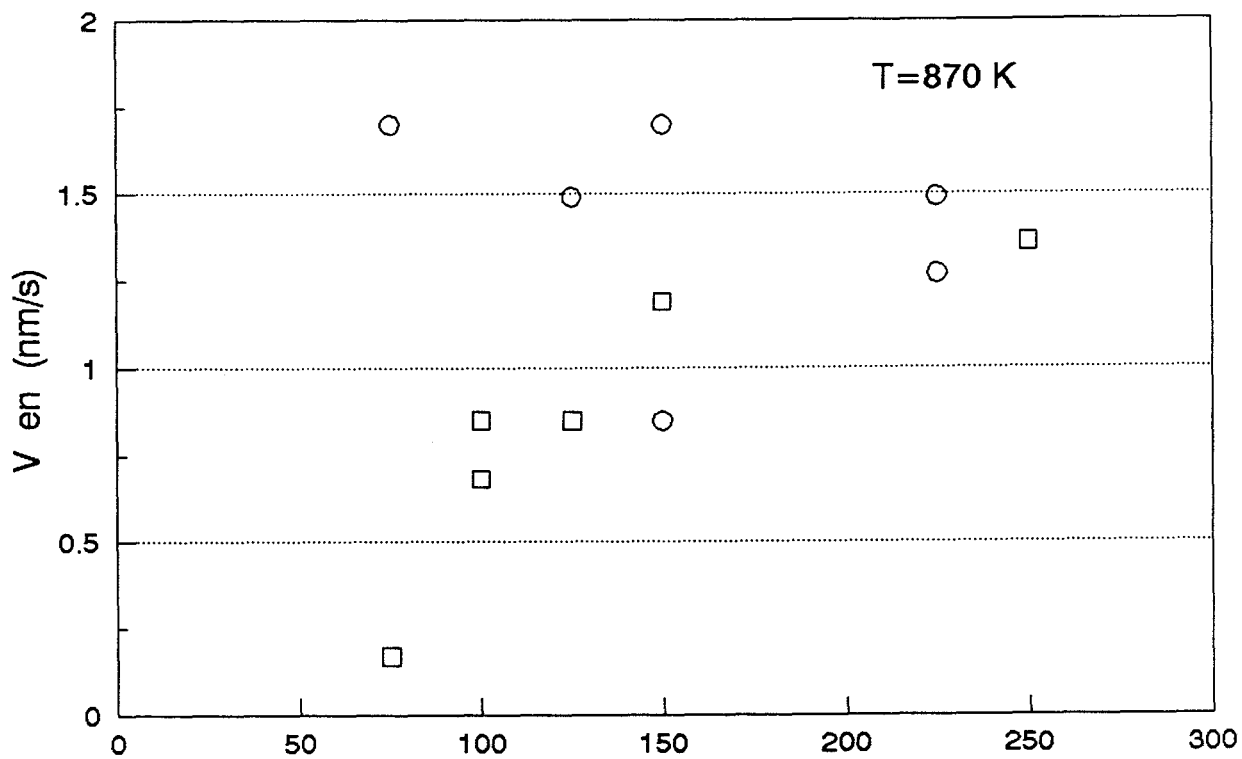


Fig (III.13) : Vitesse de déplacement des cristallites de Pt en fonction de leurs diamètres pour 3 particules de graphite différentes.

Mode d'attaque par multicouches.



Mode d'attaque par monocouche

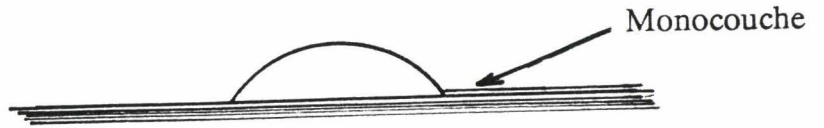


Fig (III.14) : Mobilités possibles de particules de platine sur le graphite.



Marches.



Fig (III.15) : Etat de surface du graphite non clivé.

P. J. GOETHEL et coll (III.13) ont décrit un modèle théorique d'action des catalyseurs solides dans les réactions gaz-carbone, en considérant que le déplacement des cristallites est gouverné par la diffusion du carbone dans les cristallites métalliques suivant deux directions, une direction dans le plan de propagation du canal, et la deuxième en profondeur de la particule du graphite. Après résolution du système d'équations différentielles propres aux différentes hypothèses considérées dans ce cas, ils ont conclu que le déplacement des cristallites varie en fonction de la profondeur du canal. Un résumé de ce modèle est présenté graphiquement à la fig.(III.16). Les résultats de ce modèle concordent avec les expériences, car dans le cas des études menées par P. J. GOETHEL (III.12,21) où le platine a été déposé par évaporation et nucléation sur une surface clivée des particules de graphite, ils ont étudié uniquement la formation des canaux par monocouche, d'où les résultats d'une croissance de déplacement des cristallites en fonction de leurs tailles. Il se peut d'après nos résultats de la figure (III.13), que les profondeurs des canaux ne soient pas les mêmes. Tous les déplacements des cristallites de platine sont linéaires et ont des orientations bien privilégiées. A partir de l'indexation des diagrammes de diffraction, nous avons remarqué que les déplacements se faisaient suivant les directions  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  et  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  du graphite, les déplacements suivant les directions  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  sont plus importants que ceux correspondant aux  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ . Le mode prédominant de l'action catalytique des cristallites métalliques est le pouvoir de mouillage de la surface du graphite qui dépend de l'atmosphère gazeuse et de la température. Ce pouvoir de mouillage peut être caractérisé par les tensions interfaciales entre le graphite et le platine, dont un schéma est présenté à la fig.(III.18). Le déplacement des cristallites de platine à la surface du graphite se fait suivant deux orientations possibles (voir fig.(III.17)). La première suivant le chemin en zigzag des atomes de carbones ( $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ ), la deuxième orientation suivant le chemin en forme de bateau ( $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ ). Dans notre étude, la majorité des déplacements se faisaient suivant le canal en zigzag. Le déplacement correspond à une gazéification du carbone, et il y a interactions entre les cristallites de platine et le graphite. A partir de la figure (III.19) on peut écrire :

$$\gamma_{\text{catalyseur-graphite}} < \gamma_{\text{gaz-graphite}} \quad (\text{III.27})$$

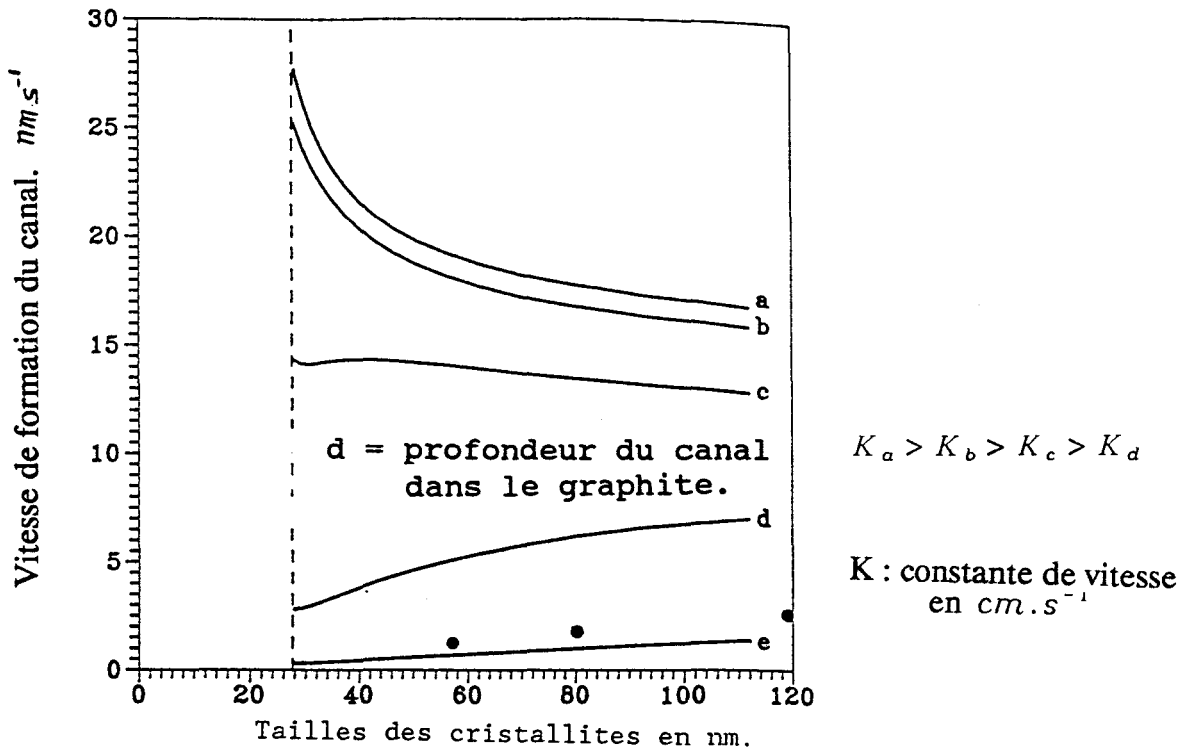


Fig (III.16) : Variation de la vitesse de déplacement des particules de platine en fonction de leurs tailles et de la profondeur dans le graphite.

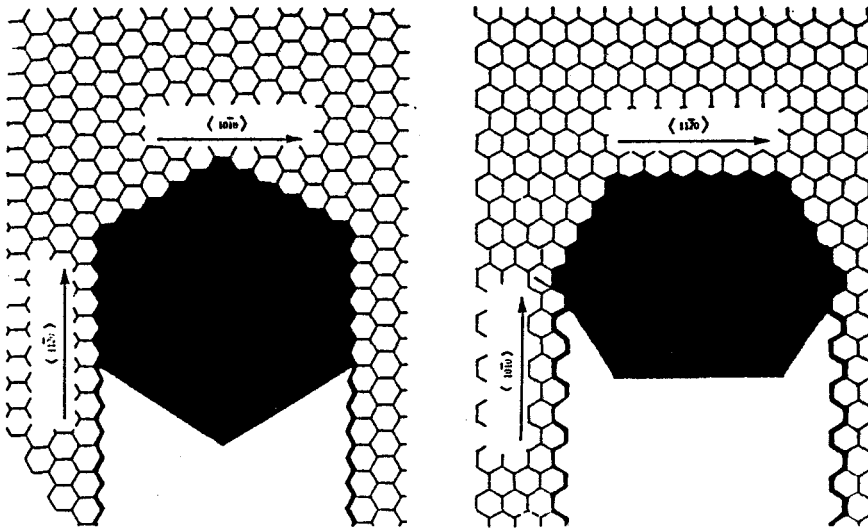


Fig (III.17) : Les orientations cristallographiques privilégiées du platine sur le graphite au cours des réactions chimiques.

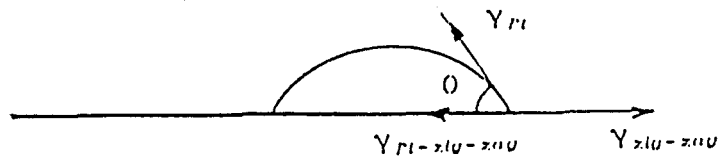


Fig. (III.18) : Représentation des tensions superficielles entre les cristallites de platine et le graphite.

avec:

$\gamma$  = tension superficielle.

