

50376
1994
213

n° d'ordre : 1304

50376
1994
213

THESE



présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN CHIMIE
Spécialité : Spectrochimie

par

Carole LAMONIER-DULONGPONT

**"CARACTERISATIONS "IN SITU" DES CATALYSEURS D'HYDROGENATION
Ce-Cu-O, Ce-Ni-O et Al-(Ce)-Ni-O
A DIFFERENTS STADES DE LEUR ELABORATION.
INFLUENCE DES INTERACTIONS DANS LES SOLIDES
SUR L'INCORPORATION D'HYDROGENE".**

Soutenue le 07 juillet 1994 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury:

Monsieur J.P. BONNELLE	Président
Monsieur D. DUPREZ	Rapporteur
Monsieur F. TRIFIRO	Rapporteur
Monsieur F. ABRAHAM	Examineur
Monsieur J. VEDRINE	Examineur
Madame G. WROBEL	Examineur

à Jean-François et Adrien

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène, URA CNRS 402, de l'Université des Sciences et Technologies de Lille.

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude à son directeur, Monsieur le Professeur J.P. Bonnelle pour m'avoir permis d'effectuer ce travail de recherche et pour avoir accepté de présider ce jury de thèse.

Mes remerciements s'adressent tout particulièrement à Madame G. Wrobel, Maître de Conférences à l'USTL, pour la compétence et la constante disponibilité avec lesquelles elle a suivi ces travaux. Je lui suis très reconnaissante de l'aide scientifique et morale qu'elle m'a apportée.

Je suis très honorée de la présence dans ce jury de Messieurs D. Duprez, Directeur de Recherche à l'Université de Poitiers, et F. Trifiro, Professeur à l'Université de Bologne (Italie). Je les remercie d'avoir bien voulu juger cette thèse et de l'intérêt qu'ils ont manifesté pour ce travail.

Monsieur F. Abraham, Professeur à l'ENSCL, a bien voulu accepter d'examiner ce travail, je l'en remercie vivement.

Mes remerciements vont également à Monsieur J. Vadrine, Directeur de Recherche à l'IRC (Lyon) qui a accepté d'examiner ce travail et de siéger dans ce jury.

Je voudrais également remercier Monsieur A. D'Huysser, Maître de Conférences à l'USTL, pour sa rigueur scientifique et sa disponibilité qui ont permis de mener à bien l'ensemble des études de surface; je ne saurais oublier d'y associer Monsieur L. Gengembre, Ingénieur CNRS.

Ces travaux n'auraient pu être réalisés sans l'assistance technique toujours efficace de Madame C. Guelton pour la partie thermogravimétrie et Monsieur P. Vanderheyden pour les développements photos.

Je tiens également à remercier le Laboratoire de Cristallochimie de l'USTL pour m'avoir si souvent et si gentiment accueillie et tout particulièrement Laurence Burylo pour les mesures de diffraction X.

Cet ouvrage n'aurait pu être terminé sans la participation dactylographiée de Madame N. Brémard et de Madame L. Sainléger qui en a assuré le tirage.

Enfin, un grand merci à tous mes camarades du laboratoire pour leur sympathie et leur soutien toujours présents.

SOMMAIRE

	PAGE
INTRODUCTION GENERALE	1
<hr/>	
CHAPITRE I : TECHNIQUES EXPERIMENTALES	7
<hr/>	
I-A ANALYSES EN MASSE	8
I-A-1 La thermogravimétrie	8
I-A-2 La diffraction des rayons X	8
2-1 Fonctionnement à température ambiante	8
2-2 Mesures "in situ"	9
I-A-3 Mesures des réservoirs d'hydrogène	9
3-1 Montages et conditions expérimentales	9
3-2 Méthodes de détermination des réservoirs d'hydrogène	10
I-B ANALYSES DE SURFACE	11
I-B-1 Mesure de la surface spécifique	11
1-1 Les échantillons calcinés	11
1-2 Les échantillons réduits	11
I-B-2 Analyse par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X	12
2-1 Référence énergétique	12
2-2 Analyse	12
I-B-3 Analyse Auger	13
I-C ANALYSES MICROSCOPIQUES	13
I-C-1 Imagerie	13
1-1 Images en transmission	13
1-2 Images en microscopie à balayage	13
I-C-2 Microdiffraction	13
I-C-3 Microanalyse	14
3-1 Microanalyse par dispersion d'énergie	14
3-2 Microsonde de Castaing	14

CHAPITRE II : PREPARATION DES SOLIDES - ETUDE A L'ETAT SECHE 15

II-A PREPARATION DES COPRECIPITES	16
II-A-1 Préparation de solides à base de nickel	16
1-1 Mode opératoire	16
1-2 Analyse des solides	17
1-3 Discussion des résultats	17
II-A-2 Préparation des solides $CeCu_x$	20
2-1 Conditions d'obtention des précipités	20
2-2 Analyse des solides	22
II-B CARACTERISATION DES SOLIDES A L'ETAT SECHE	24
II-B-1 Les solides de références	24
1-1 CeR	24
1-2 NiR	24
1-3 CuR	25
1-4 Paramètres cristallographiques	25
II-B-2 Les solides à base de nickel	29
2-1 Les composés $CeNi_x$ et $Ce_{0,8}Al_{0,1}Ni_5$	29
2-2 Les composés $AlNi_x$ et $Ce_{0,5}Al_{0,5}Ni_5$	32
II-B-3 Les solides à base de cuivre	39
3-1 Les faibles teneurs	39
3-2 Les fortes teneurs	43
II-B-4 Conclusion	43
Bibliographie du chapitre II	45

CHAPITRE III : ETUDE DES SOLIDES A L'ETAT CALCINE 46

PARTIE 1 LES SOLIDES A BASE DE NICKEL 46**III-I-A ETUDE DYNAMIQUE DE LA CALCINATION** 47

III-I-A-1 La thermogravimétrie	47
1-1 Analyse des courbes expérimentales	47
1-2 Essai d'interprétation des pertes de masse expérimentales	50
III-I-A-2 La diffraction de rayons X	52
2-1 Description des spectres de diffraction	53
2-2 Comparaison avec les résultats de thermogravimétrie	58
2-3 Observations des variations de positions des pics de la phase NiO en fonction de la température	62
2-4 Mise au point bibliographique sur les composés oxydes mixtes d'aluminium et de nickel	68
2-5 Taille de particules de NiO à haute température	71
III-I-A-3 Conclusions préliminaires	72
III-I-B ETUDE TEXTURALE ET STRUCTURALE APPROFONDIE DES SOLIDES CALCINES	74
III-I-B-1 Etude structurale	74
1-1 Examen des raies de NiO dans les composés calcinés à 300°C	74
1-2 Interprétation des déplacements de NiO	79
1-3 Examen des raies de NiO dans les composés calcinés à 500°C	80
1-4 Examen des raies de l'oxyde de cérium	85
III-I-B-2 Etude texturale	87
2-1 Les aires spécifiques	87
2-2 Taille de particules	88
2-3 Corrélation entre les tailles de particules et les aires spécifiques	90
III-I-B-3 Récapitulation et discussion	90
III-I-C MICROSCOPIE ELECTRONIQUE ET MICROANALYSE	93
III-I-C-1 La morphologie	93
1-1 Images en électrons secondaires	93
1-2 La microscopie électronique par transmission	93
III-I-C-2 La diffraction électronique	99
III-I-C-3 La microanalyse	100
III-I-C-4 Conclusion	101

III-I-D ANALYSES DE SURFACE	103
III-I-D-1 Etude des composés de référence	103
1-2-Le cérium	103
1-2 Le nickel	106
1-3 L'oxygène	107
1-4 L'aluminium	108
III-I-D-2 Nature des espèces de surface	108
2-1 L'aluminium	108
2-2 Le cérium	110
2-3 Le nickel	110
2-4 Discussion de la nature des espèces de surface	116
III-I-D-3 Proportion des espèces dans les précurseurs oxydes	117
III-I-D-4 Conclusion	120
III-I-E CONCLUSION DU CHAPITRE III PARTIE 1	121
<u>PARTIE 2 LES SOLIDES A BASE DE CUIVRE</u>	122
III-II-A ETUDE DYNAMIQUE DE LA CALCINATION	123
III-II-A-1 La thermogravimétrie	123
1-1 Analyse des composés de référence	123
1-2 Les solides CeCu _x	124
1-3 Discussion sur l'ensemble des thermogrammes	126
III-II-A-2 La diffraction des rayons X	126
2-1 Description de l'évolution des spectres de diffraction	126
2-2 Comparaison avec les résultats de thermogravimétrie	129
III-II-B ETUDE STRUCTURALE ET TEXTURALE APPROFONDIE DES SOLIDES CALCINES	130

III-II-B-1 La diffraction des rayons X	130
1-1 Spectres des solides calcinés à 400°C	130
1-2 Spectres des solides CeCu _x (x ≤ 0.5) calcinés à 800°C	134
1-3 Discussion	134
III-II-B-3 Les aires spécifiques	137
III-II-C ANALYSE DE SURFACE	139
III-II-C-1 Généralités sur l'analyse du cuivre	139
1-1 Raie 2p _{3/2} du cuivre	139
1-2 Raie Auger du cuivre	139
III-II-C-2 Nature des espèces de surface dans CeCu _{0,5}	140
2-1 Le cérium	140
2-2 Le cuivre	141
III-II-C-3 Répartition des espèces de surface dans CeCu _{0,5}	144
III-II-C-4 Calcul de l'épaisseur de couche de CuO	145
III-II-C-5 Comparaison avec les valeurs données par la chimie	145
III-II-D CONCLUSION	146
Bibliographie du chapitre III	150
CHAPITRE IV : ETUDE DES SOLIDES A L'ETAT REDUIT	150
IV-A LA REDUCTION IN SITU. ETUDE PAR THERMOGRAVIMETRIE ET DRX	151
IV-A-1 Les composés de référence	151
1-1 La thermoréduction	151
1-2 La diffraction de rayons X	155
1-3 Discussion des résultats obtenus par les deux techniques	167
1-4 Confrontation des résultats obtenus pour CeR avec les données bibliographiques	168
IV-A-2 Influence du nickel ou du cuivre sur le comportement de la cérine au cours de la réduction. Etude des composés CeMe' _x (Me' = Ni, Cu)	172
2-1 La thermoréduction	172
2-2 La diffraction des rayons X	176

2-3	Corrélation entre les résultats de thermogravimétrie et la diffraction X	189
2-4	Discussion	189
2-5	Confrontation de nos résultats avec la bibliographie	191
IV-A-3	Les composés $MeNi_5$	193
3-1	La thermoréduction	193
3-2	La diffraction X	194
3-3	Conclusion	199
IV-B	MESURES DES QUANTITES D'HYDROGENE INSERE DANS LES SOLIDES	200
IV-B-1	Les solides à base de nickel	200
IV-B-2	Les solides à base de cuivre	201
IV-C	ETUDE TEXTURALE	203
IV-C-1	Mesure des aires spécifiques	203
IV-C-2	Etude microscopique	204
2-1	Les diagrammes de diffraction	204
2-2	Images en transmission	207
IV-D	ANALYSES DE SURFACE	208
IV-D-1	Etude des composés de référence	208
1-1	Le cérium dans CeR	208
1-2	Le nickel dans NiR	211
1-3	Le cuivre et l'aluminium	212
IV-D-2	Les composés à base de nickel	213
2-1	Analyse qualitative	213
2-2	Analyse quantitative	221
2-3	Estimation du pourcentage de réduction du nickel et du cérium	222
IV-D-3	Discussion	224
IV-D-4	Etude de $CeCu_{0,5}$	225
4-1	Analyse qualitative	225
4-2	Répartition des espèces de surface	229
4-3	Estimation du taux de réduction du cérium	229

IV-D-5 Comparaison de CeCu _{0,5} et CeNi _{0,5}	230
IV-E DISCUSSION	231
IV-E-1 Modélisation des mécanismes d'incorporation d'hydrogène	231
IV-E-2 Effet de l'aluminium sur le système Ce-Ni-O	234
Bibliographie du chapitre IV	237
CONCLUSION GENERALE	240
<hr/>	
Annexes	243

INTRODUCTION GENERALE

Les catalyseurs d'hydrogénation utilisés industriellement sont, dans la majorité des cas, constitués d'un ou de plusieurs éléments clefs pour la réaction catalytique, sous forme de métaux, de composés oxydes ou sulfures déposés sur un support. Ces supports peuvent être des alumines, des silices, des alumino-silicates....Des éléments apportant une meilleure stabilisation ou une sélectivité particulière sont souvent ajoutés, et ainsi de nombreux catalyseurs contiennent des éléments du groupe des terres rares.