En tenant compte du schéma de la fig.(III.18) on obtient :

$$\gamma_{zig-zag} = \gamma_{Pt-zig-zag} + \gamma_{Pt} \cos \theta \quad (III.28)$$

$$\gamma_{bateau} = \gamma_{Pt-bateau} + \gamma_{Pt} \cdot \cos \theta \quad (III.29)$$

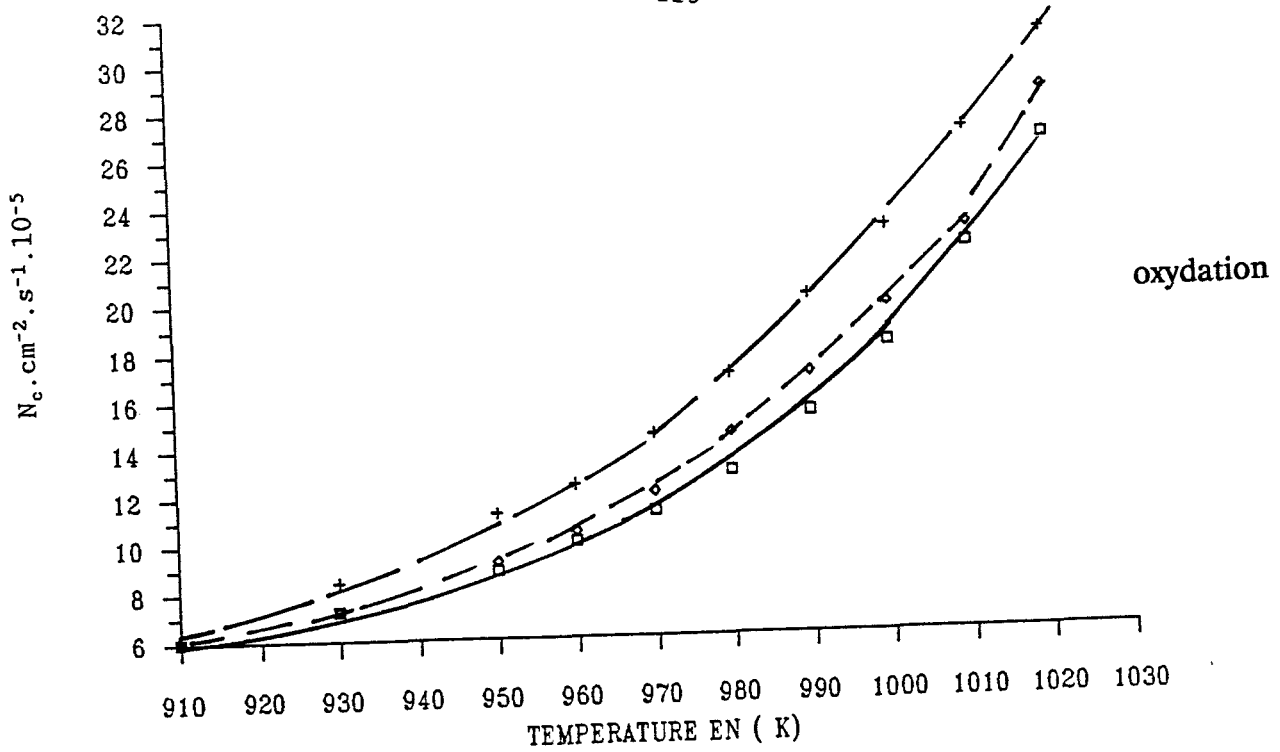
D'après (III.20), les valeurs des tensions superficielles  $\gamma_{zig-zag}$  et  $\gamma_{bateau}$  sont respectivement égales à 4,8 et 5,5  $J \cdot m^2$ , en utilisant ces valeurs, et les équations (III.28,29) on obtient :

$$\gamma_{Pt-zigzag} = \gamma_{Pt-bateau} - 0.7 \text{ en } J \cdot m^2 \quad (III.30)$$

Comme l'interaction  $\gamma_{Pt-zig-zag}$  est plus faible, donc le déplacement sera favorisé suivant cette orientation. Cette orientation anisotropique, peut être également expliquée par le pouvoir de mouillage, où le contact est maximal entre le cristallite de platine et l'interface du graphite.

### **III.3.3 Etude cinétique de l'oxydation et de l'hydrogénation.**

Supposons que le cristallite de platine est posé sur une surface uniforme, et introduit à une certaine profondeur dans les feuillets du graphite. Sous l'effet de l'atmosphère d'hydrogène ou d'oxygène et sous l'effet thermique, la réaction de gazéification peut avoir lieu, le cristallite métallique se déplace. Nous avons représenté à la figure (III.19) la vitesse de déplacement des cristallites de platine pour un feuillet de graphite en fonction de la température. (Chaque courbe correspond à la somme des déplacements des cristallites sur une seule particule de graphite). Ce déplacement provoque la création d'un canal à la surface du graphite, le nombre de carbones gazéifiés correspond au nombre de carbones contenus dans le volume du canal.



NC =  $\Sigma$  (nombre de carbones gazéifiés par un canal par unité de surface du cristallite qui l'a créé, et par unité du temps, en fonction de la température.

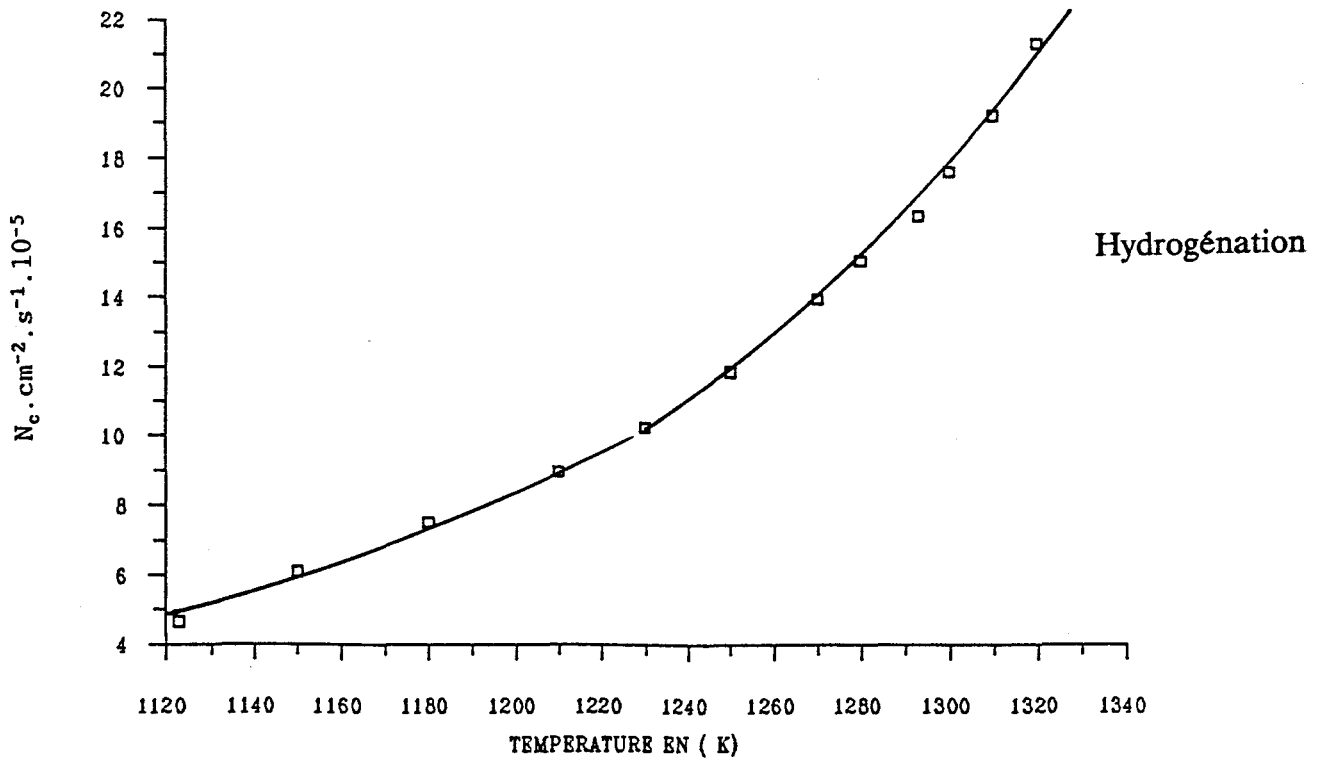


Fig (III.19) : Chaque courbe correspond à la gazéification microscopique pour une particule donnée de l'échantillon G2.

Comme l'image observé ne montre que le déplacement des cristallites sur un plan du graphite, et qu'on ne peut connaître la profondeur de chaque canal, le problème revient à considérer le nombre de carbones correspondant à un seul feuillet du canal. La méthode utilisée pour la détermination de l'énergie d'activation, consiste à tracer le logarithme du nombre de carbones gazéifiés reporté à un seul feuillet de carbones (en considérant tous les canaux produits à la surface d'une seule particule de graphite) par unité de surface du cristallite de platine en fonction de  $(1/T)$ . La pente de la droite nous permet de déterminer l'énergie d'activation (voir fig (III.20)).

Les valeurs obtenues sont les suivantes :

Pour l'oxydation, l'énergie d'activation moyenne est de  $160 \text{ KJ.mol}^{-1}$ , et pour l'hydrogénation  $142 \text{ KJ.mol}^{-1}$ .

Ces énergies ont été déterminées avec des erreurs relatives qui varient de 15 à 20 %.

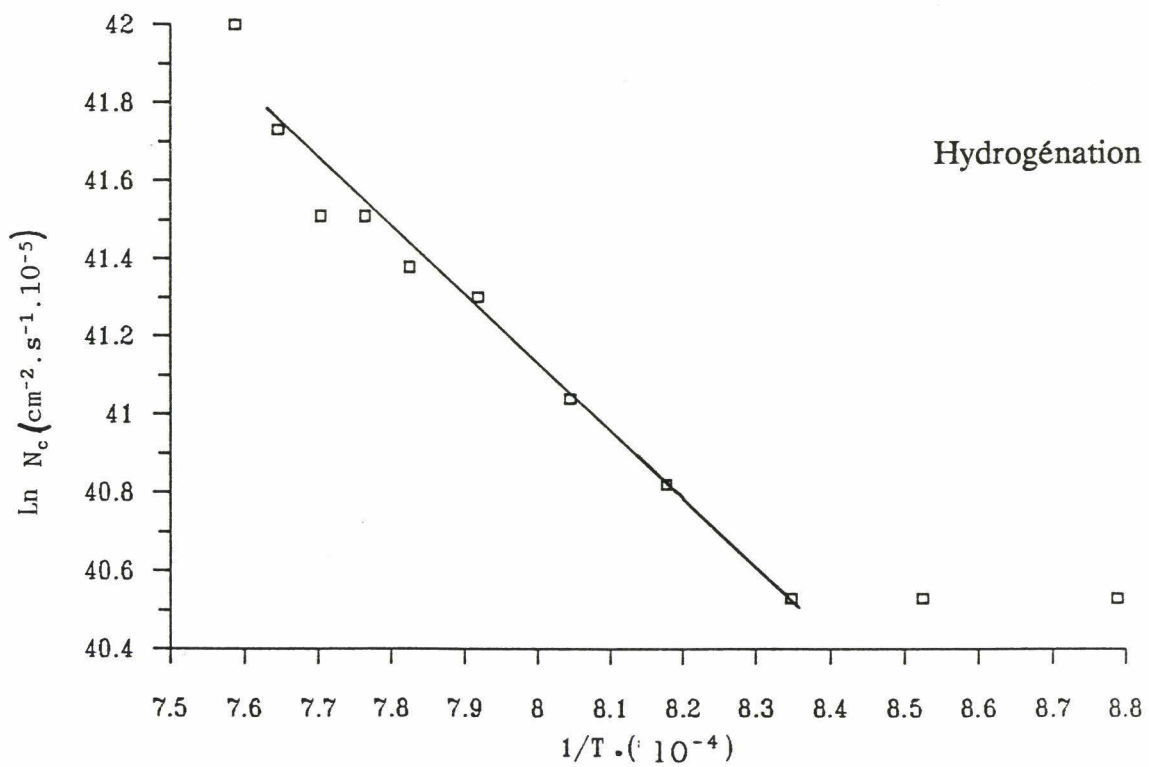
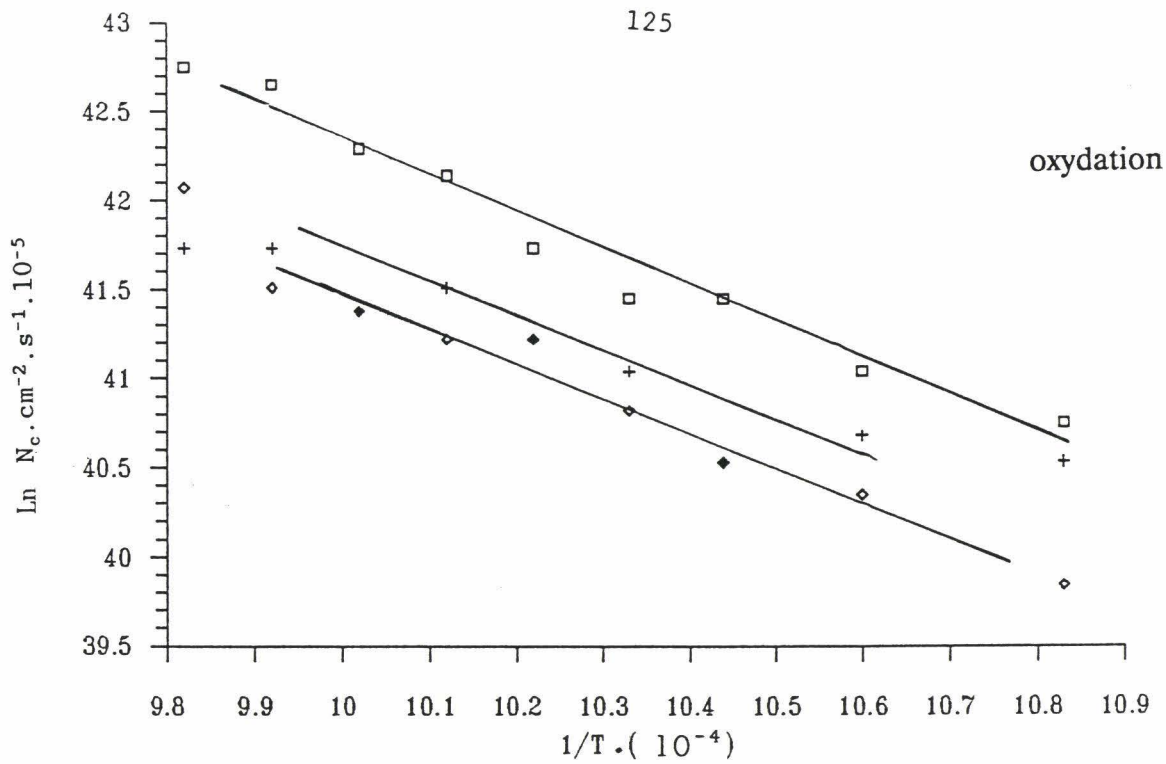


Fig (III.20) : Droites cinétiques.