Les recherches menées dans le domaine des catalyseurs d'hydrogénation ont conduit les chercheurs à associer le nickel, métal de transition bien connu pour ses propriétés hydrogénantes, aux éléments du groupe des terres rares (TR). Tout d'abord ont été étudiés les composés intermétalliques $TRNi_5$ qui ont la propriété de pouvoir incorporer une grande quantité d'hydrogène. Ces catalyseurs ont été testés dans de nombreuses réactions telles, la conversion de CO et la synthèse de l'ammoniaque [1-4], l'hydrogénolyse des hydrocarbures [4,5], la déalkylation des composés aromatiques [1] et l'hydrogénation des hydrocarbures insaturés et des composés carbonylés [6-8]. De nombreux auteurs se sont ensuite attachés à l'étude de l'influence de l'oxygène sur ces intermétalliques; concernant les solides $TRMe_x$ ($Me = Fe, Co, Ni$), Shamsi et Wallace [9] ont rapporté que le catalyseur actif était le matériau oxydé plutôt que l'alliage de départ. Des travaux ont alors été entrepris au laboratoire en collaboration avec la société BP, en partant de composés massiques, de façon à amplifier les phénomènes d'interactions éventuelles et à pouvoir par la suite aborder l'interaction superficielle lorsque le nickel est supporté. Les capacités de ces solides, de type TR-Ni-O, à insérer de l'hydrogène se sont révélées plus importantes que celles des hydrures correspondants.

Pour le système Ce-Ni-O, le cérium étant choisi pour son aptitude à induire aisément des réactions d'oxydo-réduction, un travail important [10] sur la préparation a permis de mettre en exergue la méthode de coprécipitation: elle offre l'avantage de pouvoir introduire en quantité variable le nickel et le cérium, et conduit à des solides qui se révèlent être de bons réservoirs d'hydrogène et de bons catalyseurs en hydrogénation du benzène.

Une large gamme de solides où les rapports Ni/Ce varient entre 0 et 7 a été préparée par coprécipitation, l'agent précipitant étant la triéthylamine (TEA). Des corrélations effectuées entre leurs activités catalytiques et les études physico-chimiques ont permis de distinguer deux familles de solides [11], dont la limite est définie par leur pourcentage en nickel:

- Lorsque la teneur en nickel est faible ($Ni/Ce \leq 0.5$), on observe la création d'une

solution solide, composée d'ions Ni^{2+} insérés dans le réseau de l'oxyde de cérium.

- A teneur plus importante en nickel ($\text{Ni/Ce} > 0.5$), la solution solide est toujours présente mais coexiste avec l'oxyde de type NiO.

Ces deux types d'espèces nickel sont à l'origine d'au moins deux types de sites qui présentent des comportements catalytiques différents. Les catalyseurs en hydrogénation du benzène les plus performants ont été obtenus pour le rapport Ni/Ce égal à 5; ils présentent également le réservoir d'hydrogène le plus important.

Ces résultats catalytiques ont pu être améliorés par l'utilisation de conditions de préparation légèrement différentes. Il s'avère que la coprécipitation des hydroxydes métalliques par une base forte, et notamment l'hydroxyde de potassium, conduit à des solides encore plus performants [12].

Cependant, pour intéressants qu'ils soient, ces catalyseurs Ce-Ni-O soulèvent des problèmes de deux ordres: une mise en forme pour une utilisation industrielle très délicate, et une grande activité entraînant de ce fait une faible sélectivité.

Des tentatives pour atténuer l'activité du nickel et augmenter la sélectivité ont alors été entreprises, notamment en introduisant de l'aluminium pour donner un composé ternaire. L'oxyde ternaire est alors capable de réduire sélectivement l'huile de colza [13] en un mélange possédant un indice d'iode suffisamment bas et conservant un point de congélation élevé. D'autre part, l'introduction d'aluminium permet d'obtenir des catalyseurs de bonne tenue mécanique, le rapport le plus favorable étant celui correspondant à la composition $\text{Ce}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ni}_5$.

Un autre moyen pour augmenter la sélectivité consiste à associer le cérium à un autre élément hydrogénant que le nickel. Le cuivre a été choisi pour son caractère sélectif qui lui confère des propriétés intéressantes en catalyse. De plus, le cuivre est un élément bien connu au laboratoire: de nombreux travaux ont été réalisés sur des catalyseurs massiques associant le cuivre au chrome, au thorium, au zinc, à l'aluminium, ou à ces deux derniers éléments [14-17].

Mon travail a consisté en l'étude physico-chimique approfondie du système Ce-Ni-O, Al-Ni-O, Ce-Al-Ni-O et Ce-Cu-O, dans le but de dégager l'influence:

- de l'ajout d'un métal de transition à la cérine
- de l'ajout d'aluminium au système Ce-Ni-O

sur l'état de réduction des catalyseurs et sur leur capacité à stocker de l'hydrogène.

Le premier chapitre récapitule les différentes techniques expérimentales utilisées, qui présentent l'avantage:

- de mener à des caractérisations "in situ" telles la diffraction de rayons X (XRD), la spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) et la thermogravimétrie
- d'être des techniques très fines d'analyses comme la microscopie électronique et la microdiffraction
- de permettre la mesure des quantités d'hydrogène stocké dans les solides réduits.

Le deuxième chapitre est consacré à la préparation de l'ensemble des solides. Il comprend également la caractérisation effectuée par diffraction de rayons X des échantillons à l'état séché.

Respectant l'ordre des différentes étapes d'élaboration d'un catalyseur, le troisième chapitre concerne les solides calcinés. La première partie est consacrée à l'étude approfondie des solides à base de nickel; la deuxième partie dégage les principales caractéristiques des composés à base de cuivre.

L'évolution des oxydes au cours de la réduction et l'étude fine des solides réduits dans l'état de précatalyse s'inscrivent dans le chapitre IV.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. Allatar, T. Takeshita, W.E. Wallace, R.S. Craig, **80**, 1093, (1977).
- [2] G.B. Atkinson, L.J. Nicks, *J. Catalysis*, **46**, 417, (1977).
- [3] W.E. Wallace, *Chem. Tech.*, 752, (1982).
- [4] J. Barrault, D. Duprez, A. Guilleminot, A. Percheron-Guegan, J.C. Achard, *Applied Catalysis*, **5**, 99, (1983).
- [5] F. Le Normand, P. Girard, L. Hilaire, M.F. Ravet, G. Krill, G. Maire, *J. catalysis*, **89**, 1, (1984).
- [6] K. Soga, H. Imamura, S. Ikeda, *J. Phys. Chem.*, **81**, 1762, (1977).
- [7] K. Soga, H. Imamura, S. Ikeda, *J. Catalysis*, **56**, 119, (1979).
- [8] T. Imamoto, M. Yokoyama, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **163**, (1984).
- [9] A. Shamsi, W.E. Wallace, *Ind. Eng. Chem., Proc. Res. Dev.*, **22**, 582, (1983).
- [10] M.P. Sohier, G. Wrobel, J.P. Bonnelle, J.P. Marcq, *Applied Catalysis*, **84**, 169, (1992).
- [11] G. Wrobel, M.P. Sohier, A. D'Huysser, J.P. Bonnelle, *Applied Catalysis A*, **101**, 73, (1993).
- [12] A. Alouche, G. Wrobel, D.C. Lambert, P. Davies, J.P. Marcq, Brevet n° 9108993
- [13] A. Alouche, R. Hubaut, J.P. Bonnelle, P. Davies, D. Lambert, *Stud. Surf. Science and Catal.*, **63**, 235, (1993).
- [14] R. Bechara, G. Wrobel, M. Daage, J.P. Bonnelle, *Applied Catalysis*, **16**, 15, (1985).
- [15] L. Jalowiecki, G. Wrobel, M. Daage, J.P. Bonnelle, *J. Catalysis*, **107**, 375, (1987).

[16] R. Bechara, G. Wrobel, C.F. Aissi, M. Guelton, J.P. Bonnelle, A. Abou Kaïs, *Chem. Materials*, **2**, 518, (1990).

[17] G. Wrobel, L. Jalowiecki, J.P. Bonnelle, F. Bali, A. Bettahar, *New J. Chem.*, **11**, 715, (1987).

CHAPITRE I
TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I-A ANALYSES EN MASSE

I-A-1 LA THERMOGRAVIMETRIE

L'étude thermogravimétrique consiste ici à suivre l'évolution de la masse de l'échantillon en fonction de la température. Elle nécessite la mise en oeuvre d'une thermobalance.

La balance électronique SARTORIUS est constituée de deux nacelles en quartz, contenant l'une l'échantillon et l'autre une tare, suspendues aux extrémités d'un fléau et plongeant chacune dans un tube en quartz. Le fléau est disposé sur un fil de torsion en kanthal et solidaire d'un solénoïde se déplaçant dans un champ magnétique. Une variation de la masse entraîne un déplacement du fléau et du solénoïde, et donne naissance à un courant induit. Ce courant est compensé électroniquement. Ce courant compensateur sert à mesurer la variation de masse.

L'échantillon est balayé par le gaz sélectionné (air, H₂,...). Un régulateur relié aux deux fours placés autour des tubes en quartz permet une montée linéaire en température jusque 900°C. L'acquisition et le traitement des données (pourcentage de la perte de masse de l'échantillon en fonction de la température) sont réalisés à l'aide d'un ordinateur.

I-A-2 LA DIFFRACTION DES RAYONS X (XRD)

L'appareillage utilisé est un diffractomètre SIEMENS D5000, équipé d'une anticathode de cuivre et d'un monochromateur secondaire, dont la tension est ajustée à 50 kV (35 mA de courant). Ce diffractomètre permet d'effectuer des mesures sous air à l'ambiante ainsi que des analyses à différentes températures sous atmosphère contrôlée.

2-1 Fonctionnement à température ambiante

Dans cette configuration, l'échantillon à analyser est disposé sur la partie dépolie d'une plaque de verre placée sur un porte-échantillon tournant afin d'éviter d'éventuelles orientations préférentielles. Le faisceau de rayons X, émis par une source fixe, atteint l'échantillon mobile autour de son axe support. Par réflexion, le faisceau diffracté est détecté par un compteur à scintillations. A un angle θ de diffraction correspond un déplacement 2θ du compteur sur le cercle du diffractomètre.

Les enregistrements sont effectués avec un pas de mesure de 0.02° , un domaine en 2θ allant de 15 à 80° et un temps d'intégration choisi généralement égal à 12 secondes, ces conditions permettant d'améliorer sensiblement le rapport signal sur bruit.

2-2 Mesures "in situ"

Dans cette configuration, la plate-forme est alors constituée d'une chambre haute température Anton Paar (HTK 10) enfermant une plaque de platine (sur laquelle repose l'échantillon) reliée directement à un thermocouple. Le détecteur est également changé, il est linéaire, de type "PSD", Position Sensitive Detector. Le programme de température (vitesse de chauffe, palier, prise de spectre) est réalisé sur l'ordinateur pilotant le diffractomètre.

Devant la nécessité de caractériser nos échantillons "in situ", et ceci particulièrement pour l'étude de l'état réduit, un système d'introduction de gaz purs à 99.9999 % (N_2 , O_2 , H_2) avec régulateurs de débit a été conçu et monté en amont de l'appareil.

I-A-3 MESURES DES RESERVOIRS D'HYDROGENE

3-1 Montage et conditions expérimentales

Le montage est représenté en figure (I-1). Le micro-réacteur est réalisé en verre et comporte un fritté sur lequel est déposé le catalyseur. Les gaz utilisés, hélium et hydrogène sont de très haute pureté, de type N55 à 99.9995 % de pureté. Les débitmètres et vannes placés sur chacun des circuits permettent de fixer les débits désirés.

L'introduction de l'hydrocarbure servant à doser l'hydrogène, l'isoprène, est effectuée à l'aide d'un piège à injection (tube en U) qui peut être isolé du reste du circuit, sans interruption du flux gazeux. Le tube est préalablement mis sous vide, puis plongé dans de l'azote liquide afin d'introduire l'isoprène dans le circuit. Par la suite, l'azote liquide est remplacé par de l'eau à température ambiante et le flux gazeux est dévié de façon à entraîner l'hydrocarbure vers un deuxième tube en U, où il est à nouveau piégé. La température de ce second piège est fixée par un mélange eau-éthanol refroidi à l'azote liquide de manière à avoir la pression de vapeur saturante souhaitée (6-8 torrs).

Un catharomètre situé à l'entrée du réacteur permet de déterminer les variations de la pression d'hydrocarbure et de contrôler la présence ou non d'hydrogène dans le circuit. Les produits de la réaction sont prélevés à l'aide d'une seringue à gaz, à partir d'un septum placé en sortie du réacteur. Ils sont ensuite analysés par chromatographie en phase gaz (VARIAN modèle 3700). La colonne, de type capillaire Squalanne, est maintenue à $45^\circ C$.

La température de l'injecteur, comme celle du détecteur est de 200°C.

La composition du mélange à la sortie du réacteur, directement donnée par l'analyse des chromatogrammes permet de déterminer le taux de conversion α et de déduire l'activité A_h du catalyseur.

3-2 Méthode de détermination des réservoirs d'hydrogène

La séquence employée pour extraire l'hydrogène des solides est la suivante:

- 1) réduction des solides "in situ" sous hydrogène pur.
- 2) contrôle de l'activité à 50°C sous hydrogène par une première charge d'hydrocarbure (isoprène).
- 3) purge du circuit sous hélium et passage à la température de réaction.
- 4) introduction de l'hydrocarbure, sous hélium, et mesure de la conversion de l'isoprène.

Les quantités d'hydrogène contenues dans le solide sont alors déterminées à partir de la valeur de l'intégrale de la courbe d'activité du catalyseur en hydrogénation de l'isoprène.

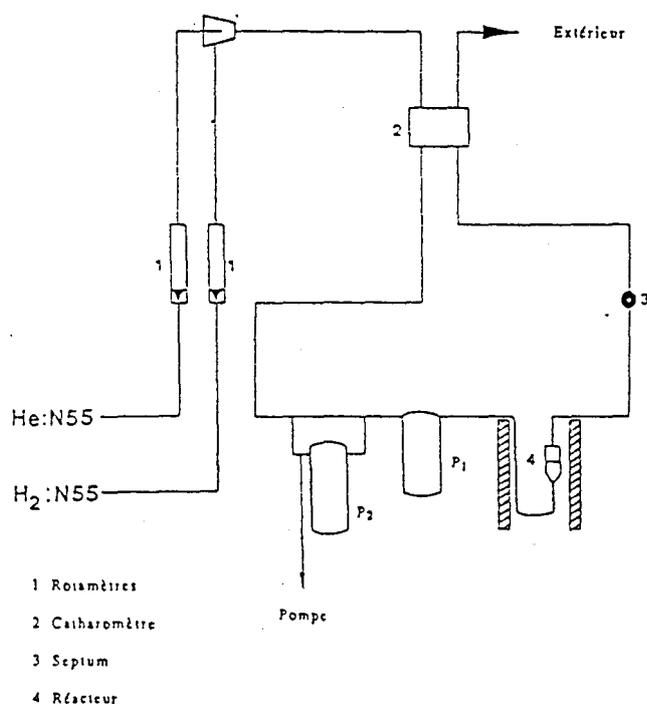


figure (I-1) Montage expérimental pour la mesure des réservoirs d'hydrogène

I-B ANALYSES DE SURFACE

I-B-1 MESURE DE LA SURFACE SPECIFIQUE

La mesure de la quantité d'un gaz inerte physisorbé par la surface d'un solide permet de calculer son aire spécifique (m^2/g). La méthode de Brunauer, Emmet et Teller (BET) s'appuie sur l'évaluation de la quantité de gaz correspondant à la monocouche.

1-1 Les échantillons calcinés

Les surfaces spécifiques des solides calcinés sont déterminées à l'aide d'un appareil QUANTASORB Junior de chez Ankersmit. L'échantillon disposé dans une cellule de verre en U est tout d'abord dégazé à 120°C pendant trente minutes sous flux d'azote de pureté N45 (99,995 %). Une fois refroidi, on procède à la physisorption par un mélange gazeux composé de 30% de gaz adsorbant (azote pur) et de 70% de gaz porteur inerte (hélium pur).

L'adsorption et la désorption se produisent respectivement lorsque la cellule contenant l'échantillon est immergée, puis retirée d'un dewar rempli d'azote liquide. Ces deux processus sont suivis en mesurant la variation de conductivité thermique du flux gazeux résultant des changements de concentration d'adsorbat. L'aire des pics obtenue est proportionnelle à la quantité d'azote retenue à la surface, puis désorbée lors de la remontée en température de l'échantillon. Sachant que dans le cas de la physisorption de l'azote à la température de l'azote liquide la surface occupée par une molécule d'azote est $16.2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$, le nombre de molécules adsorbées peut être évalué pour déterminer l'aire spécifique totale.

1-2 Les échantillons réduits

La mesure des aires BET est effectuée dans la balance de type SARTORIUS précédemment citée pour les analyses thermogravimétriques. L'échantillon est donc réduit "in situ". A la température de l'azote liquide, différentes pressions d'azote sont envoyées dans le montage, préalablement dégazé sous vide secondaire. Des molécules d'azote sont physisorbées sur l'échantillon entraînant une variation de poids de ce dernier. Selon la méthode BET, les données prise de poids de l'échantillon et pression partielle d'azote permettent de calculer son aire spécifique.

I-B-2 ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X (XPS)

Le spectromètre utilisé est le LEYBOLD HEREAUS, dont la source de rayons X est la raie $K\alpha$ de l'aluminium à 1486.6 eV. L'échantillon est broyé, la poudre obtenue est pressée sur une lame d'or. Les traitements choisis (calcination ou réduction) sont effectués "in situ" dans la chambre de prétraitement couplée au spectromètre.

2-1 Référence énergétique

Le calcul des énergies de liaison d'éléments présents dans l'échantillon passe par l'énergie de liaison d'un élément R de référence; dans notre cas, c'est l'énergie du photopic 1s du carbone de contamination à 285 eV qui sert d'étalon interne.

2-2 Analyse

Les électrons d'un niveau de coeur qui traversent la surface sans avoir subi de perte d'énergie participent au pic photoélectronique. La position et l'intensité de ce pic sont à l'origine des informations essentielles que l'on peut obtenir.

2-2-1 analyse qualitative (position)

La position des signaux est caractéristique d'une configuration électronique donnée. Tout changement chimique donne lieu à un changement de cette configuration, qui perturbe le potentiel des électrons internes, ce qui conduit à une modification de leur énergie de liaison. Ce phénomène est appelé déplacement chimique. Très intéressant pour une étude qualitative, ce déplacement permet d'identifier les espèces chimiques.

2-2-2 analyse quantitative

L'intensité d'un pic de photoélectrons d'un élément donné est fonction de sa concentration atomique dans l'échantillon, mais également de plusieurs autres facteurs, qui ne sont pas toujours connus avec précision.

Pour s'affranchir des paramètres expérimentaux, et donc avoir une analyse quantitative, on effectue des rapports d'intensités entre le niveau i d'un élément A et le niveau j d'un élément B.

I-B-3 ANALYSE AUGER

Dans notre cas, l'émission d'électrons AUGER (de type AES) est produite sous l'action d'électrons incidents, le rayonnement électronique ayant une énergie de 5000 eV. La tension appliquée aux bornes de l'analyseur est de 10 V pic à pic.

Les pics AUGER sortent généralement très faiblement du fond spectral. La technique de dérivation du signal électronique, appliquée à ces pics permet de les visualiser plus clairement.

I-C ANALYSES MICROSCOPIQUES

I-C-1 IMAGERIE

1-1 Images en transmission

Le microscope utilisé est un microscope électronique à transmission PHILIPS CM30 avec une tension accélératrice de 300 kV.

Les échantillons examinés sont mis en solution dans l'éthanol et pulvérisés dans un nébuliseur sur une grille métallique de cuivre recouverte d'un film de carbone.

1-2 Images en microscopie à balayage

Le microscope à balayage est un PHILIPS 525 M. Les images obtenues sont des images en électrons secondaires, qui permettent la visualisation d'un contraste topographique. La tension accélératrice est de 20 kV.

Les échantillons sont déposés en poudre sur un porte-échantillon, maintenue par une colle à base de graphite.

I-C-2 MICRODIFFRACTION

Le microscope PHILIPS CM30 peut travailler en mode diffraction. Plusieurs diaphragmes sont à disposition afin de pouvoir sélectionner des aires convenables.

I-C-3 MICROANALYSE

Les analyses sont effectuées en se calant sur les raies $L\alpha$ du cérium, $K\alpha$ de l'aluminium et du nickel.

3-1 Microanalyse par dispersion d'énergie (EDX)

Elle est associée au microscope électronique à balayage précédemment cité. Le spectromètre à dispersion d'énergie est de type EDAX PV 9900. Le capteur est une diode silicium-lithium, de résolution 147 eV, inclinée à 37°. La tension accélératrice des électrons est de 20 kV. Les tailles de sondes sont de l'ordre de 0.2 à 0.5 micromètres.

3-2 Microsonde de Castaing

La microsonde de Castaing est de type CAMEBAX. La tension accélératrice des électrons est de 20 kV. Le spectromètre est vertical et l'angle d'émergence des rayons X est de 40°.

Les échantillons sont préalablement compactés sous une pression de dix tonnes. Une analyse moyenne est obtenue par un ensemble de 30 analyses effectuées tous les pas de un micromètre.