### Discussion et conclusion:

Les réactions d'oxydation ou d'hydrogénation du graphite catalysées par le platine, ont fait l'objet d'observation microscopique en continu au cours de leur évolution de gazéification. La réaction catalytique induit le déplacement des cristallites de platine. La vitesse du déplacement augmente en fonction de la température. Sous l'effet de cette dernière, la forme et la texture des cristallites de platine changent quand la température est proche de la température de Tammann ( $T_{Tammann} = 0.52 \cdot T_{fusion\ du\ métal} = \text{à } 1060\text{K}$  dans le cas du platine).

Si la température est inférieure à la température de Tammann, les cristallites de platine se déplacent suivant deux directions privilégiées  $\langle 11\bar{2}1 \rangle$  et  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  des plans cristallographiques du graphite. Ce déplacement se traduit par des collisions et coalescences des cristallites.

A des températures supérieures à la température de Tammann, les cristallites de platine prennent une forme pseudo-sphérique ou sphérique, et leur mobilité augmente et devient aléatoire. Sous l'effet de la coalescence, la surface totale des cristallites de platine lors des réaction de gazéification diminue, et le taux de gazéification diminue également, ce qui se vérifie sur les thermogrammes d'oxydation et d'hydrogénation des échantillons G2 et G10 par rapport à G0 quand la réaction est très avancée (diminution de la vitesse de gazéification).

Lors des différents traitements des échantillons, par thermogravimétrie à l'aide de deux appareils différents utilisés, l'un pour l'oxydation, le deuxième pour l'hydrogénation, et par traitement microscopique, les températures relevées correspondent à l'emplacement du thermocouple, ce qui ne nous permet pas de lier les température du microfour, et des fours des appareils thermogravimétriques. En plus, les réactions d'oxydations sont exothermiques, et il y'a certainement une différence entre la température indiquée par le thermocouple, et la température de l'interface Pt-C qui est le siège de la réaction d'oxydation, le raisonnement inverse peut être appliqué pour l'hydrogénation du carbone par le Pt qui correspond à une réaction endothermique.

Le déplacement des cristallites de platine correspond à une gazéification locale du carbone. Ce déplacement est provoqué par la diffusion du carbone dans le platine. Donc, il y a une dépendance entre la vitesse de déplacement du cristallite du platine et sa profondeur dans le graphite.

Les résultats obtenus à partir des observations microscopiques en atmosphère contrôlée montrent que l'étape limitante de la réaction catalytique est la rupture de la liaison C-C au contact du platine .

Pour les réactions suivies par thermogravimétrie, chaque cristallite de platine active est le siège d'une réaction catalytique qui induit des défauts à la surface des particules du graphite. Si la température augmente, les défauts induits à la surface sont les centres de départ des réactions non catalytiques, donc globalement, le taux d'avancement des réactions d'oxydation ou d'hydrogénation non catalytiques est différent, s'il y a absence ou présence de catalyseur platine.

Les valeurs des énergies d'activation déterminées sont en bon accord avec les valeurs avancées dans la littérature qui varient de 80 à 220  $\text{KJ.mol}^{-1}$  pour l'oxydation, et de 150 à 300  $\text{KJ.mol}^{-1}$  pour l'hydrogénation.

Les énergies d'activation en thermogravimétrie ont été déterminées d'une façon globale, sans tenir compte de l'évolution des cristallites de platine, car le taux de gazéification est lié à leurs surface totale.

Les énergies d'activation déterminées sont les suivantes:

Cas de l'oxydation :

		1 ère phase.	2 ème phase.	3 ème phase.
Thermogravimétrie	G2 et G10	non décelable	60-90 $KJ.mol^{-1}$	réac. catalytique et non catalytique
	G0	non décelable	non décelable	140 à 150 $KJ.mol^{-1}$
M.E.A.C.	G2 et G10	160 $KJ.mol^{-1}$	dépl. Anisotrope des cristallites très rapide	dépl. Aléatoire des cristallites très rapide
	G0	non décelable	non décelable	décelable non mesurable
		$T < T_{Tammann}$	$T = T_{Tammann}$	$T > T_{Tammann}$

Cas de l'hydrogénation :

Thermogravimétrie	non mesurable	245 $KJ.mol^{-1}$
M.E.A.C	145 $KJ.mol^{-1}$	décelable non mesurable
	$T < T_{Tammann}$	$T \approx T_{Tammann}$

A la température de Tammann, les cristallites métalliques se comportent comme "des gouttelettes de liquide". Les observations en M.E.A.C montrent que se comportement a lieu aux environs de 1030-1050K, dans le cas de l'oxydation (réaction exothermique), et de 1270-1300K dans le cas de l'hydrogénation (réaction endothermique)

En thermogravimétrie, la programmation de la température n'a été utilisée que dans le cas de l'oxydation. Sur les thermogrammes de l'oxydation des échantillons G2 et G10, le taux de gazéification catalytique commence à une température de 850 K bien inférieure à la température de Tammann. Nous avons d'autre part vérifié par la M.E.A.C et par un calcul approché (en définissant une profondeur moyenne des cristallites de platine et leur déplacement moyen), que le taux de gazéification n'est appréciable qu'à partir de cette dernière température. ( $T_{Tammann(théorique)} = 1060 K$ ).

Ces valeurs montrent qu'il y a une différence entre la température indiquée par le thermocouple, la valeur réelle de la température de l'échantillon et celle à l'interface Pt-carbone. Les valeurs des énergies d'activation déterminées seront considérées comme des valeurs apparentes.

**BIBLIOGRAPHIE (Chapitre III)**

- 1 - J.A. CAIRNS, C.W. KEEP, H.E. BISHOP, P.S. TERRY, *J. Catalysis*, 6, (1977), p.120.
- 2 - R.L. LAWSON, *J. Mining Technology international*, (1988), p.14
- 3 - J.M. THOMAS, *Chemistry and Physics of carbon*. Ed. Walker.P.L, Jr, Vol 1, M.Dekker, N. York, (1965), p.121.
- 4 - D.W. Mc KEE, *Carbon* 8, (1970), p.623.
- 5 - R.T.K. BAKER, P.S HARRIS, KEMPER.D.J and WAITE.R.J, *Carbon* 12, (1974), p.179.
- 6 - A. TOMITA, Y. TAMAI, *J. Phys. Chem.* Vol.78, N°22, (1974), p.2254.
- 7 - G.R HENNIG, *Chemistry and Physics of Carbon*, P.L.Walker, Jr., Ed. Arnold Leeds, England, 2, (1966).
- 8 - R.T. YANG, in "*Chemistry and Physics of Carbon*"(P.A.Thrower Ed.), Vol 19, Dekker, N.York, (1984), p.154.
- 9 - R.T. YANG, C. WONG, *AIChE J.* 29, (1983), p.338.
- 10- R.T. YANG, C. WONG, *J. Catalysis* 85, (1984), p.154.
- 11- P.J. GOETHEL, R.T YANG, *J. Catalysis* 108, (1987), p.356.
- 12- P.J. GOETHEL, R.T. YANG, *J. Catalysis* 111, (1986), p.220.
- 13- P.J. GOETHEL, J.A. TSAMOLOUS, R.T. YANG, *AIChE J* 35, N°4, (1989), p.686.
- 14- A. TOMITA, Y.TAMAI, *J. Catalysis* 27, (1972), p.293.
- 15- R.T. REWICK, R. WENTRCEK, WISE.H., *FUEL* 53, (1974), p.274.
- 16- R.T.K. BAKER, F.FRANCE, L. ROUSE, R.J. WAITE, *J. Catalysis* 41, (1976), p.22.
- 17- R.T.K. BAKER, R.D. SHERWOOD, J.A. DUMESIC, *J. Catalysis* 66, (1980), p.56.
- 18- W.L. HOLSTEIN, M. BOUDART, *J.Catalysis* 72, 1981, p.28.
- 19- J.E YIE, *KJChE J.* 1, (1984), p.77.
- 20- P.J. GOETHEL, R.T. YANG, *J. Catalysis* 101, (1986), p.342.
- 21- P.J. GOETHEL, R.T. YANG, *J. Catalysis* 119, (1989), p.201.
- 22- R.T.K. BAKER, R.B. THOMAS, M. WELLS, *Carbon* 13, (1975), p.141.
- 23- R.T.K. BAKER, P.S. HARRIS, R.B. THOMAS, R.J. WAITE, *J. Catalysis* 30, (1973), p.86.

- 24- R.T.K.BAKER, M.A. BARBER, P.S. HARRIS, E.S. FEATS, R.J. WAITE, *J. Catalysis* 26, (1972), p.51.
- 25- R.T.K. BAKER, *J. Cat. Rev. Eng.* 19 (2), (1979), p.161.
- 26- P. GALLEZOT, C. LECLERCQ, J.BARBIER, P. MARECOT, *J. Catalysis* 116, (1989), p.164.
- 27- E.S. FREEMAN, B. CAROLL, *J. Phys. Chem.* 62, (1958), p.394.
- 28- P.K. DAVID, E. ZELENYANSZKI, *J. Thermal Anal.* 5, (1973), p.337.
- 29- V.S. PAPKOV, G.L. SOLONIMSKII, *Polym. Sci. U.S.S.R.* 8, (1966), p.84.
- 30- C.D DOYLE, *J. Appl. Polym. Sci.* 5, (1961), p.285.
- 31- J. ZSAKO, *J. Appl. Chem.* 72, (1968), p.2406.
- 32- A.W. COATS, J.P. REDFERN, *Nature* 201, (1964), p.68.
- 33- G. DAVID, Thèse N°.51, Université de Strasbourg, (1968).

**CHAPITRE IV**

**EVOLUTION DES CRISTALLITES DE PLATINE  
SOUS TRAITEMENTS THERMIQUES  
ET ATMOSPHERIQUES**

## CHAPITRE IV.

## EVOLUTION DES CRISTALLITES DE PLATINE SOUS TRAITEMENTS THERMIQUES ET ATMOSPHERIQUE.

**IV.1 INTRODUCTION**

Les cristallites de catalyseurs supportées font l'objet d'une évolution de leur nombre et leur taille, sous certaines conditions thermiques et atmosphériques d'une part, et sont affectées par les réactions chimiques d'autre part. Ceci provoque une variation de l'activité du catalyseur.

L'étude de l'évolution des tailles des cristallites de platine supportées sur silice, alumine ou carbone, et soumis à différentes atmosphères, comme l'air, l'oxygène ou hydrogène, et à un traitement thermique a fait l'objet de plusieurs travaux. Différents paramètres peuvent influencer l'évolution de la distribution des tailles de cristallites. Parmi ces paramètres on peut citer :

1. L'influence de la teneur globale du catalyseur (IV.2,5).
2. La méthode de préparation des catalyseurs supportés (IV.2,4,5).
3. La nature du support et son traitement (IV.6-8).
4. La texture du support (IV.8,9).
5. La température du traitement.
6. La nature et la pression de l'atmosphère (IV.10).

La taille moyenne des cristallites de platine est liée à la teneur globale du platine supporté. Ces deux paramètres évoluent dans le même sens. Ceci a été montré par T.A DORLING (IV.2). La taille moyenne évolue différemment selon la méthode de préparation du catalyseur. Lors du traitement des catalyseurs à différentes teneurs. RYSZARD et coll (IV.3), ont remarqué que la dispersion des cristallites décrite comme rapport  $n_s / n_v$  (nombre d'atomes à la surface/nombre d'atomes métalliques total) suit le même profil,



sous traitement thermique dans une atmosphère d'oxygène ou d'hydrogène et que cette dispersion se situe à une échelle liée à la teneur globale du platine supporté. Les mêmes observations ont été faites par P.K HANDA (IV.4) et MENEZO (IV.5).

Il existe plusieurs méthodes de préparation des catalyseurs métalliques supportés. Ces méthodes ont également une influence sur l'évolution des tailles des cristallites lors des traitements ultérieurs. DORLING et coll (IV.2) ont préparé des catalyseurs  $Pt/SiO_2$  par imprégnation du support par l'acide hexachloro-platinique, et par adsorption d'un complexe  $Pt(NH_3)_4^{2+}$ . La réduction des ions platinique en métal a été effectuée sous hydrogène pour les deux préparations. Ces catalyseurs ont été traités à différentes isothermes sous hydrogène, air et sous vide. Ces auteurs ont montré que la taille des cristallites de platine augmente d'avantage pour les métaux déposés par imprégnation, par rapport à ceux préparés à partir du complexe ammoniacal.