CHAPITRE II
PREPARATION DES SOLIDES
ETUDE A L'ETAT SECHE

II-A PREPARATION DES COPRECIPITES

II-A-1 PREPARATION DE SOLIDES A BASE DE NICKEL,

1-1 Mode opératoire

La préparation des divers solides à teneurs variables en cérium, aluminium, et nickel se décompose en trois étapes, reprenant les grandes lignes de la synthèse antérieure des $CeNi_x$ [1]:

- 1 - coprécipitation des hydroxydes
- 2 - filtration et rinçage du précipité
- 3 - séchage

Les synthèses des matériaux ont été réalisées à partir des produits:

- nitrate de cérium RP Prolabo $Ce(NO_3)_3, 6 H_2O$
- nitrate de nickel RP Prolabo $Ni(NO_3)_2, 6 H_2O$
- nitrate d'aluminium Labosi $Al(NO_3)_3, 9 H_2O$
- hydroxyde de potassium RP Prolabo KOH

Les différents nitrates sont dissous dans l'eau de façon à obtenir des solutions 0.5 N. Ces dernières sont tout d'abord mélangées en quantité nécessaire à la formation d'un solide de stoechiométrie voulue. Elles sont ensuite versées goutte à goutte mais rapidement dans la potasse 1.5 N en excès, à température ambiante. Après obtention du mélange des hydroxydes, la filtration est aussitôt effectuée sur un verre fritté relié à une trompe à eau. Le précipité est lavé plusieurs fois abondamment à l'eau distillée très chaude. Il est impératif d'éliminer tous les ions potassium pouvant provenir de la base. En effet, ces ions, même présents en faible quantité peuvent jouer un rôle en catalyse [2]; lors de l'étape de réduction, les ions alcalins remontent en surface venant considérablement la perturber, et pouvant par exemple freiner la réduction du nickel [3]. Après cette étape de lavage primordiale, le précipité est placé à l'étuve (90-100°C) pendant une nuit; il est finalement broyé dans un mortier en agathe en vue d'obtenir une poudre fine.

1-2 Analyse des solides

Par la méthode décrite ci-dessus, huit solides ont été préparés dont deux sont des composés de référence: il s'agit d'un hydroxyde de cérium et d'un hydroxyde de nickel, notés respectivement CeR et NiR.

Dans le tableau (II-1) sont regroupées pour les autres hydroxydes séchés, les compositions en éléments métalliques souhaitées et celles réelles, obtenues à partir d'analyses effectuées au CNRS. Ce tableau contient également la nomenclature adoptée pour les différents échantillons, qui tient compte de la composition nominale trouvée.

La teneur en potassium a également été recherchée, pour tous les solides, elle se trouve être inférieure à 0.02% en poids.

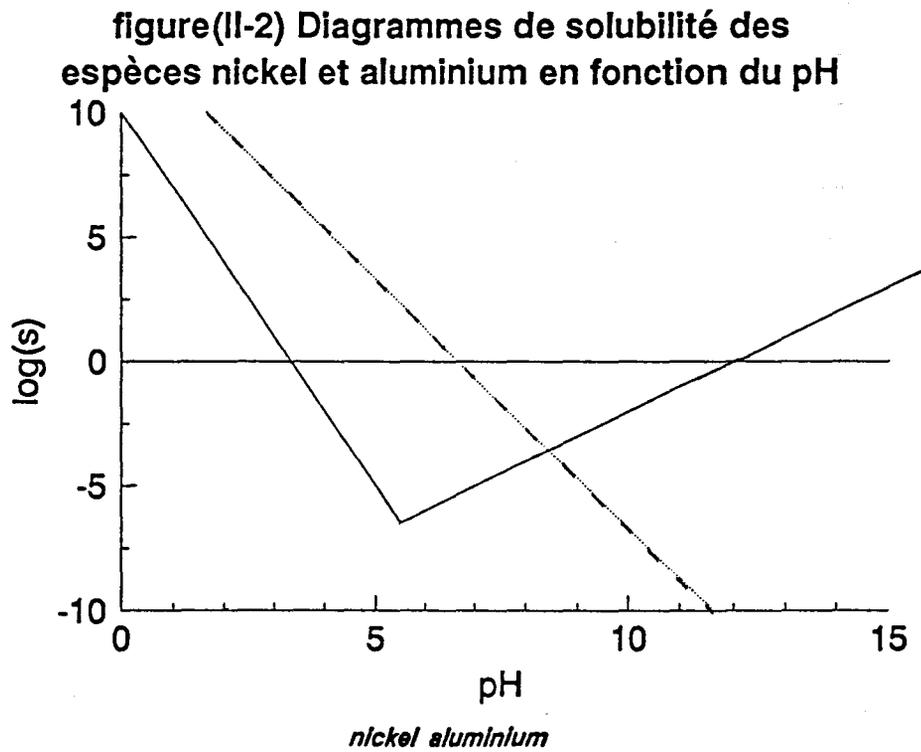
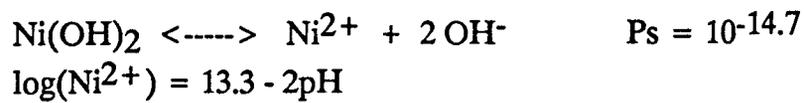
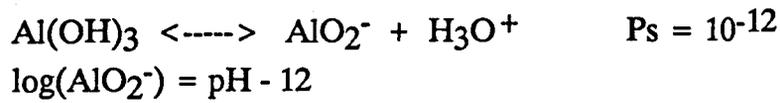
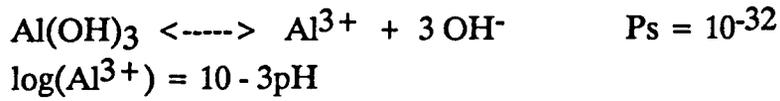
composition escomptée	composition obtenue	nomenclature
Ni/Ce = 0.5	Ni/Ce = 0.54	CeNi _{0.5}
Ni/Ce = 5.55 Ni/Al = 50	Ni/Ce = 6.25 Ni/Al = 50	Ce _{0.8} Al _{0.1} Ni ₅
Ni/Al = 0.5	Ni/Al = 1.80	AlNi _{1.8}
Ni/Ce = 5	Ni/Ce = 4.97	CeNi ₅
Ni/Al = 5	Ni/Al = 5.05	AlNi ₅
Ni/Ce = 10 Ni/Al = 10	Ni/Ce = 9.80 Ni/Al = 9.10	Ce _{0.5} Al _{0.5} Ni ₅

tableau(II-1) Composition des hydroxydes et nomenclatures adoptées pour les solides à base de nickel

1-3 Discussion des résultats

Il ressort de ce tableau que les compositions réelles sont à peu près celles voulues sauf dans le cas de AlNi_{0.5} où l'on fixe presque quatre fois moins d'aluminium que prévu. La composition souhaitée de cet échantillon avait la particularité de contenir une proportion plus importante d'aluminium que de nickel. La faible teneur en aluminium obtenue est peut-être à relier au caractère amphotère de l'hydroxyde d'aluminium Al(OH)₃.

Les diagrammes $\log s = f(\text{pH})$, où s représente la solubilité de l'espèce considérée, sont reportés sur la figure (II-2) pour $\text{Al}(\text{OH})_3$ et $\text{Ni}(\text{OH})_2$; ils ont été construits à partir des données suivantes, P_s étant le produit de solubilité:



De façon générale, sachant que la précipitation d'un composé peut être considérée comme totale si $\log(s) \leq -5$, la figure (II-2) montre que:

- Pour l'hydroxyde d'aluminium, cette condition est vérifiée lorsque le pH est compris entre 5 et 7.

- Pour l'hydroxyde de nickel, le pH doit être supérieur à 9.

Les conditions de préparation (base forte en excès) similaires pour tous les échantillons imposent un pH supérieur à 13, où seul Ni(OH)_2 devrait précipiter lorsque la solution initiale contient des sels de nickel et d'aluminium. Pour la synthèse de composés mixtes d'aluminium et de nickel, la gamme de pH de précipitation la plus couramment employée varie entre 7 et 8, où effectivement le solide Al(OH)_3 précipite. Toutefois des travaux plus anciens [4] sur un composé où $\text{Ni/Al} = 1$, portent sur l'influence du pH de fin de précipitation. Ils montrent que, sans agitation dans les eaux mères, le précipité formé à $\text{pH} = 13$, se trouve sous forme d'une phase unique, alors que celui obtenu par la même manipulation à $\text{pH} = 7$ est biphasique, l'ébullition dans les eaux mères le rendant toutefois monophasique.

Dans notre cas, il apparaît donc qu'à pH élevé, la fixation d'aluminium dans les solides Al-Ni connaisse une limite.

Deux processus peuvent expliquer ce phénomène:

- 1- L'adsorption d'ions AlO_2^- sur le précipité d'hydroxyde de nickel.
- 2- La formation d'un composé mixte d'hydroxyde d'aluminium et de nickel.

Ces hypothèses peuvent expliquer que seul l'échantillon de plus forte teneur en aluminium n'ait pas la composition nominale désirée:

- dans le premier cas, la quantité d'hydroxyde de nickel est trop faible pour supporter l'adsorption complète de tous les ions AlO_2^- .

- la deuxième supposition est en accord avec la bibliographie sur les coprecipités à base de nickel et d'aluminium. Des travaux [5,6] ont montré que pour des compositions $\text{Ni/Al} \leq 1.5$, le coprecipité ne cristallisait plus dans une phase unique, composé mixte d'hydroxyde d'aluminium et de cérium, mais que celle-ci était accompagnée d'une phase Al(OH)_3 , la préparation se faisant à $\text{pH} = 7$ ou 8. Cette teneur minimale, $\text{Ni/Al} = 1.5$ varie légèrement selon les auteurs et les conditions de préparation adoptées.

II-A-2 PREPARATION DES SOLIDES $CeCu_x$

2-1 Conditions d'obtention des précipités

Le passé scientifique du laboratoire sur les solides à base de cuivre explique la volonté d'élargir le champ d'investigation aux composés mixtes cérium-cuivre. Pour ce faire, une série d'échantillons où le rapport $0.1 \leq Cu/Ce \leq 5$ est synthétisée; la teneur nominale en cérium étant fixée à 1, celle du cuivre, nommée x varie de 0.1 à 5. Le mode de préparation reste basé sur celui utilisé précédemment pour les solides du type Ce-Ni-(Al), la base forte utilisée étant la soude.

Les produits de départ pour la synthèse de ces solides sont:

- Le nitrate de cérium RP Prolabo $Ce(NO_3)_3, 6H_2O$
- Le nitrate de cuivre RP Prolabo $Cu(NO_3)_2, 3H_2O$
- La soude RP Prolabo NaOH

Comme pour les solides $CeNi_x$, la méthode de préparation qui consiste à ajouter goutte à goutte la base dans la solution de nitrates maintenue en agitation constante n'a pas été retenue. Durant la précipitation, il y a coexistence de deux phases non miscibles, les nitrates d'une part, les hydroxydes d'autre part. De plus, le fait que le pH varie en cours de précipitation n'est pas un élément favorable à une bonne homogénéité des solides, comme le souligne Puxley [5].

Cette méthode permet pourtant de tracer les courbes d'évolution du pH au cours de l'ajout de soude, ($pH = f(v[NaOH])$), pour les hydroxydes de cérium et de cuivre, fig(II-3). Dans le cas du système cérium-nickel, les hydroxydes de cérium et de nickel possèdent, à température ambiante, à la fois des pH de fin de précipitation et des paliers de précipitation voisins, les valeurs étant proches de $pH = 10$ et 12 respectivement [1]. Par contre, les hydroxydes de cérium et de cuivre présentent des courbes de précipitation relativement éloignées (fig II-3), le pH et le palier de précipitation de l'hydroxyde de cuivre valant 7 et 10 respectivement. Cette différence de comportement pourrait conduire, même dans le cas d'une précipitation du mélange de nitrates dans la soude en excès, à une certaine inhomogénéité.

figure (II-3) Titrage des nitrates par la soude
1N à 27°C

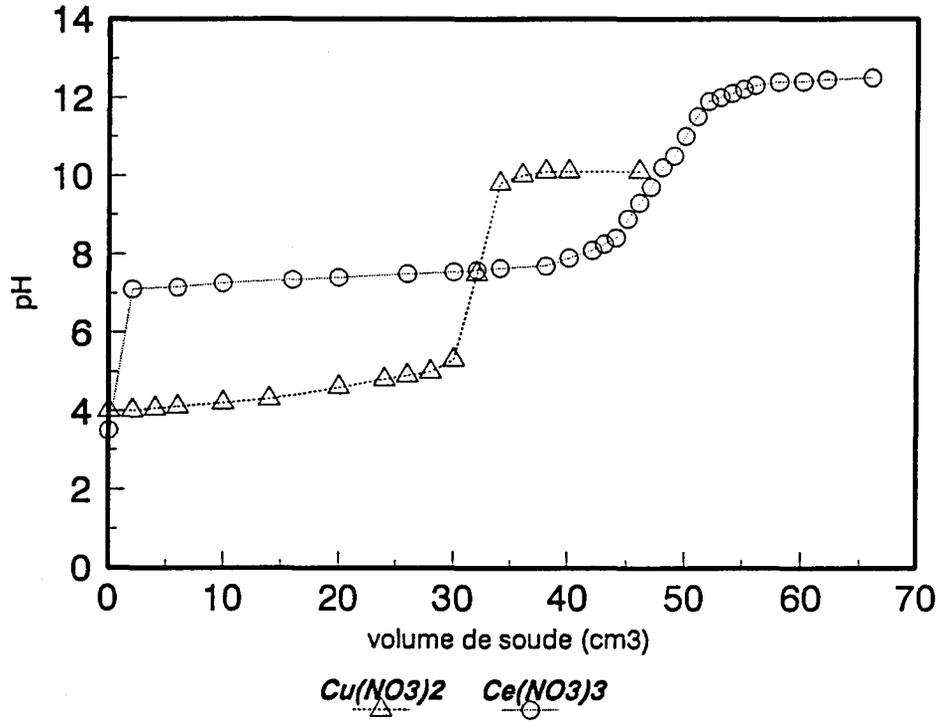
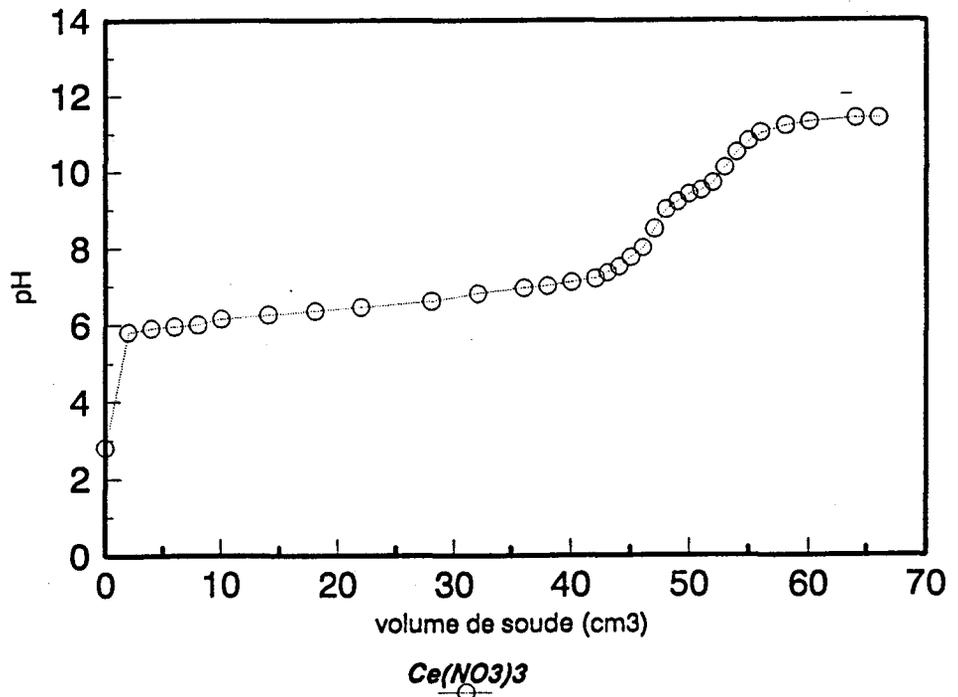


figure (II-4) Titrage du nitrate de cérium par
la soude 1N à 60°C



Afin de rapprocher les conditions de précipitation des deux hydroxydes, l'effet de la température a été envisagé (fig II-4). La courbe de précipitation de l'hydroxyde de cuivre n'est pas influencée par la température; par contre, l'augmentation de ce facteur fait évoluer la courbe relative au cérium (fig II-4) vers un pH de fin de précipitation plus faible (environ 9) et un palier plus vite atteint (environ 11), le rapprochant ainsi légèrement des conditions de précipitation de l'hydroxyde cuivrique.

Les préparations seront donc effectuées par précipitation des hydroxydes dans la soude en excès, de concentration 1N, et à la température de 60°C. Un échantillon de référence, noté CuR est fabriqué dans les mêmes conditions par précipitation d'hydroxyde de cuivre dans la soude.

Les caractéristiques concernant le rinçage, la filtration et le séchage sont les mêmes que pour les synthèses des composés à base de nickel.

2-2 Analyse des solides

De même que pour les composés précédents, le tableau (II-5) répertorie les compositions souhaitées et obtenues à partir d'analyses effectuées au CNRS, la teneur en sodium, variable selon les composés y est également indiquée, ainsi que la nomenclature adoptée pour chaque échantillon. Les nomenclatures choisies resteront valables dans toute la suite du texte.

Toutes les teneurs attendues sont obtenues, sauf pour CeCu₂ où il doit s'agir d'un défaut de manipulation lors de la préparation. La nomenclature restera cependant CeCu₂. Selon les différentes préparations, on constate que la quantité de sodium peut être relativement élevée, malgré un lavage à l'eau distillée très chaude, en quantité plus importante que pour les composés à base de nickel. L'ion sodium, de taille plus petite que l'ion potassium est donc beaucoup plus difficile à éliminer. Par la suite, les caractérisations par XPS sur des composés contenant du sodium ont montré que ce cation, initialement en masse, remontait en surface, non seulement avec l'augmentation de la température de calcination, mais encore plus, lors de la réduction. De ce fait, nous avons délibérément choisi de caractériser de manière approfondie les échantillons ne contenant que des quantités négligeables de sodium.

Il est à signaler que dans la littérature, l'obtention d'un catalyseur à base de cuivre et de cérium passe généralement par l'utilisation d'un composé intermétallique [7,8].

composition escomptée	composition obtenue	nomenclature	teneur nominale en sodium
Cu/Ce=0.2	Cu/Ce=0.21	CeCu _{0.2}	0.03
Cu/Ce=0.5	Cu/Ce=0.51	CeCu _{0.5}	<0.001
Cu/Ce=1	Cu/Ce=1.13	CeCu ₁	0.05
Cu/Ce=2	Cu/Ce=2.50	CeCu ₂	0.001
Cu/Ce=3	Cu/Ce=3.02	CeCu ₃	0.66
Cu/Ce=5	Cu/Ce=5.00	CeCu ₅	-

tableau(II-5) Composition des hydroxydes et nomenclatures adoptées pour les composés à base de cuivre

II-B CARACTERISATION DES SOLIDES A L'ETAT SECHE

Les solides à l'état séché sont tous caractérisés par diffraction de rayons X sous air à température ambiante. Dans la majorité des cas, les spectres ne seront pas traités. Seule la raie $K\alpha_2$ du cuivre sera soustraite afin de pouvoir comparer la position des pics expérimentaux aux valeurs référencées dans le fichier JCPDS.

II-B-1 LES SOLIDES DE REFERENCE

Pour CeR et NiR, les pointés des pics de diffraction sont regroupés dans le tableau (II-6); l'incertitude de position $\Delta(2\theta)$ est estimée à 0.06° .

1-1 CeR

Le séchage modifie le précipité. En effet, après la filtration sur buchner, le composé recueilli, de couleur blanc-violacée caractéristique de $Ce(OH)_3$, devient jaune après séchage, couleur attestant de la présence de Ce^{4+} . $Ce(OH)_4$ n'est pas stable et les résultats de diffraction X (fig II-7) confirme l'obtention après séchage de l'oxyde de cérium, CeO_2 , de type cubique. Les pics sont relativement fins; leurs positions (tab II-6) sont en accord avec celles du composé CeO_2 , référencé dans le fichier JCPDS.

1-2 NiR

Ce composé de couleur verte caractéristique, possède un spectre de diffraction composé à la fois de raies larges et fines (fig II-8). Trois composés hydroxydes de nickel sont référencés dans le fichier JCPDS, dont deux sont des hydroxydes hydratés. La référence la plus en accord avec le spectre expérimental est l'hydroxyde de nickel, de type théophrastite, non hydraté. Il ne semble pas exclu d'avoir également, mais en plus faible quantité une des deux phases hydratées (JCPDS 22-0444). La présence de cette dernière phase n'explique cependant pas certains écarts relevés entre les raies du spectre expérimental et les positions de l'hydroxyde de nickel théophrastite, notamment pour la première raie située à $2\theta = 18^\circ$.

Ni(OH) ₂ théophrasite (14-117)	I/I ⁰	NiR	CeO ₂ (34-394)	I/I ⁰	CeR
19.26 (001)	100	18.49 F	25.55 (111)	100	28.55 F
33.06 (100)	45	33.23 m	33.08 (200)	30	33.12 m
38.54 (101)	100	38.55 F	47.48 (220)	52	47.42 F
52.10 (102)	35	52.16 m	56.33 (311)	42	56.35 m
59.05 (110)	25	59.20 m	-		-
			59.08 (222)	8	nd
67.72 (111)	16	62.70 f	-		-

tableau (II-6) Positions des raies de diffraction (2 θ) expérimentales et théoriques des composés de références.

nd:non déterminé

F:forte ; m:moyenne ; f:faible

1-3 CuR

Initialement de couleur bleue, suggérant la présence de Cu(OH)₂, le précipité après séchage en étuve vers 90-100°C est modifié et devient noir. Le spectre de diffraction (fig II-9) confirme alors la présence d'un oxyde de cuivre, aucune trace d'hydroxyde de cuivre n'étant visible. Les raies principales de la phase oxyde cuivrique étant composées de doublets que l'on ne différencie pas dans le spectre, le pointé des pics n'a pas été répertorié. Il semble que les positions des pics dans CuR soient globalement en accord avec les valeurs référencées dans le fichier.