Les cristallites déposés sur support ont de très petites tailles, de l'ordre de quelques nanomètres à la dizaine de nanomètres. Ces cristallites ont une interaction avec le support, ces interactions peuvent être modifiées sous les conditions thermiques et atmosphériques auxquelles elles sont soumises. ARAI, dans le cas du  $Ni/Al_2O_3$  et  $Ni/SiO_2$  et SIEGHARD, dans le cas du  $Pt/SiO_2$  et  $Pt/Al_2O_3$ , ont noté que le frittage des cristallites métalliques dépend de la nature du support. SIEGHARD a également montré que la texture du support (surface spécifique et distribution des pores) influence le comportement des cristallites métalliques. Dans ses expériences, il a travaillé avec des supports d'alumine à 85, 100 et 200  $m^2 \cdot g^{-1}$  de surface spécifique. Un autre facteur qui apporte des modifications de répartition des tailles des cristallites est le traitement physique du support avant le dépôt métallique, particulièrement du platine, lors des traitements auxquels ils sont soumis, ARAI a imprégné différents supports avec des sels ( $AlCl_3$ ,  $KF$  ou traités par plasma), il a noté que le plasma n'a pas modifié le comportement des cristallites, tandis que les sels ont contribué beaucoup plus à un changement comparé aux supports non traités.

En général, les différentes études qui ont été effectuées sur l'évolution des tailles des cristallites de platine, ont été menées soit en isotherme, soit en programmation de température, sous vide ou en atmosphère d'oxygène, d'hydrogène ou les deux par alternance.

L'évolution des tailles des cristallites due à un frittage ou un effritement peut être déterminée par chimisorption d'hydrogène ou d'oxyde de carbone, par diffusion des rayons X aux petits angles, par microscopie électronique ou par E.S.C.A (électron spectroscopy for chemical analysis). La chimisorption et l'E.S.C.A ne fournissent que la taille moyenne des cristallites et leur dispersion. Si les observations sont possibles, la microscopie électronique présente l'avantage de visualiser les formes et les tailles des différents cristallites pour un échantillon donné. Les résultats fournis par les différentes méthodes de mesure de la dispersion des tailles des cristallites ne concordent presque jamais (IV.2,5,8,9).

Les cristallites de  $Pt/Al_2O_3$ ,  $Pt/SiO_2$  ou  $Pt/C$  subissent le frittage à partir d'une température critique (IV.10), ce frittage se manifeste par une diminution de la dispersion, contrairement au  $Pt/MgO$  qui ne subit pas de changement (IV.8). L'évolution de la dispersion sous oxygène, suit deux phases distinctes, la première correspond à une augmentation de la dispersion en fonction de la température due à un effritement des cristallites, suivie d'une deuxième phase qui correspond à une diminution de la dispersion liée au frittage, et évolue vers une limite de la dispersion en fonction de la température. La valeur maximale de la dispersion comprise entre les deux phases dépend du temps du traitement à chaque isotherme. Cette évolution de la dispersion a été remarquée dans les travaux (IV.3,10 et 11), tandis que P. WYNBLATT (IV.4) a noté que la taille moyenne des cristallites de platine croît régulièrement jusqu'à une valeur constante à 2 KPa d'oxygène. A 20 KPa, la taille moyenne croît rapidement, stagne à un palier, et reprend sa croissance d'une façon significative. L'effritement des cristallites de Pt est dû à la formation d'oxyde de platine à la surface du métal. Ces remarques ont été reportées par (IV.6,9,12-14). A des températures inférieures à 820 K, l'équilibre thermodynamique entre le métal et son oxyde n'est pas atteint, d'où modification de la morphologie et la dispersion, dès que l'équilibre devient stable. Aux environs de 870 K, le frittage a lieu sous une autre forme d'interactions oxyde de Pt-support.

L'étude du mécanisme du frittage a fait l'objet de plusieurs controverses, et plusieurs hypothèses ont été avancées, parmi lesquelles on cite :

- La migration des cristallites sur le support.
- La diffusion atomique ou moléculaire sur le support.
- La diffusion atomique ou moléculaire à travers la phase gazeuse.

Sous l'effet de l'atmosphère et de la température, les petits cristallites deviennent instable sur le support, et par les mécanismes cités dessus, il y a transfert de matière des petites tailles vers les larges, plus la température est élevée, plus la distribution des tailles des cristallites se concentre vers les larges cristallites (IV. 4, 6, 9, 11, 13, 15).

Le mécanisme de diffusion atomique ou moléculaire à travers la phase gazeuse ne peut reposer que sur la pression de vapeur du métal ou de son oxyde. La pression de vapeur du platine à une température de  $1320^{\circ}K$  est de  $10^{-11}$  torr. A  $770^{\circ}K$  la pression de vapeur de  $PtO_2$  est de  $2 \cdot 10^{-9}$  et  $4 \cdot 10^{-7}$  torr à  $970^{\circ}K$  (IV.3,11,17). Les cristallites de platine observés par microscopie électronique à haute résolution présentent des formes sphériques (IV.16) ou irrégulières (IV.6). L'évolution des cristallites se fait par maturation à travers la migration atomique du métal. ROTHSCCHILD et coll (IV.12) ont étudié la morphologie des cristallites de platine. L'observation microscopique de ces derniers montre qu'ils ont une forme hexagonales et octaédriques. Ils ont également suivi la modification de la bande d'absorption Infra Rouge (I.R) des molécules CO adsorbées sur les cristallites  $Pt/Al_2O_3$ . L'asymétrie de la bande correspond à une variation des tailles et des formes des cristallites de platine.

Cette étude montre la complexité du comportement des cristallites métalliques supportés lorsqu'ils sont soumis à des traitements thermiques et atmosphériques, principalement lorsqu'ils sont des catalyseurs. Ce problème intéresse à la fois l'étude fondamentale de la catalyse hétérogène, et les applications industrielles, car il faut régénérer le catalyseur supporté après une certaine période de travail.

## **IV.2 Traitement thermique des cristallites de platine sous vide.** (Pour les échantillons G2).

### **IV.2.1 Conditions expérimentales.**

Les cristallites de platine supportés sur le graphite ont été observés, et photographiés avant et après chaque traitement. Les grilles utilisées sont en molybdène. Ce traitement consiste à placer les grilles dans un petit four tubulaire lui même placé dans une enceinte où règne une pression de l'ordre de  $10^{-6}$  torr. Le chauffage en isotherme a été effectué à des températures de 870, 970 et 1070K pendant deux heures.

## **IV.2.2 Observation des cristallites par microscopie électronique.**

Le suivi de l'évolution des cristallites sous traitement, s'est effectué par des prises de vue photographiques des mêmes régions après chaque phase du traitement. Ces examens n'ont pas révélés de différences de tailles appréciables des cristallites de Pt, ni de leur position sur la particule de graphite. La planche P (IV.1) représente des particules de graphite avant et après traitements à 870 et 970 K. Nous avons également observé le changement de position et de tailles de quelques cristallites lorsque la particule de graphite est trop chargée en Pt. Nous avons observé que la quantité de platine sur une particule de graphite est liée à son état de surface. Si la surface n'est pas uniforme, elle est le siège d'une forte concentration en métal, et le traitement sous vide influence d'avantage la répartition des cristallites de platine dans ce dernier cas.

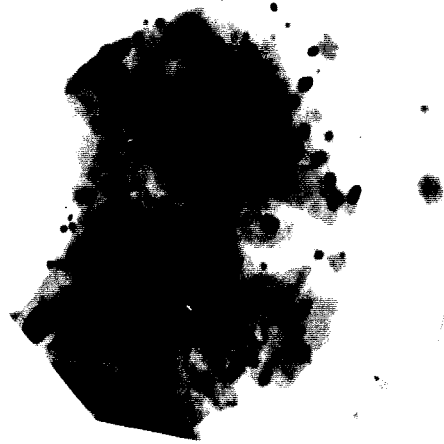
## **IV.3 Traitement des cristallites de Pt en atmosphère.**

### **IV.3.1 Conditions expérimentales.**

Le traitement sous hydrogène s'est effectué dans un four tubulaire où les particules de graphite imprégnées en platine sont supportées par des grilles en molybdène. Ce montage expérimental est présenté à la fig (I.8), le débit du gaz (hydrogène et azote) est mesuré par un rotamètre, avec une pression partielle d'hydrogène de 0.1 atm (Pression totale ( $H_2 + N_2$ ) est de 1 atm) à différentes isothermes successives, dont les valeurs des températures et les durées des traitements sont indiqués au tableau (IV.1) :

Avant traitement.

après traitement.



Cristallites de Pt

870 K (2h)



2  $\mu m$

970 K (2h)

P (IV.1)

Traitements thermiques sous vide

Températures en K	Temps
870	2 h
920	1 h 30 mn
970	2 h
1020	1 h 30 mn
1050	1 h 30 mn
1070	1 h 30 mn
1090	1 h 30 mn

Tableau (IV.1)

Le traitement sous oxygène a été effectué en utilisant des grilles en palladium (Car les grilles en molybdène s'oxydent). Ce traitement a été suivi dans le même appareillage qui a servi pour le traitement sous hydrogène, à des températures de 620 et 720K, sous une pression partielle d'oxygène de 0.1 atm, et un débit de gaz de  $3\ 3\ l \cdot h^{-1}$ . Dans les mêmes conditions atmosphériques, si la température dépasse 800K, le film support d'alumine ou de silice qui était amorphe, cristallise et rend les observations microscopiques difficiles. Dans ces dernières conditions, Les grilles sont introduites dans un four tubulaire, lui même placé dans une enceinte où règne une pression d'air de 20 torr.

La durée de chaque traitement sous oxygène est de 2 heures.

#### IV.3.2 Observation des cristallites par microscopie électronique.

##### a) Cas de l'hydrogène.

Quatre particules de graphite supportant les cristallites de platine ont été observées après chaque traitement, deux de ces particules de graphite sont présentées comme exemple aux planches P(IV.2) et P(IV.3). A la planche P(IV.2) on remarque, que sous l'effet de la température et de l'hydrogène, les larges cristallites de platine changent de forme et de taille, et que leurs diamètres diminuent légèrement et tendent vers une forme régulière; on peut également observer, le déplacement des cristallites de platine suivi de







collision et coalescence. Au cours du traitement, de petits cristallites apparaissent qui ont des dimensions de l'ordre du nanomètre. On peut noter dans certains cas particuliers et rares, l'effrittement des cristallites de platine. Quand le traitement est plus avancé, quelques cristallites forment un "pont" de transfert de matière. Les mêmes remarques ont été retenues pour la particule de la planche P(IV.3), qui a une forte teneur en platine. Ceci facilite la migration, la collision et la coalescence des cristallites. Vers la fin du traitement, les cristallites de platine de grand diamètre ont tendance à avoir une forme hexagonale ou cubique. Cette variation de la taille et de la forme des cristallites a été observée pour les quatre particules de graphite choisies.

#### b) Cas de l'oxygène.

Nous avons également noté, dans ces conditions, une évolution des cristallites de platine (Planches (IV.4) pour les traitements à 720, 820 et 930K.

A 720K il n'a eu que très peu de changement, et de faibles déplacements des cristallites, suivis de coalescence avec les cristallites voisins.

Le traitement à 820 K, induit au contraire un effrittement pour les cristallites larges, et une coalescence pour les cristallites nanométriques, qui deviennent plus contrastés, les particules de graphite traitées à 920 K sont le siège de migration et coalescence des cristallites.

### **IV.4 Résultats expérimentaux et discussion.**

#### a) Cas du traitement sous hydrogène.

Les distributions des tailles des cristallites de platine ont été déterminées après chaque séquence du traitement, les distributions des figures (IV.1), et (IV.2) sont propres à chaque particule de graphite supportant les cristallites en platine des planches P(IV.1) et P(VI.2). Ces figures montrent qu'il y a une augmentation des tailles des cristallites au cours du traitement. Cette croissance est plus importante si la teneur en cristallite de platine à la surface du graphite est importante, et également dépend de leurs positions par rapport aux autres. La fig (IV.3) représente l'évolution des distributions globales en suivant la distribution des tailles de 700 cristallites de platine au départ. Cette distribution évolue sous l'effet thermique et atmosphérique par une augmentation des tailles des cristallites



(des petites qui s'associent pour former des larges). Ceci se traduit par une variation de la surface métallique exposée (Voir tableau (IV.2)). Pour le calcul des surfaces, les cristallites ont été considérés comme des sphères, et la surface relative a été calculée à partir de la relation (IV.1) :

$$S_r = S_j / S_o = \frac{\sum_{i=0}^{i=n} D_i^2 \cdot N_i}{\sum_{i=0}^{i=n} D_{i0}^2 \cdot N_{i0}} \quad (\text{IV.1})$$

$S_o$  : Surface totale initiale des cristallites de Pt.