1-4 Paramètres cristallographiques

Un tableau en annexe 1 regroupe les caractéristiques cristallographiques de toutes les phases principales rencontrées dans les solides, aussi bien à l'état séché que calciné ou réduit.

figure (II-7) Spectre de diffraction de CeR

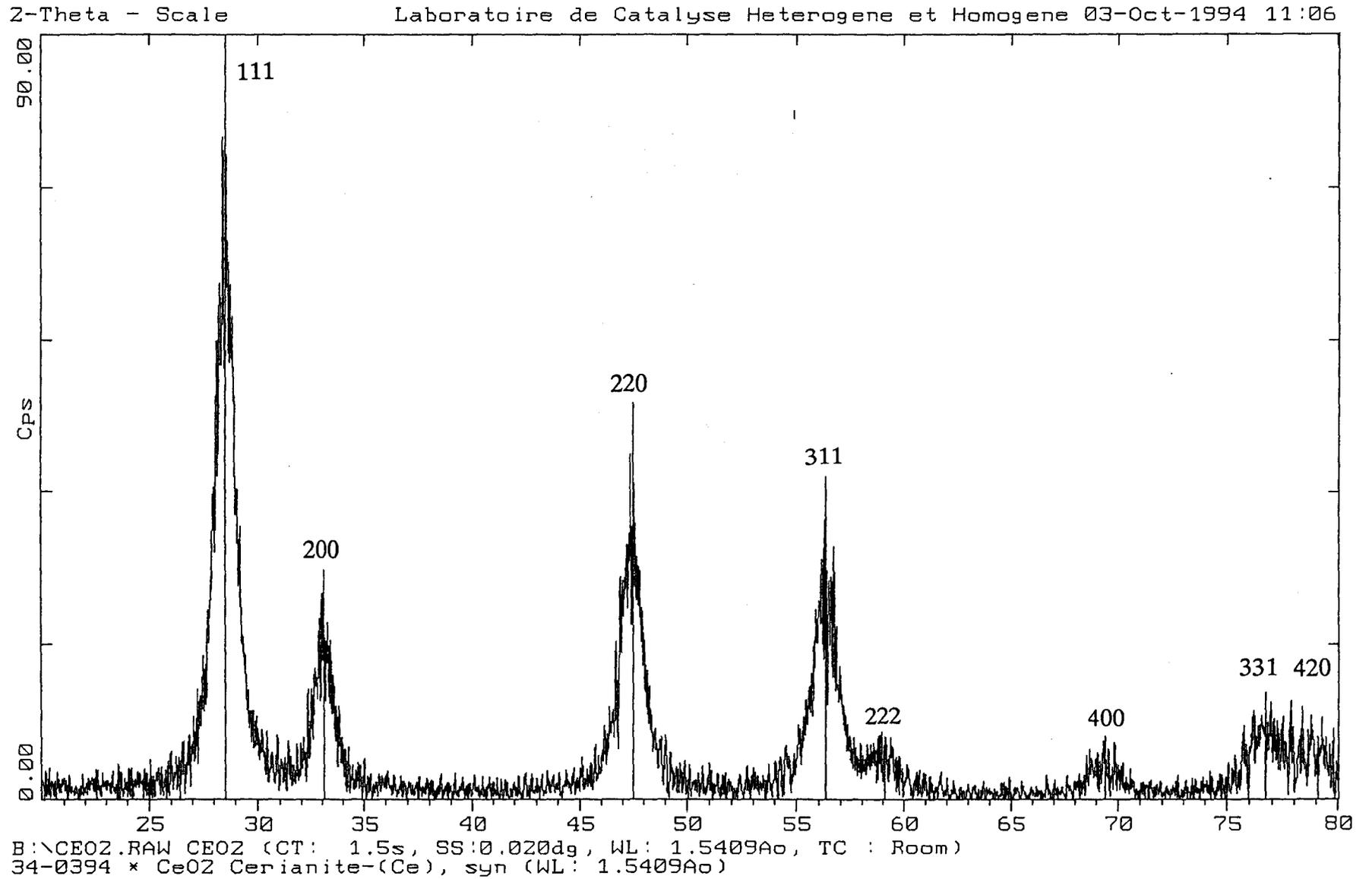


figure (II-8) Spectre de diffraction de NiR

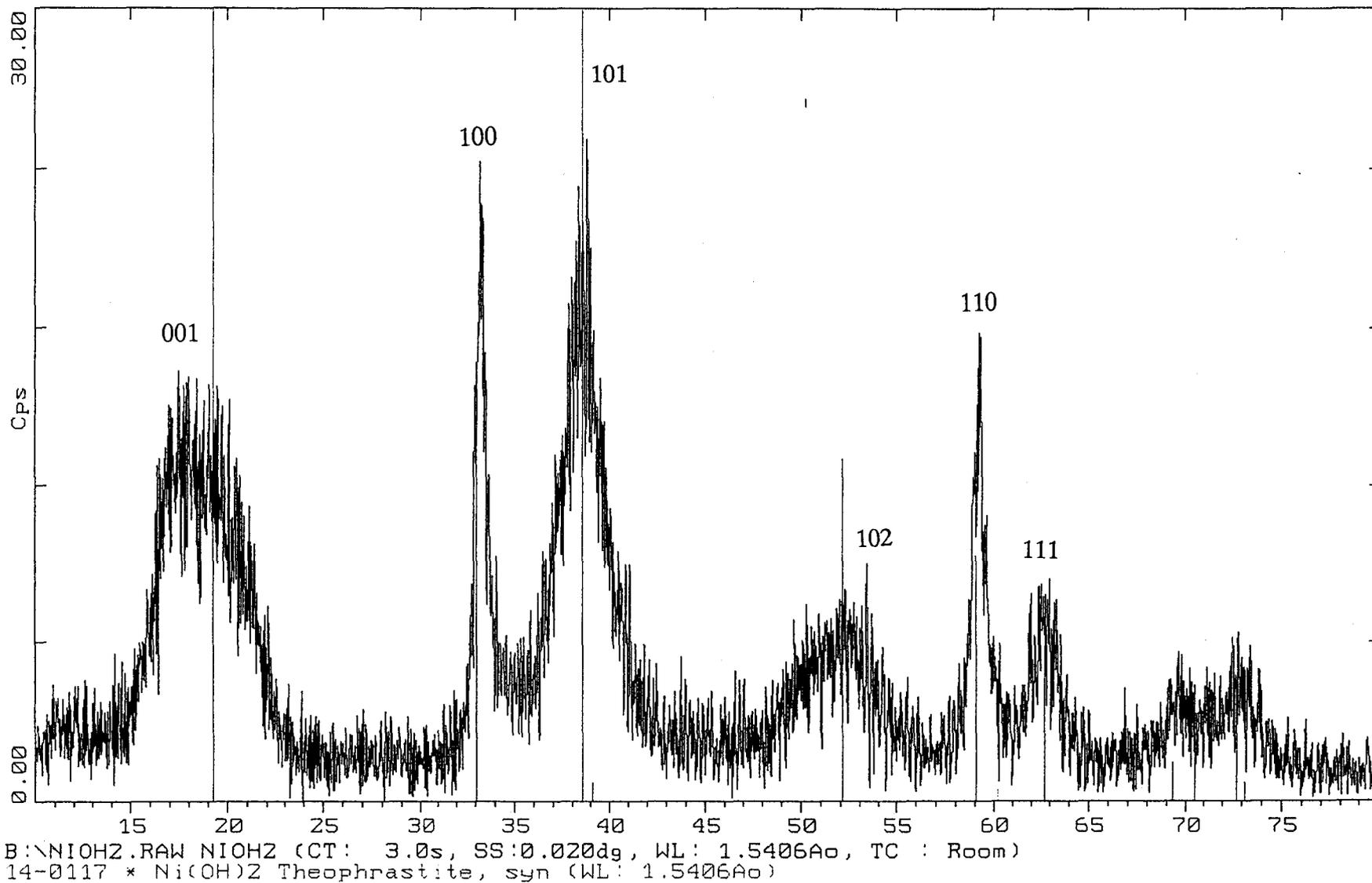
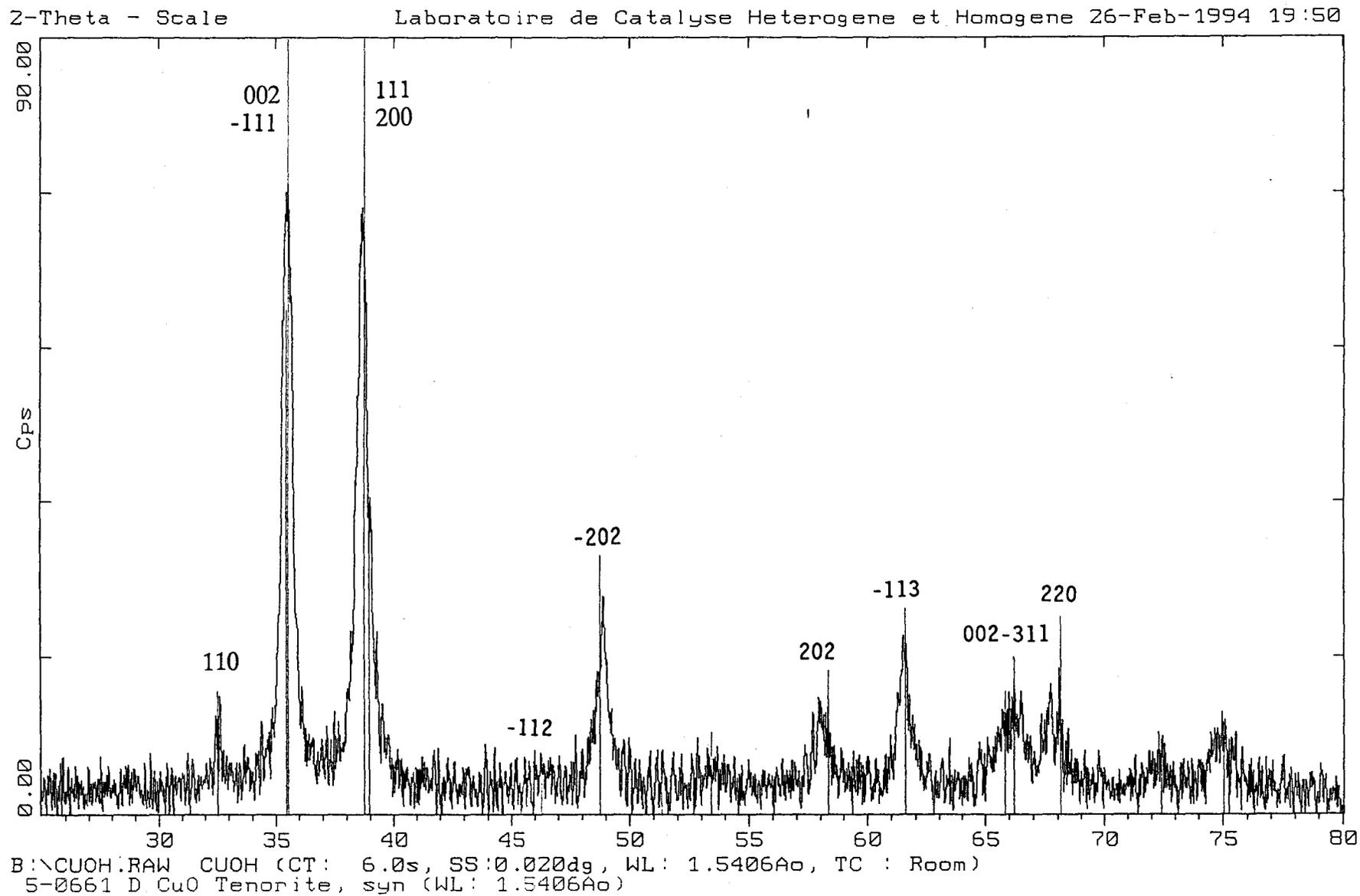


figure (II-9) Spectre de diffraction de CuR



II-B-2 LES SOLIDES A BASE DE NICKEL

2-1 Les composés $CeNi_x$ et $Ce_{0.8}Al_{0.1}Ni_5$

Les spectres de diffraction des trois échantillons considérés sont présentés en figure (II-10). Les positions des pics sont relevées dans le tableau (II-11); l'incertitude sur les pointés des angles 2θ est estimée à 0.06° .