$S_j$  : Surface correspondant au traitement i.

$D$  : Diamètres des cristallites dans l'intervalle ( $D_i \pm \Delta D_i$ )

T K	T amb	980	1020	1040	1060	1080
$S_r$	1	1.1	0.96	0.6	0.62	0.8

Tableau (IV.2)

Les surfaces moyennes calculées ne sont que des valeurs approchées, car la surface des cristallites est considérée comme régulière et uniforme, et que tous les cristallites ne sont pas sphériques. Le mécanisme prépondérant lors de ce traitement est la migration des cristallites, suivie de collision et coalescence. Les cristallites de petites tailles de l'ordre du nanomètre, qui étaient présents et invisibles peuvent évoluer soit par diffusion des espèces atomiques, soit par migration sur le support. Nous avons vu au troisième chapitre, qu'il y a interaction entre les cristallites de platine et le carbone qui se traduit par une réaction chimique en présence d'hydrogène. Nous avons essayé de mener ce traitement à des températures où la vitesse de réaction d'hydrogénation catalytique du carbone est plus faible. L'interaction des cristallites de platine et le graphite est liée à la surface de contact, cette interaction est forte pour les larges cristallites. Sous l'effet de la température et sous l'influence de l'atmosphère, les cristallites de petites tailles deviennent instables et migrent jusqu'à la rencontre des larges, ou bien s'arrêtent sur un site du support où l'interaction est plus forte. Les cristallites placés dans des creux ou sur des bords du support restent sans mouvement. Les interactions entre les métaux et le support peuvent être observées par la modification des formes des cristallites au cours de leurs traitements. On remarque

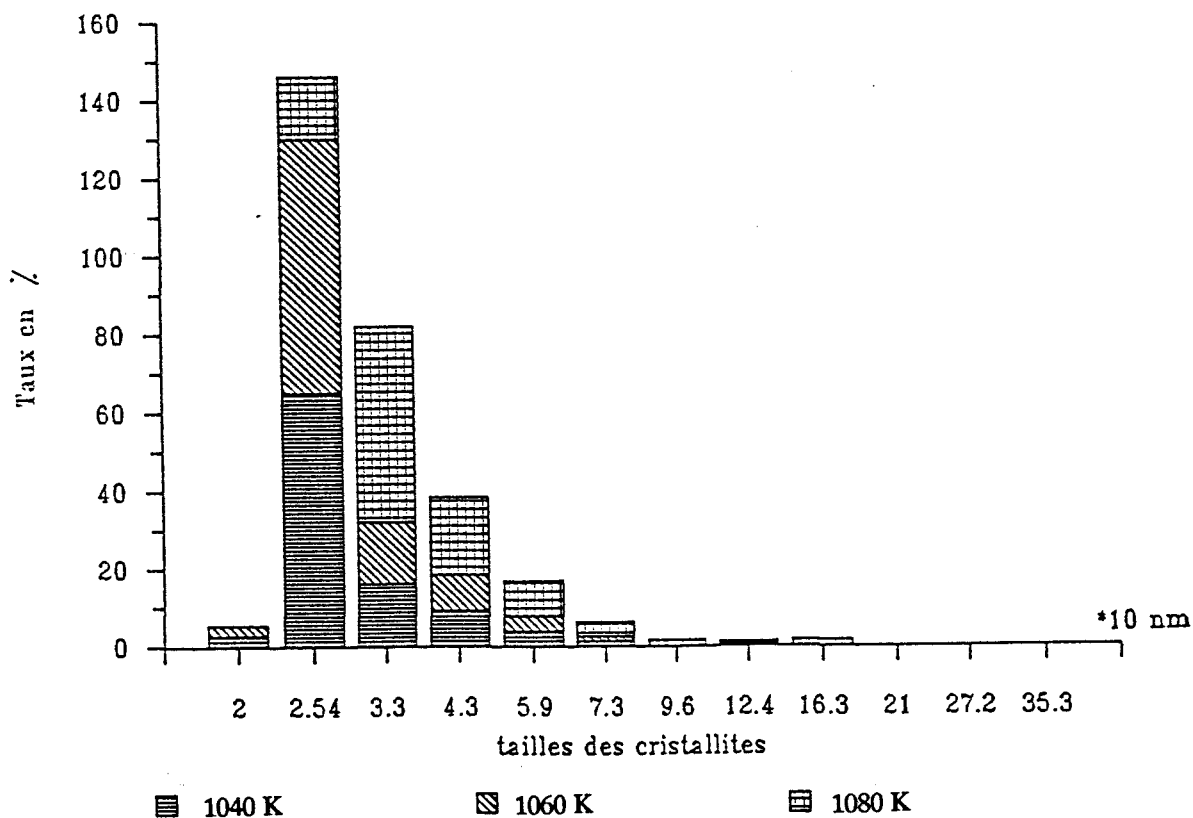
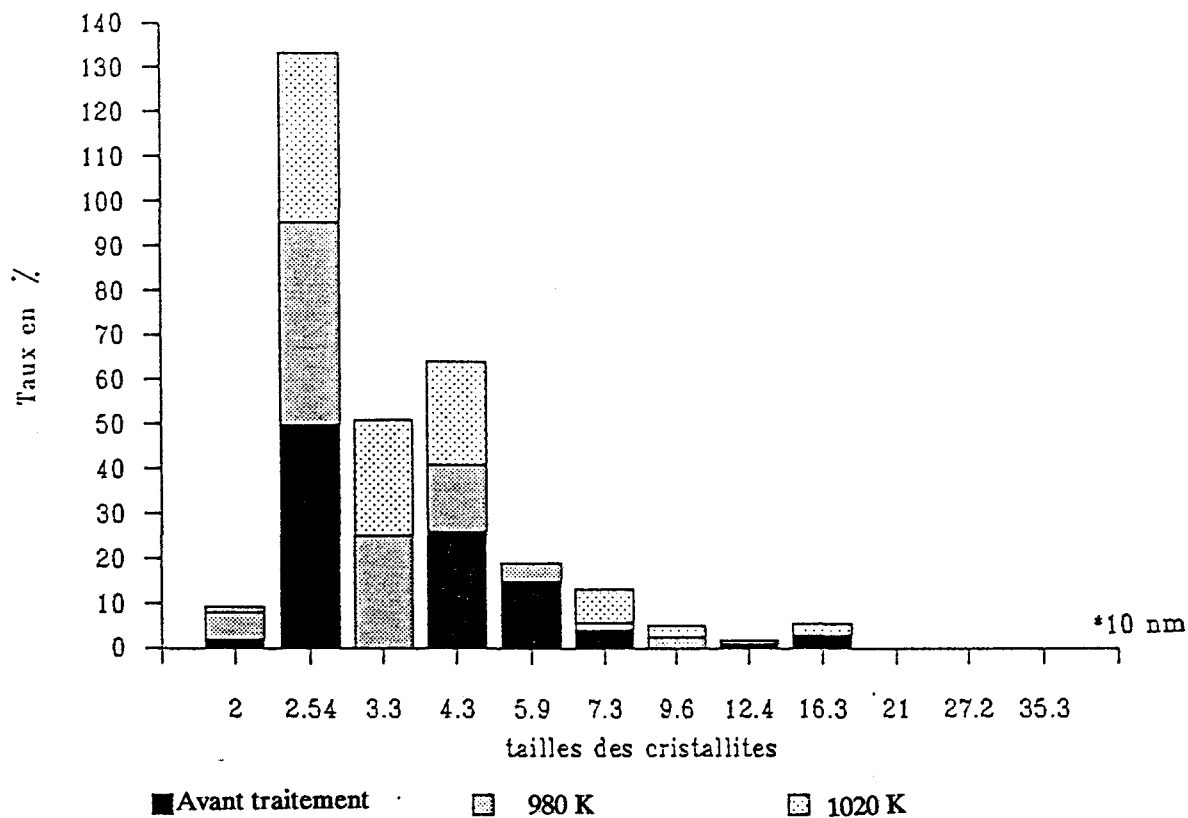


Fig (IV.1) : Distributions des tailles des cristallites de Pt supportés sur une particule de graphite traitée sous hydrogène.

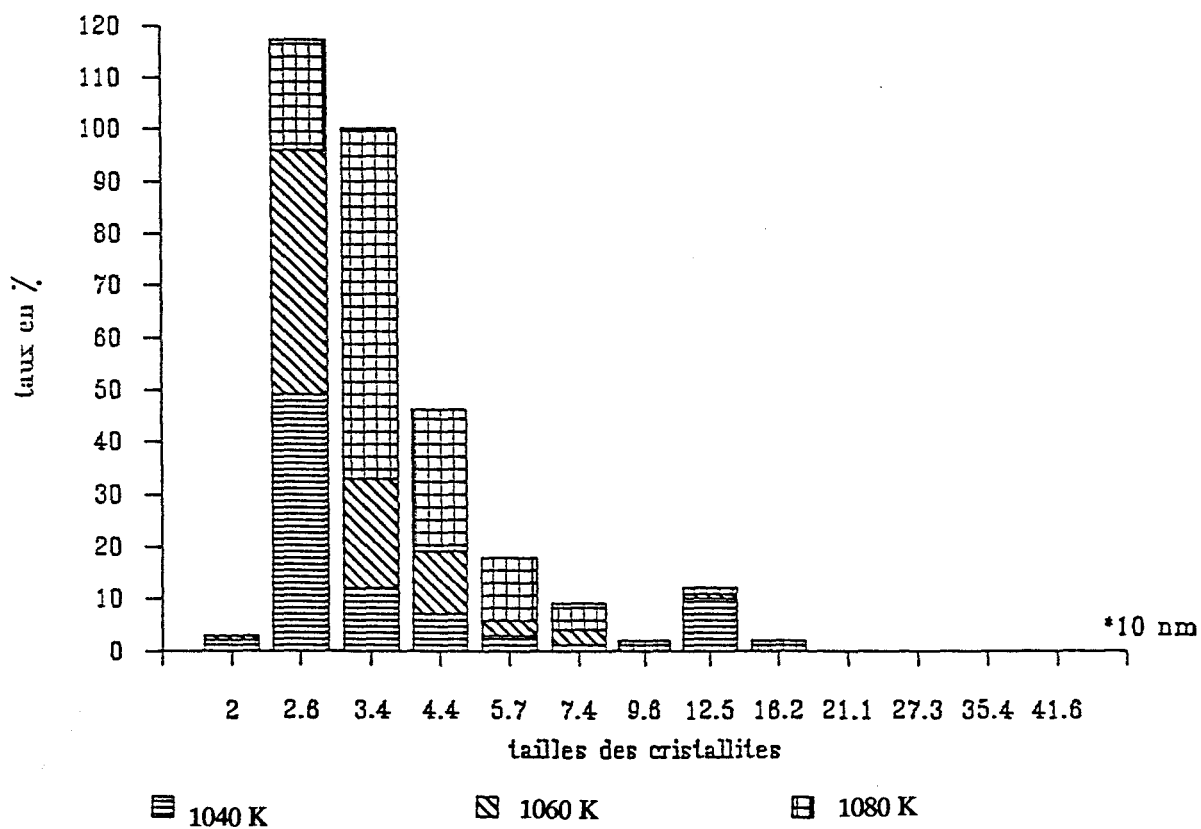
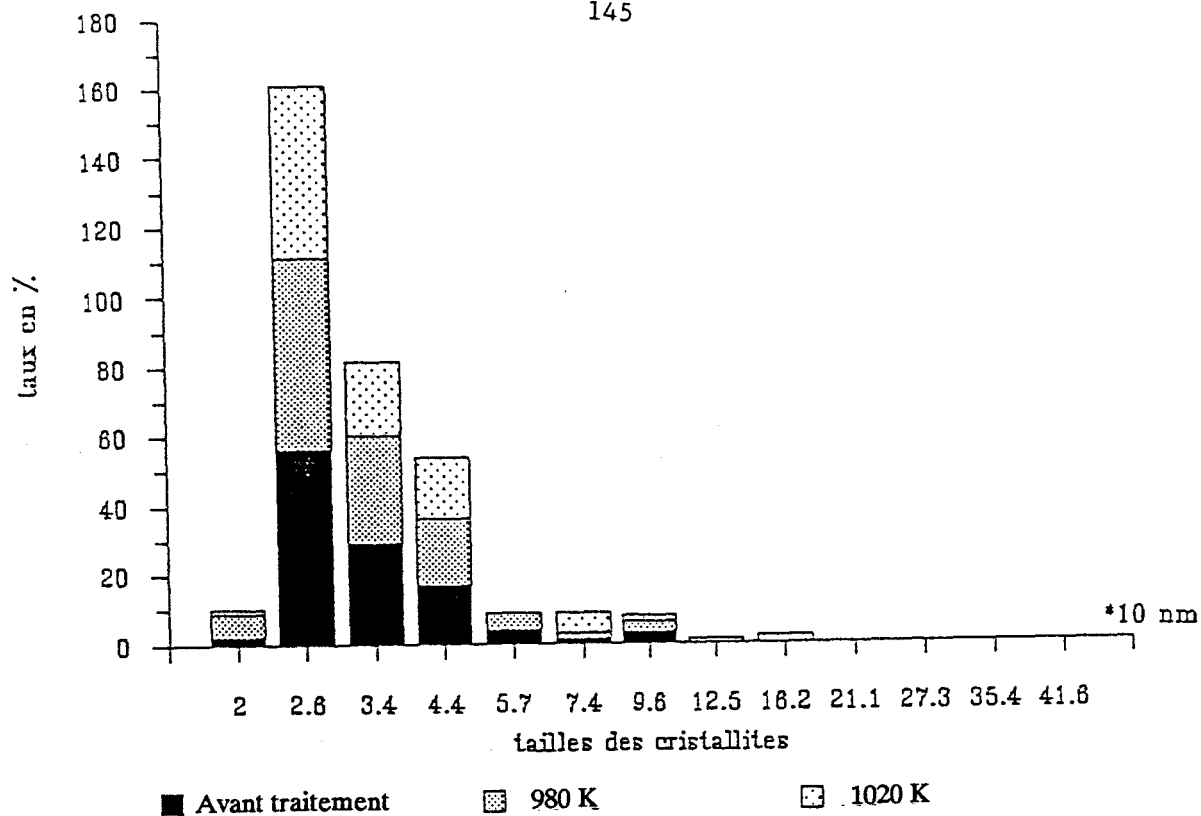


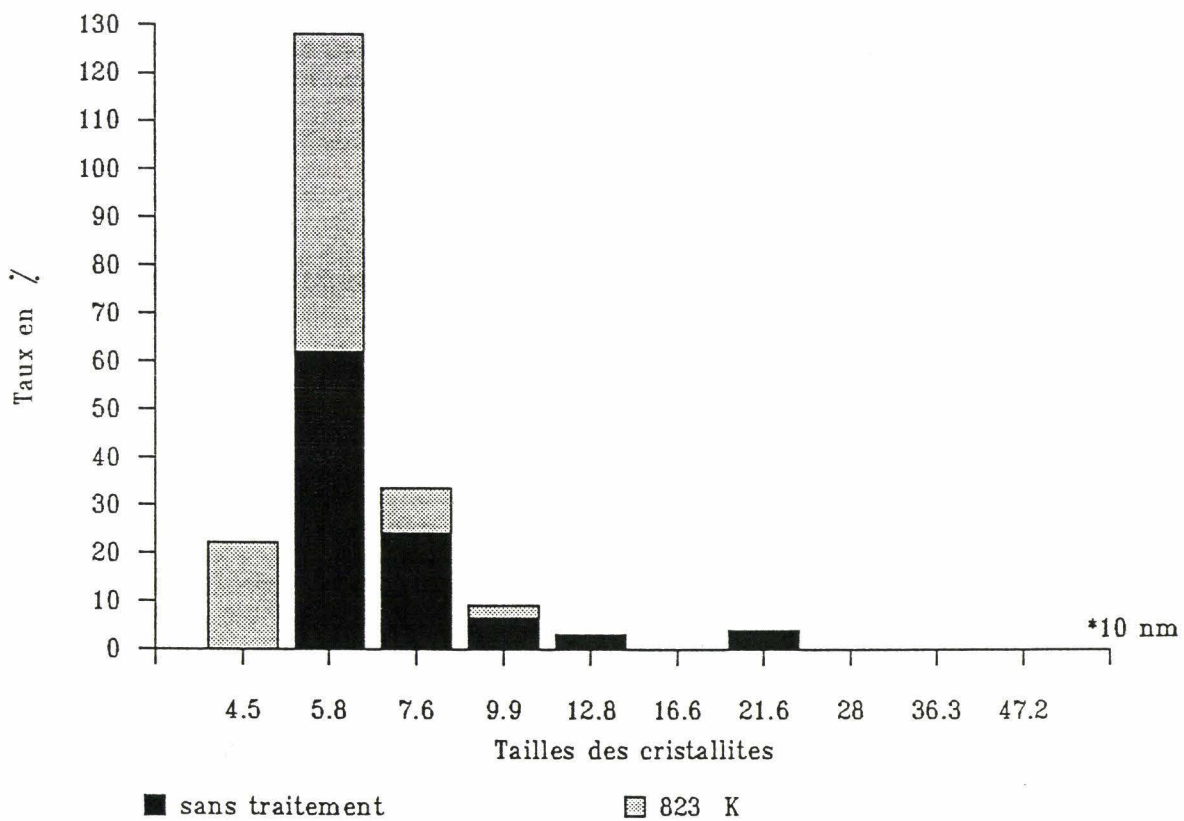
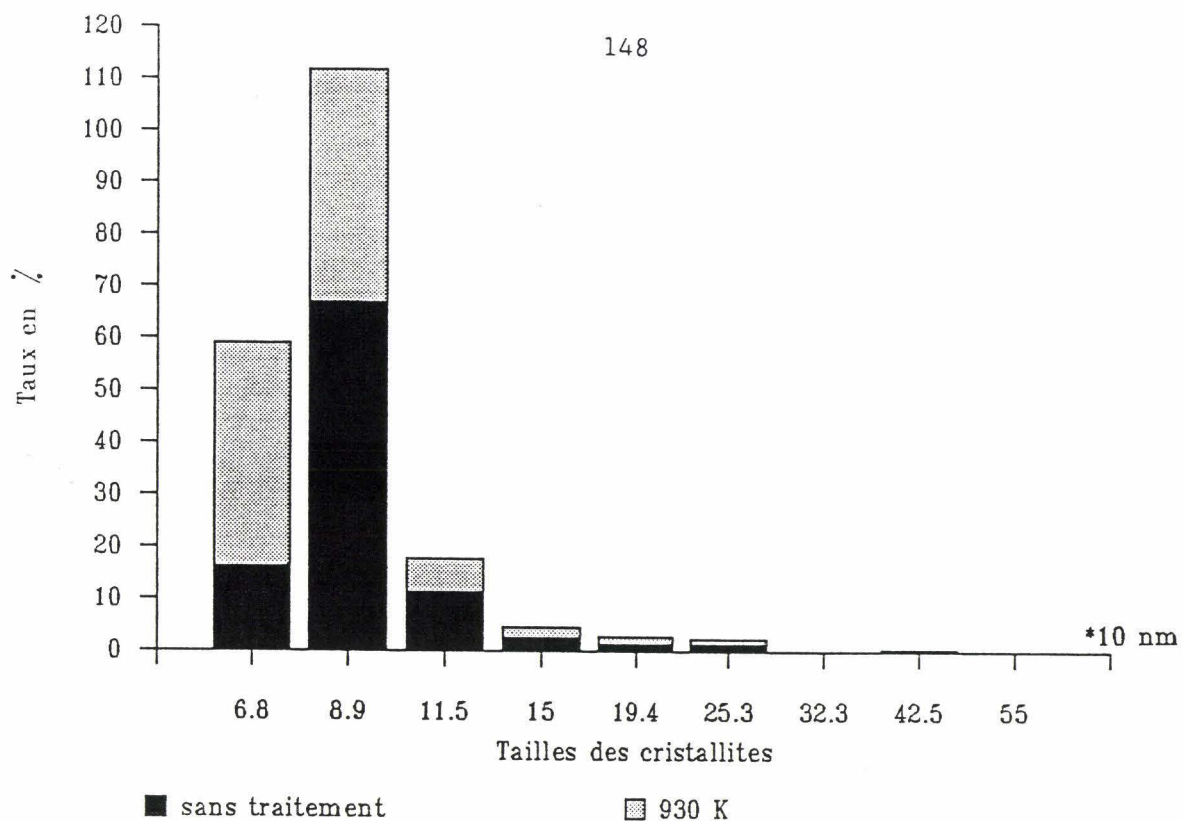
Fig (IV.2) : Distributions des tailles des cristallites de Pt supportés sur particule de graphite traitée sous hydrogène.



qu'au début des traitements, les larges cristallites ayant des formes irrégulières s'organisent, diminuent légèrement de taille et tendent vers une forme pseudo-sphérique. A la fin du traitement, on peut voir sur les planches P (IV.2) et P (IV.3) que quelques larges cristallites ont des formes cubiques ou hexagonales.

b) Cas du traitement sous oxygène.

La période du traitement dans ce cas est de deux heures, à différentes températures. Les figures (IV.4) présentent les distributions des tailles des cristallites de platine avant et après chaque traitement. A 720 K, sous 20 torr d'air, nous n'avons remarqué aucune évolution appréciable des cristallites de platine (voir planches P(IV.4) a et b). Le traitement à 820 ° K montre un effritement des cristallites de platine qui est plus important pour les cristallites larges (voir planche P (IV.4) c et d) alors qu'à 930 K, les deux comportements, le frittage et l'effritement ont été observés (voir planches P(IV.4) e et f). Dans le cas du traitement par l'oxygène, deux phénomènes se passent en même temps, le premier est chimique, lié à l'oxydation du platine en oxyde de platine à sa surface, le deuxième est physique, lié à l'interaction entre le support et les cristallites. Ces deux phénomènes sont dépendants. La vitesse de l'oxydation du platine à 720K est très faible, les cristallites ne changent pas de morphologie. Nous avons quand même noté quelques déplacements des cristallites. A 820K, la formation d'une couche d'oxyde à la surface des cristallites est favorisée à cette dernière température. La différence de densité entre le métal et l'oxyde ( $\rho_{Pt} = 21.45$  ;  $\rho_{PtO} = 14.9$  ;  $\rho_{PtO_2} = 10.2$ ) crée des tensions internes dans les cristallites, qui se traduit par un effritement, et le nombre des petites cristallites augmentent. A 930 K la cinétique de l'oxydation devient plus importante pour une même période de traitement de deux heures à 820 ou à 930 K, l'oxydation crée un effritement suivi d'une migration et coalescence des cristallites d'oxyde et du métal.



**Fig (IV.4) : Distributions des tailles des cristallites de Pt traités sous oxygène.**



## CONCLUSION

La croissance des cristallites de platine sous l'effet du traitement thermique, et sous l'atmosphère d'hydrogène, évolue suivant deux mécanismes importants.

- 1- Migration des petits cristallites, suivie de collision et coalescence pour former des cristallites de tailles larges.
- 2- Diffusion atomique à travers le support, surtout pour les cristallites de très petites tailles, de l'ordre du nanomètre.

L'interaction est très importante entre les cristallites de platine et le support en carbone (montrée au chapitre III).

En présence d'oxygène, les cristallites de platine s'oxydent à la surface. Cette oxydation superficielle provoque une différence de densité entre la couche superficielle d'oxyde et le métal, ainsi les cristallites s'effritent, donnant lieu à une nouvelle interaction entre l'oxyde et le support en carbone. Une fois que l'équilibre est atteint entre le platine, ses oxydes et le support, on peut conserver les mêmes mécanismes d'évolutions de la taille des cristallites comme dans le cas des traitements sous hydrogène.

A la fin des traitements sous hydrogène. La distribution des tailles des cristallites tend vers une distribution gaussienne, et les cristallites prennent une forme régulière.

## BIBLIOGRAPHIE (Chapitre IV)

- 1 - J.W. SPRYS, Z. MENCIK, *J. Catalysis* 40, (1975), p.290.
- 2 - T.A. DORLING, D.W.J. LYNCH, R.L. MOSS, *J. Catalysis* 20,(1971), p.20.
- 3 - R.M.J. FIEDOROW, S.E. WANKE, *J. Catalysis* 43, (1976), p.34.
- 4 - P. WYNBLATT, *Acta Metall.* 24, (1976), p.1175.
- 5 - J.C. MENEZO, M.F. DENANOT, S. PEYROVI, J. BARBIER, *Applied Catalysis* 15, (1985), p.353.
- 6 - P.J.F. HARRIS, *J. Catalysis* 97, (1986), p.27.
- 7 - M. ARAI, Y. NISHIYAMA, Symposium on metal-Support interactions MiamiBeach Meeting, April 28-May 3, (1985).
- 8 - S.E. WANKE, *Mater.Sci.Rev.* 16, (1984), p.223.
- 9 - J.W. GEUS, P.B. WELLS, *Applied Catalysis*, 18, 1985, p. 231.
- 10- R.M.J. FIEDOROW, B.S. CHAHAR, S.E. WANKE, *J. Catalysis* 51, (1978), p.193.
- 11- M. CHEN, L.D. SCHMIDT, *J. Catalysis* 55, (1978), p.48.
- 12- W.G. ROTHSCHILD, H.C. YAO, H.K.PLUMMER, *Langmuir* 2, (1986), p.588.
- 13- J.T. WETZEL, L.D. ROTH, J.K. TIEN, *Acta metall.* 32, N10, (1984), p.1573.
- 14- P.K. HANDA, J.C. MATTHEWS, *AIChE J.* 29, N5, (1983), p.717.
- 15- R.T.K. BAKER, E.B. PRESTRIDGE, R.L. CARTEN, *J. Catalysis* 56, (1979), p.390.
- 16- I. SUSHUMNA, E. RUCKENSTEIN, *J. Catalysis* 109, (1988), p.433.
- 17- J.H. NORMAN, G. STALEY, W.E. BELL, *J. Phys Chemistry*, (1967), p.3686.

## **CONCLUSION GENERALE**

## CONCLUSION GENERALE :

Un microréacteur adaptable au microscope JEM 7 et 7A, a été réalisé pour suivre et étudier les réactions entre solides et gaz, et pouvant opérer jusqu'à une température de 1200 K et des pressions de 300 torr.

Le principe de ce réacteur est semblable à celui développé par HASHIMOTO (II.11) et présente en plus des modifications permettant une utilisation plus efficace.

Les principales améliorations ont porté sur :

- Le dispositif de centrage de l'ensemble du réacteur.
- La possibilité de déplacement de l'objet indépendante du déplacement du microréacteur par rapport au faisceau électronique.
- Le système de liaison électrique et d'introduction du réacteur.

La détermination des conditions d'utilisations de ce montage a été effectuée et montre qu'on peut obtenir des images d'un bon contraste en travaillant avec une pression gazeuse de 200 torr pour des températures d'objet pouvant atteindre 1200 K.

Les sections efficaces de diffusion des électrons à travers les couches gazeuses d'oxygène et d'hydrogène ont été déterminées expérimentalement, pour trois diaphragmes de contraste à des tensions d'accélération des électrons de 80 et 100 KV.

Le débit de l'oxygène, d'azote et d'hydrogène sont respectivement de 12.7, 13.7 et 49.8 l.h<sup>-1</sup>.

En application, nous avons choisi d'observer les réactions d'oxydation et d'hydrogénation du graphite catalysées par le platine par microscopie électronique en atmosphère contrôlée. Cette étude microscopique nous a permis de comprendre le mécanisme et l'évolution des mêmes réactions suivies par thermogravimétrie.

Les réactions catalytiques du graphite par le platine se font suivant deux directions cristallographiques  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  et  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  à des températures inférieures à la température de Tammann ( $= 0.52 \cdot T_{fusion}$ ). Le déplacement des cristallites de platine est lié à leur profondeur dans le graphite.

Cette réaction catalytique est d'ordre 0 par rapport à la pression des gaz (oxygène

et hydrogène ). A des températures supérieures à la température de Tammann, les cristallites de platine ont des comportements semblables à des "gouttelettes de liquide", leur activité augmente, et ils se déplacent d'une façon aléatoire.

Le mécanisme de la réaction catalytique est le suivant :

- Adsorption du gaz à la surface du platine.
- Rupture de la liaison C-C du graphite à l'interface platine carbone et la diffusion du carbone à l'intérieur du platine.
- Réaction entre carbones diffusés (et celui de l'interface Pt-C) et l'espèce chimisorbée ( H dans le cas de l'hydrogénation, et O dans le cas de l'oxydation).

Les valeurs des énergies d'activation calculées à partir des données thermogravimétriques pour l'oxydation et l'hydrogénation sont respectivement de  $80 \text{ KJ.mol}^{-1}$  et  $240 \text{ KJ.mol}^{-1}$ , et à partir des données microscopiques, pour des températures inférieures à la température de Tammann, nous avons trouvé des valeurs respectives de  $150$  et  $245 \text{ KJ.mol}^{-1}$  pour l'oxydation et l'hydrogénation.

Les tailles des cristallites de l'échantillon imprégné de 10 % sont larges par rapport à celles de l'échantillon imprégné à 2 %. Les cristallites de platine de l'échantillon G2 ont été suivies d'une façon discontinue sous hydrogène ou sous oxygène à différentes isothermes.

Sous hydrogène la dispersion des tailles des cristallites de platine évolue à cause de leurs migration et leurs coalescence. Cette évolution de la dispersion dépend de la température du traitement et de la pression du gaz.

Sous oxygène, à des températures inférieures à 920 K, le platine se comporte comme dans le cas de l'hydrogène, à des températures avoisinant 920K, la formation d'oxydes provoque un effrittement du platine, les cristallites d'oxydes sous ces conditions migrent et coalescent. Ceci modifie leur dispersion de tailles.

La température locale au voisinage d'un cristallite de platine étant certainement différente de la température globale fournie par le thermocouple du four, nous présentons en annexe des résultats d'une étude préliminaires d'un dispositif permettant, grâce à

l'action d'un faisceau laser, de chauffer une région de la préparation et également d'en évaluer la température locale, on évoque aussi la possibilité d'analyse par utilisation de la méthode Raman-laser.

**ANNEXE**

## ANNEXE

Le travail que nous avons présenté montre la complexité des mécanismes des réactions hétérogènes et les difficultés expérimentales de cette étude.

En effet, la compréhension du mécanisme réactionnel demande, en plus de la description détaillée du solide avec la meilleure résolution possible, celle de son comportement dans son environnement et dans les conditions de travail, ce qui pose souvent des contraintes opératoires contradictoires.

Nos résultats, ainsi que ceux obtenus dans le laboratoire, en particulier sur les propriétés catalytiques de l'alumine (I) et de l'oxyde de vanadium (III.14), ainsi que sur la combustion des charbons (III.15) permettent de dégager quelques idées générales :

- Le solide doit être examiné dans son environnement et dans les conditions de la réaction. Les interactions entre solide et gaz dépendent à la fois de la géométrie de la surface du solide et des dimensions des molécules des réactifs, faisant apparaître ainsi un caractère fractal (MANDELBROT (2)), approche nécessaire en catalyse hétérogène où le solide actif n'est "catalyseur" qu'en présence des réactifs, dans les conditions de travail.
- Au cours de la réaction, le solide subit une évolution physique et chimique et la cinétique de cette transformation doit être prise en compte dans le mécanisme global de la réaction.
- Dans le cas de réaction avec des solides finement divisés, les paramètres caractérisant le système (pression, concentrations, température) peuvent prendre localement (en particulier la température) des valeurs différentes de celles mesurées globalement.

On peut introduire la notion de "domaine réactionnel" (Réaction localisée autour du catalyseur) limitant un volume dans lequel l'équilibre thermique n'est pas atteint, les processus étant plus adiabatiques qu'isothermes.

L'étude des réactions solide-gaz peut s'aborder expérimentalement de deux façons :



- une approche macroscopique, globale, dans laquelle les divers paramètres réactionnels physiques et chimiques peuvent être mesurés avec une bonne approximation mais où l'état du solide en expérience est en général mal connu et supposé invariant.
- une approche microscopique, locale, où on arrive à une meilleure connaissance de la structure, de la texture du solide et de son évolution mais où l'environnement est mal défini, ou absent, avec des conditions expérimentales qui peuvent être très éloignées de la réalité. La microscopie photonique ou électronique, en atmosphère contrôlée est une méthode qui permet l'observation directe du solide en expérience, et bien que plus délicate à mettre en oeuvre, la M.E.A.C donne des indications plus intéressantes (possibilité d'analyse par diffractomètre) et plus précise (rapport des résolutions de l'ordre de 1000). Il apparaît opportun de fixer les limites et les développements possibles de cette méthode.

### **DOMAINES D'UTILISATION ET DE RESOLUTION.**

Dans le cas de réactions hétérogènes, il apparaît trois paramètres principaux permettant de décrire le système et son évolution :

- l'espace
- le temps
- la température

Dans les réactions qui nous intéressent : catalyse hétérogène, combustion, corrosion faisant intervenir des solides divisés, l'étendue des variations de ces paramètres peut être grossièrement divisée comme suit :

- Espace : du mm au nanomètre, avec 3 domaines :
  - macroscopique au-dessus de  $10^{-4}$  m
  - microscopique de  $10^{-4}$  à  $10^{-6}$  m
  - submicroscopique en-dessous de  $10^{-6}$  m (nanoparticules)
- Temps :
  - réactions à vitesse modérée de l'heure à la minute
  - réactions à vitesse élevée de la minute à  $10^{-8}$  s.

### - Température :

On peut considérer que la plage de température dans laquelle s'opèrent la majorité des réactions qui nous intéressent est de 300 à 2000K.

### RESOLUTION

La résolution spatiale dépend des performances de l'appareil, de la nature de l'objet et de sa température.

Une très bonne résolution demande, en plus des conditions de stabilité de position et de température du porte-objet, qu'il n'y ait aucune transformation géométrie de l'objet pendant le temps d'enregistrement de l'image.

Dans le cas de réactions ultra-rapides (de  $10^{-6}$  à  $10^{-9}$  s.). BOSTANJOGLO et col. (3) établissent une relation entre les résolutions en espace et en temps,  $\Delta x$  et  $\Delta t$  :

$$\Delta x^2 \Delta t > Cte$$

Dans les conditions courantes, la constante est de l'ordre de  $10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , ce qui permet une résolution théorique de l'ordre de 0.1 nm. Par contre dans notre cas, les déplacements de l'objet sont de l'ordre de 1 à  $10 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ , d'où une résolution de 10 à 100 nm.

### RESOLUTION EN TEMPS

Il est important de connaître ce paramètre puisque on suit l'évolution du système en fonction du temps. On peut considérer que la résolution en temps est le minimum de temps entre deux enregistrements

Cette résolution dépend du mode d'enregistrement :

- enregistrement photographique direct :

la durée d'enregistrement est de l'ordre de quelques secondes et le temps minimum entre deux clichés compris entre 10 s et 1 mn.

- enregistrement cinématographique ou vidéo :

prise de vue 0,1 s - intervalle 0,1 sec.

Le second type d'enregistrement donne donc une meilleure résolution en temps, au détriment d'une nette diminution de la résolution spatiale.

## RESOLUTION EN TEMPERATURE

Dans tous les examens effectués en microscopie électronique, on considère que l'objet est à une température constante. Or, nos travaux montrent que dans le cas de la réaction d'oxydation catalytique, le déplacement des cristallites de platine suggère que ceux-ci sont à une température nettement supérieure à celle du graphite les environnant. La mesure de température est donnée par le thermocouple et est donc une valeur globale.

Ceci nous a amené à envisager la possibilité d'une évaluation locale de la température, liée à la définition du domaine réactionnel.

## COUPLAGE MICROSCOPIE ELECTRONIQUE-LASER

L'utilisation d'une source laser couplée à un microscope électronique a déjà été envisagée, soit pour produire un effet thermique important et localisé (3), soit comme moyen d'analyse (spectromètre Raman) (4).

Afin d'essayer ces possibilités, nous avons réalisé un montage expérimental qui utilise l'espace disponible de la chambre-objet du microscope.

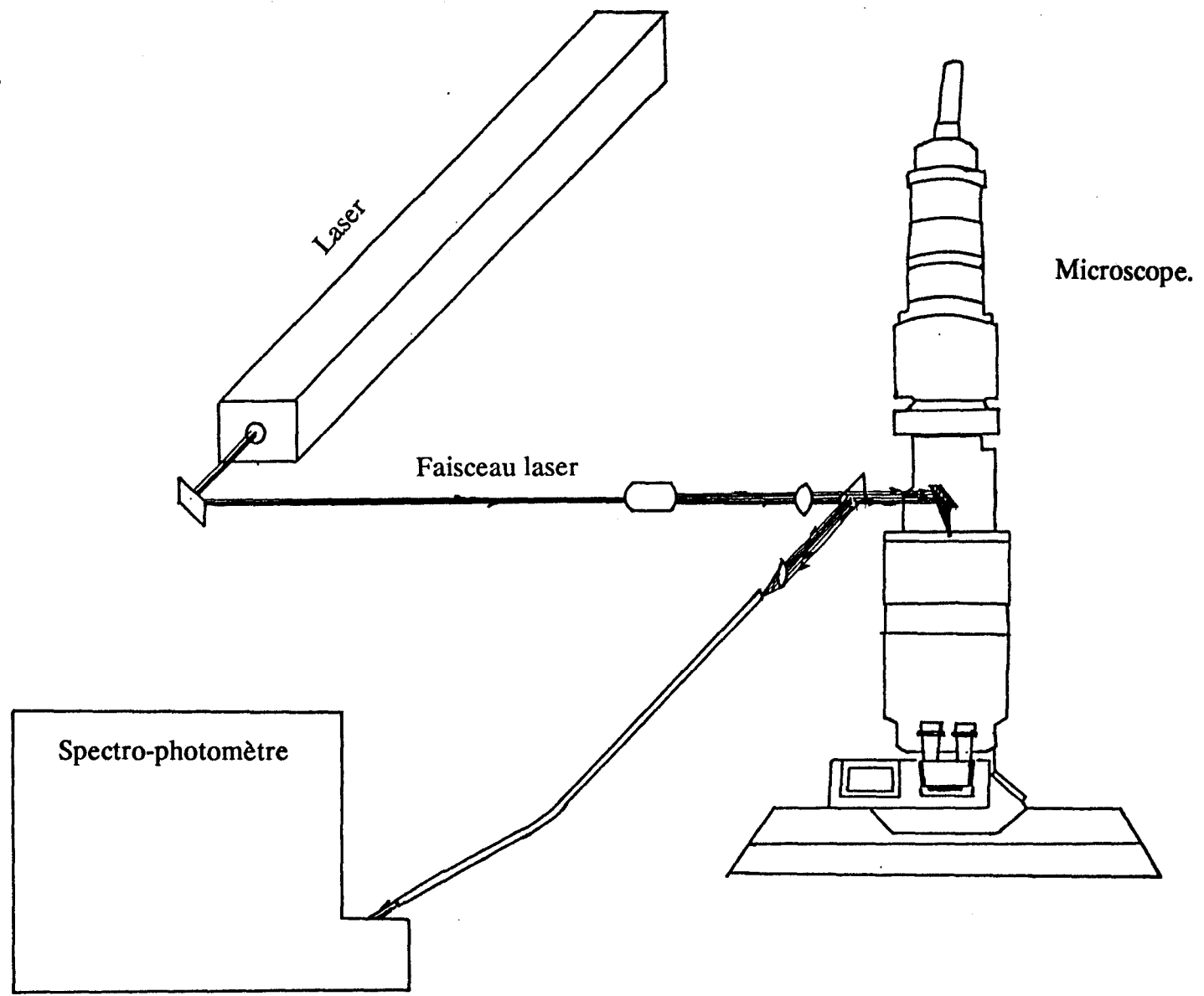
Le schéma de principe du couplage est indiqué dans la figure 1 et 2.

Le faisceau laser est focalisé sur la préparation par un système optique comprenant un changeur de focale, une lentille de focalisation et un miroir plan percé d'un trou en son centre pour le faisceau d'électrons. Le miroir plan est monté sur un système permettant le déplacement et l'alignement de l'ensemble.

Un tel dispositif permet le chauffage local de la préparation en ajustant l'intensité du faisceau laser et le temps d'irradiation.

Nous avons entrepris par ailleurs une simulation d'analyse par spectrométrie Raman en utilisant le microréacteur et son alimentation, monté sur le microanalyseur Raman laser, MOLE du Laboratoire d'Analyse Spectroscopique Infra-rouge et Raman (L.A.S.I.R.).

Les résultats préliminaires montrent qu'il est possible d'obtenir un spectre Raman, dans les conditions d'examen microscopique.



COUPLAGE LASER-MICROSCOPE ELECTRONIQUE-

Figure 1

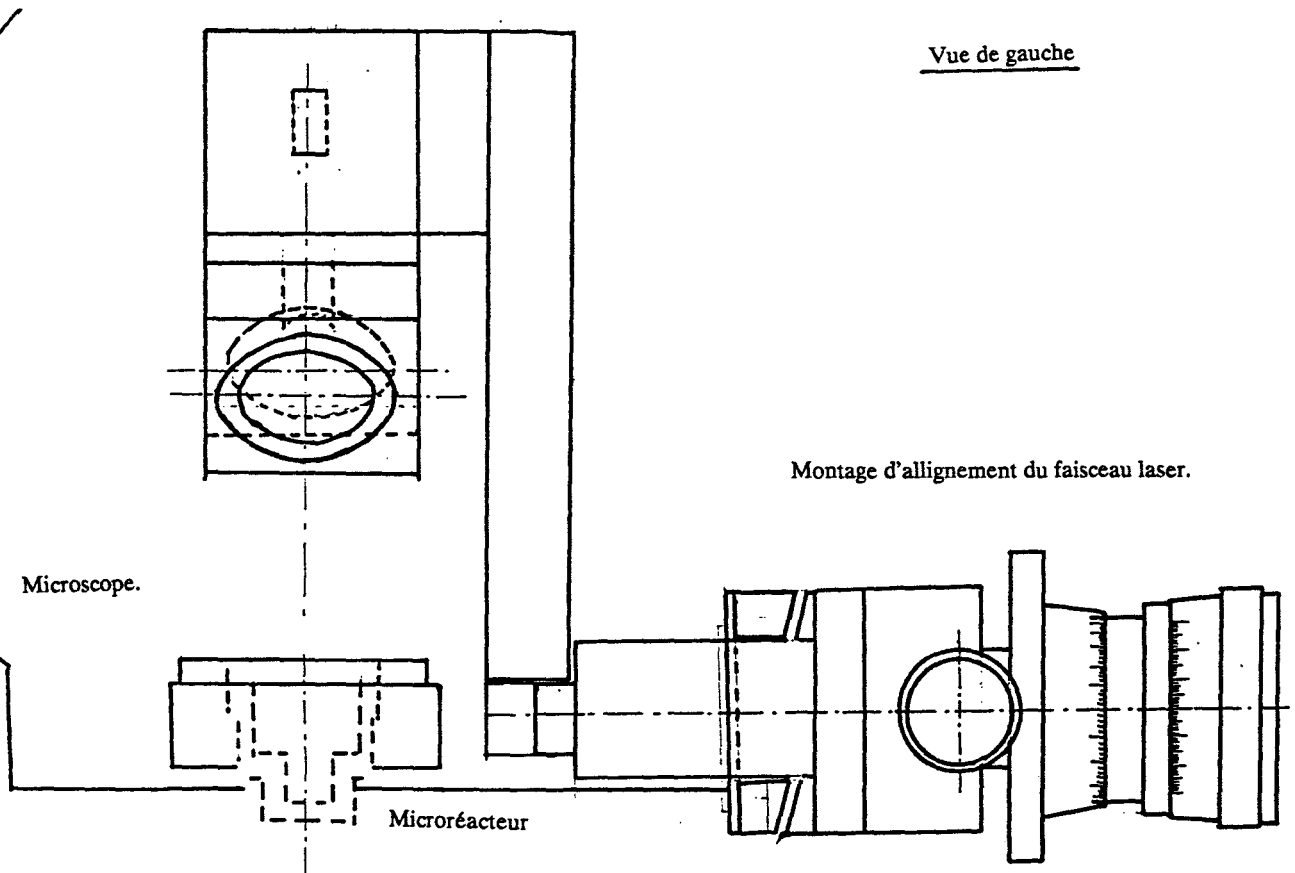
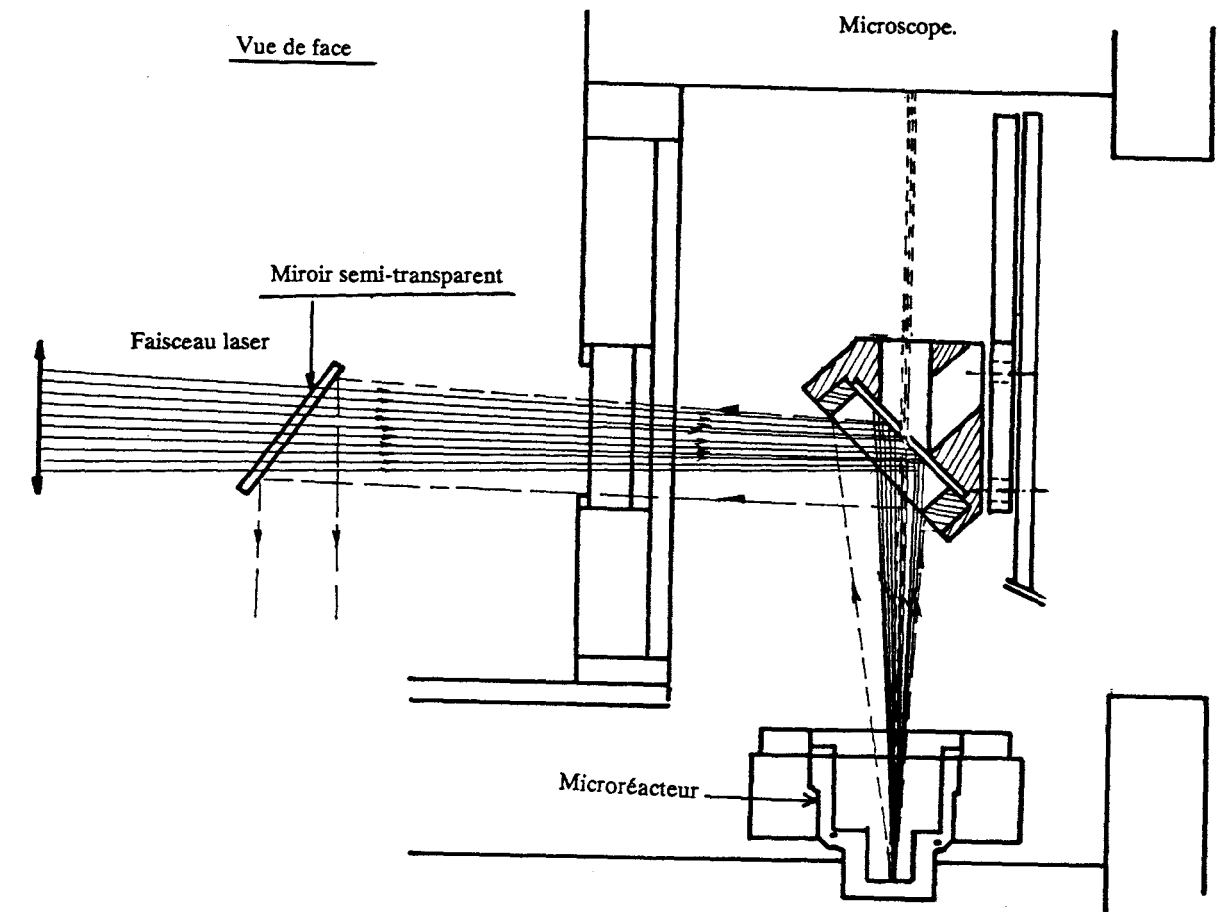


Figure 2

## EVALUATION DE LA TEMPERATURE

Dans toutes les expériences où se produit, à l'échelle microscopique, une réaction chimique, il peut y avoir des variations locales de la température.

On peut mettre en évidence la diffusion Rayleigh pour avoir une évaluation de la température locale de l'objet. Les premiers essais réalisés sur le montage expérimental montrent qu'on note un élargissement de la raie excitatrice proportionnel à la température.

Il faut cependant remarquer que cette technique sera très délicate d'utilisation car il faudra, en même temps tenir compte de la lumière réfléchie et de la lumière émise par le solide.

En résumé, l'association d'une sonde laser au microscope permettra de réaliser les expériences suivante :

- chauffage local de la préparation et obtention de températures élevées pendant des temps très courts
- analyse chimique par spectrométrie Raman
- évaluation de la température locale par diffusion Rayleigh.

- 
- 1- L. PONSOLLE, L. BASSERY, D. VAILLANT, Bull. Soc., Chim., (1969), p.1432.
  - 2- B. MANDELBROT, "Les objets fractals", 2<sup>ème</sup> Ed., Flammarion, 1984.
  - 3- O. BOSTANJOGLO, J. KORNITZKY, R.P. TORNOW, J. Phys. E: Sci. Instrum. 22, (1989), p.1008.
  - 4- M. TRUCHET, M. DELHAYE, J. Microsc. Spectrosc. Electr., 13, (1988), p.167.



## RESUME:

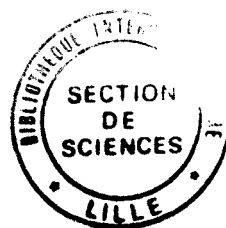
Un microréacteur adaptable au microscope électronique destiné à l'étude de réactions entre solide-gaz a été réalisé.

Ses paramètres de fonctionnement ont été déterminés: Températures et pression des gaz maximales, sections efficaces de diffusion des électrons pour l'air et l'hydrogène à différents diamètres des diaphragmes de contraste.

Une étude cinétique des réactions d'oxydation et d'hydrogénation du graphite catalysées par le platine a été effectuée par thermogravimétrie et microscopie électronique en atmosphère contrôlée.

L'analyse des enregistrements vidéo de l'évolution des images en continu nous a permis d'interpréter les résultats thermogravimétriques globaux ainsi que le mécanisme catalytique du platine qui se fait par migration suivant les directions cristallographiques du graphite  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  et  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ .

un suivi de l'évolution de la texture du platine a été suivi effectué par microscopie avant et après différents traitements thermique en atmosphère d'oxygène et d'hydrogène.



## MOTS CLES :

Catalyseur.

Frittage.

Graphite.

Oxydation.

Hydrogénation.

M.E.A.C.

Cinétique.

Platine.