2-1-1 $CeNi_{0.5}$

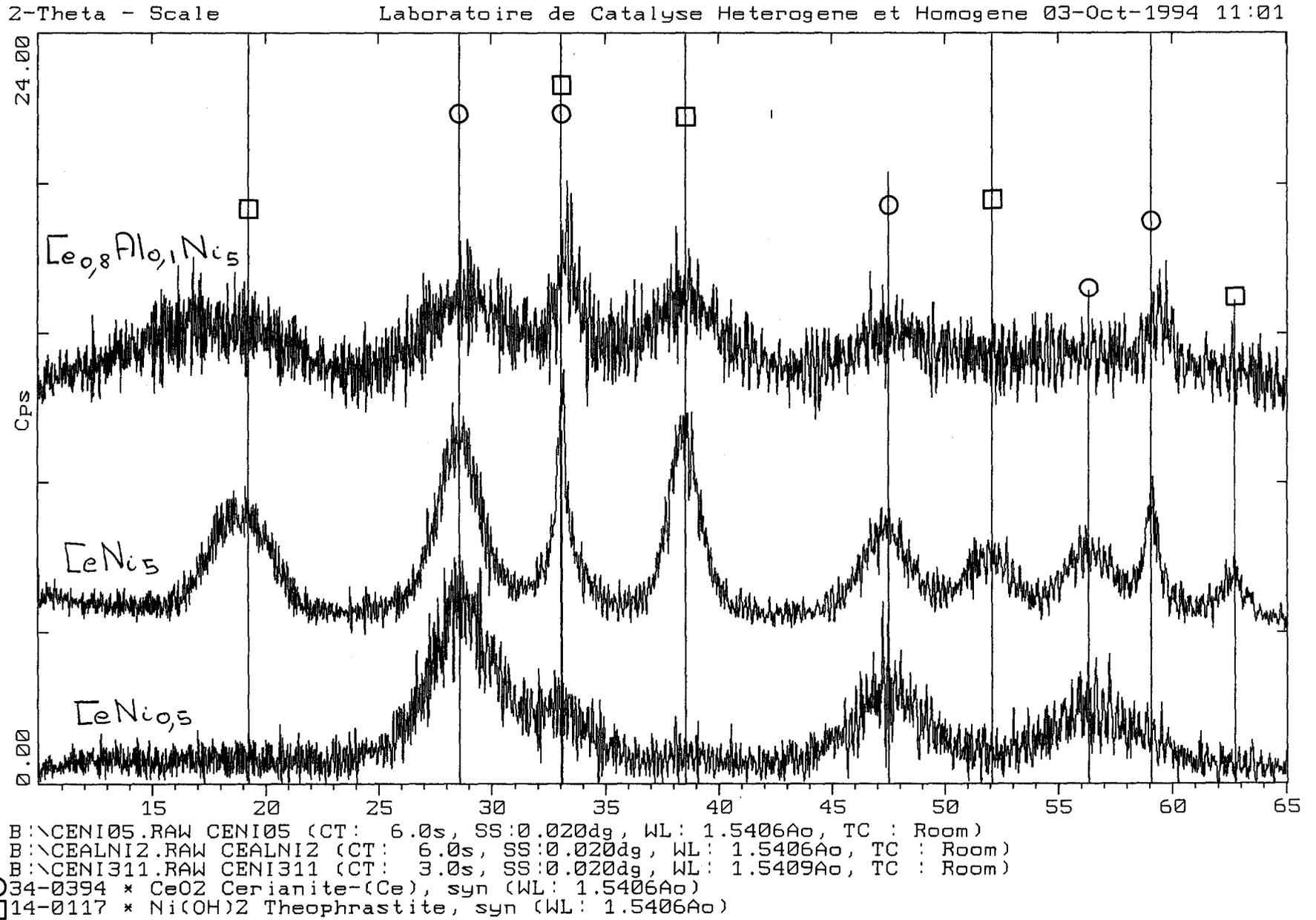
Dans ce solide, la phase cristallisée majoritaire est la cérine. La présence de $Ni(OH)_2$ en très faible quantité n'est cependant pas exclue, d'autres pics de diffraction semblant apparaître vers $2\theta = 38.5$ et 59° . Comme dans le cas de l'échantillon CeR, le séchage conduit non pas à l'hydroxyde mais à une phase oxyde de cérium. Ceci reste d'ailleurs vrai pour tous les solides étudiés possédant une phase cristallisée à base de cérium. Par contre, il faut remarquer que si les positions de pics coïncident globalement avec les positions référencées dans le fichier JCPDS, les raies de cérine sont beaucoup plus larges que dans le cas de CeR.

2-1-2 $CeNi_5$

$CeNi_5$ cristallise dans les deux phases CeO_2 et $Ni(OH)_2$ théophrastite. Les raies de diffraction relatives à la phase CeO_2 ont une largeur à mi-hauteur intermédiaire entre celles relevées dans CeR et dans le composé $CeNi_{0.5}$. Les positions des raies sont en accord avec les valeurs données par le fichier JCPDS. Quoique la ligne de base ne soit pas très régulière, les raies de cérine semblent quasi-symétriques. Le spectre de la phase $Ni(OH)_2$ a les mêmes caractéristiques que le spectre de NiR. Il possède à la fois des raies fines et larges. Le pic (001) vers $2\theta = 19^\circ$ est toujours fortement décalé vers les plus petits 2θ , les autres ne l'étant pratiquement pas.

2-1-3 $Ce_{0.8}Al_{0.1}Ni_5$

Dans le spectre de diffraction, les deux phases cristallisées identifiées sont CeO_2 et $Ni(OH)_2$ comme dans $CeNi_5$. Aucune phase supplémentaire contenant de l'aluminium ne vient s'ajouter. Toutefois, par rapport à $CeNi_5$ étudié précédemment de teneurs en

figure (II-10) Spectres de diffraction des composés $CeNi_x$ et $Ce_{0.8}Al_{0.1}Ni_5$ 

nickel et cérium peu différentes, toutes les raies sont élargies sans distinction de phases. Pour la phase Ni(OH)_2 , les tendances déjà visibles pour NiR et CeNi_5 se retrouvent: on observe dans cette phase une gamme étendue de largeurs de raies, le déplacement de la raie (001) vers les petits 2θ est toujours fort marqué, les autres raies semblant au contraire plus légèrement déplacées vers les grands 2θ .

Pour la phase cérine, les raies sont encore plus larges que celles visualisées dans $\text{CeNi}_{0.5}$ et elles présentent un décalage assez net vers les plus hautes valeurs de 2θ .

Ni(OH)_2 (14-117)	CeO_2 (34-394)	$\text{CeNi}_{0.5}$	$\text{Ce}_{0.8}\text{Al}_{0.1}\text{Ni}_5$	CeNi_5
19.25 (001) F			17.77 F	18.88 F
	28.55 (111) F	28.62 F	28.97 F	28.62 F
33.06 (100) m			33.36 F	33.10 F
	33.08 (200) m	32.86 m		
38.54 (101) F		38.4 f	38.78 F	38.46 F
	47.48 (220) F	47.32 F	nd	47.44 m
52.10 (102) m		nd	nd	51.94 m
	56.33 (311) m	56.27 m	nd	56.26 m
59.05 (110) m		59 f	59.44 m	59.09 m
	59.08 (222) f	nd	nd	nd
62.72 (111) f		nd	nd	62.64 m

tableau (II-11) Positions des raies de diffraction (2θ) dans les composés CeNi_x et $\text{Ce}_{0.8}\text{Al}_{0.1}\text{Ni}_5$.

nd: non déterminé

F:forte ; m:moyenne ; f:faible

2-2 Les composés AlNi_x et $\text{Ce}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ni}_5$

Les spectres de diffraction sont présentés en figure (II-12). Les positions des pics sont relevées dans le tableau (II-13); l'incertitude sur les pointés $\Delta(2\theta)$ est estimée à 0.1° .

2-2-1 Allure des spectres expérimentaux

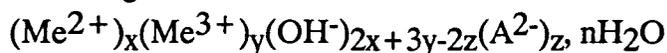
Pour les trois échantillons à forte teneur en aluminium, on peut tout d'abord noter l'absence de la phase $\text{Al}(\text{OH})_3$. De plus, la phase $\text{Ni}(\text{OH})_2$ théophrastite précédemment répertoriée n'apparaît plus. Les spectres de diffraction possèdent tous des raies larges, et le même type de phase semble présent dans les trois composés, le composé ternaire présentant en plus, trois raies attribuables à une phase de type cérine, relativement mal cristallisée.

Le spectre théorique le plus proche de la phase commune aux échantillons est la takovite $\text{Ni}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ de la famille des hydrotalcites dont le représentant est $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, et qui sont des hydroxy carbonates isostructuraux. L'hydroxyde de nickel hydraté, $\alpha\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 0.75 \text{H}_2\text{O}$ présente également un spectre voisin des précédents. Les valeurs des paramètres cristallographiques pour les trois phases inventoriées, relevées dans le tableau (II-14) suggèrent la possibilité d'une structure identique entre cet hydroxyde de nickel hydraté et les deux autres composés.

2-2-2 Les composés de type hydrotalcite

Ces solides peuvent être de façon plus générale interprétés par la formation de composés de structure lamellaire de type brucite, obtenus généralement par la technique de coprécipitation.

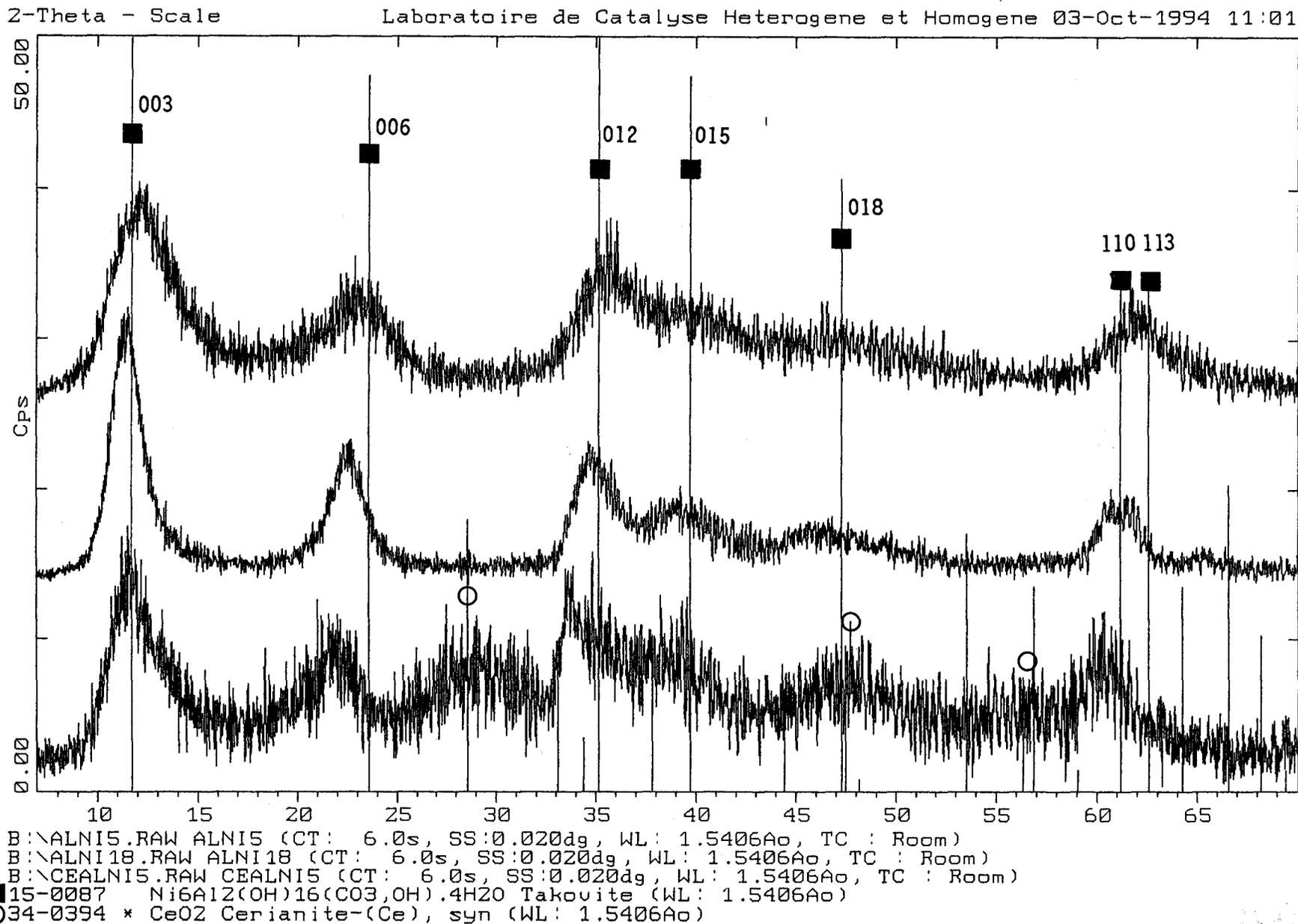
Parmi ceux-ci, les composés qui possèdent une structure en double couche sont communément appelés "composés Feitknecht" [9]. Ils cristallisent dans une structure hexagonale et ont pour formule générale:



où $\text{Me}^{2+} = \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Zn} \dots$

$\text{Me}^{3+} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr} \dots$

$\text{A}^{2-} = \text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, (\text{ou éventuellement } \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-)$

figure (II-12) Spectres de diffraction des composés $AlNi_x$ et $Ce_{0.5}Al_{0.5}Ni_5$ 

takovite (15-87)	AlNi _{1.8}	AlNi ₅	Ce _{0.5} Al _{0.5} Ni ₅	CeO ₂ (34-0394)
11.72 (003) F	12.2 F	11.5 F	11.6 F	
23.57 (006) F	23.0 m	22.6 m	21.7 m	
	-	-	28.6 m	28.55 (111) F
	-	-	nd	33.08 (200) m
34.38 (101) f	nd	nd	nd	
35.12 (012) F	35.7 m	35.1 m	33.6 m	
37.81 (104) f	nd	nd	nd	
39.70 (015) F	nd	39 m	nd	
44.43 (107) f	nd	nd	nd	
47.27 (018) F	nd	46.6 f	nd	
	-	-	48.0 m	47.48 (220) F
53.51 (10.10) m	-	-	-	
	-	-	nd	56.33 (311) m
56.89 (01.11) m	nd	nd	nd	
	-	-	nd	59.08 (222) f
61.20 (110) m	62.2 m	61.1 m	60.3 m	

tableau (II-13) Positions des raies de diffraction (2θ) dans les composés AlNi_x et Ce_{0.5}Al_{0.5}Ni₅.

nd: non déterminé

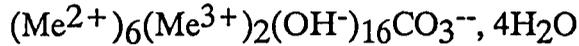
F:forte ; m:moyenne ; f:faible

phase cristalline	takovite (15-87)	hydrotalcite (22-700)	hydroxyde de nickel hydraté (38-715)
système	rhomboédrique (hex)	rhomboédrique (hex)	rhomboédrique (hex)
paramètre "a"	3.0250	6.2001	3.08
paramètre "c"	7.4694	7.5571	7.6006

tableau (II-14) Paramètres cristallographiques (Å) des phases de type lamellaire.

Le rapport x/y varie généralement entre 1.5/1 et 4/1, mais les valeurs limites de ce rapport se situent entre 1 et 9 [6,10].

La formule la plus couramment rencontrée dans les composés naturels est:



La structure est décrite en terme de couche de type brucite dans laquelle les ions divalents Me^{2+} ont été remplacés par des ions trivalents Me^{3+} , donnant une couche chargée: $[\text{Me}^{2+}_{1-x}\text{Me}^{3+}_x(\text{OH}^-)_2]_n^{xn+}$. L'électroneutralité est assurée par une intercouche contenant des carbonates ou d'autres anions ainsi que des molécules d'eau.

Un exemple d'organisation de la structure en couches montré en figure (II-15) concerne un minéral du groupe pyroaurite où $\text{Me}^{2+} = \text{Mg}^{2+}$, $\text{Me}^{3+} = \text{Fe}^{3+}$. Ce dernier ne diffère de l'hydrotalcite que par l'ordre de succession des couches.

Le paramètre "c" est relatif à l'intercouche, et représente la distance entre deux couches de type brucite alors que le paramètre "a" peut constituer une mesure du désordre de la couche de type brucite.

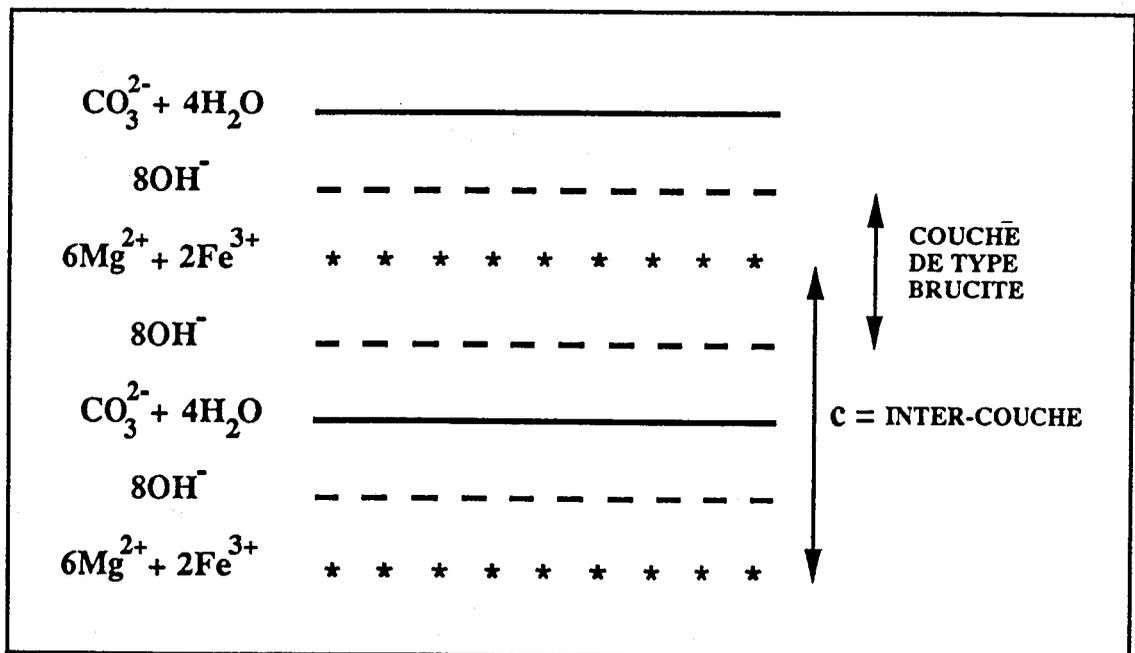


figure (II-15) Organisation en phase lamellaire d'un matériau du groupe pyroaurite

Pour les composés à base de nickel et d'aluminium, la coprécipitation conduit non pas à la formation de phases hydroxydes séparées, mais à des composés proches des structures de type hexagonal de la takovite $\text{Ni}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)_4\text{H}_2\text{O}$ [6].

La localisation exacte des cations trivalents est soumise à certaines discussions. Feitknecht [9] initialement ou Ross [11] ont suggéré que les ions Al^{3+} peuvent être présents dans l'inter-couche; ils quittent alors les couches de type brucite par la formation de vacances cationiques. Des études plus récentes de Kruissink [6] et de ses collaborateurs tendent à prouver au contraire que ces ions sont tous distribués de façon aléatoire dans la couche de type brucite.

Si, comme pour tous les composés de type hydrotalcite, le rapport obtenu $\text{Ni}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ est généralement 3/1 pour les minéraux, dans les composés produits de manière synthétique, ce rapport peut varier dans une certaine gamme, la plus usuelle se trouvant entre 2 et 3 [12]; de plus, bien que les carbonates soient les anions les plus courants dans les composés naturels, ils sont facilement remplacés par des nitrates. En fonction de la température et du pH de précipitation, certains auteurs [13] les substituent même très facilement les uns aux autres.

2-1-3 Discussion

Les trois solides étudiés (fig II-12) isostructuraux en première approche, voient leurs raies de diffraction homologues, posséder des largeurs à mi-hauteur variables et être décalées de façon appréciable selon les teneurs respectives de nickel et d'aluminium.

Cette observation exclut la possibilité d'avoir une phase cristallisée attribuable uniquement à $\alpha\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 0.75 \text{H}_2\text{O}$ puisque celle-ci présenterait des raies similaires en position et en intensité dans les trois solides.

Il semble donc légitime de conclure à la présence d'une phase mixte de type hydrotalcite dans les trois échantillons, où les proportions d'aluminium inséré restent dans ou proches des limites déjà observées par d'autres auteurs; en effet, les rapports Ni/Al sont égaux à 1.8, 5 et 9.1 pour $\text{AlNi}_{1.8}$, AlNi_5 et $\text{Ce}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ni}_5$ respectivement, les compositions extrêmes signalées dans la littérature variant de 1 à 9.

Les pointés des pics correspondant à la phase de type hydrotalcite sont relevés dans le tableau (II-13) pour les trois solides. Les pics (015), (017), (018) ne peuvent être pointés dans $\text{AlNi}_{1,8}$ et $\text{Ce}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ni}_5$ qui sont trop mal cristallisés, la présence d'un pic de cérine venant de plus se mêler aux pics (017) et (018) du composé ternaire. Aucun des spectres n'est en accord exact avec la référence takovite proposée. Pour cette dernière, le rapport $\text{Ni}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ mis en jeu est de 3, donc différent de celui intervenant dans nos composés. L'influence de la teneur en aluminium pourrait expliquer partiellement les décalages de positions observés. Il ne faut pas non plus oublier que la substitution de CO_3^{--} par NO_3^- qui nécessite la présence de deux fois plus d'ions monovalents a une influence sur la position des raies par le biais de l'évolution du paramètre de maille c [6].

En comparant les positions des raies homologues dans les trois solides, on s'aperçoit que pour la plupart d'entre elles, il existe un décalage vers les grandes valeurs de 2θ , donc vers les valeurs de "d" (distance réticulaire) plus petites, lorsqu'on passe de $\text{Ce}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ni}_5$ à AlNi_5 , puis à $\text{AlNi}_{1,8}$. Ce phénomène s'explique sans doute en grande partie par l'échange d'ions Ni^{2+} par des ions Al^{3+} de rayon ionique de taille inférieure. Le tableau (II-16) précise la valeur des rayons ioniques des cations nickel, cérium et aluminium en symétrie octaédrique [14].

cations	Ce^{3+}	Ce^{4+}	Ni^{2+}	Al^{3+}
rayons ioniques	1.07	0.9	0.69	0.51

tableau (II-16) Rayons ioniques (\AA) des différents cations en symétrie octaédrique

Un examen pour tous les composés de la forme et de la largeur de raies peut nous donner des renseignements supplémentaires sur la phase lamellaire.

$\text{AlNi}_{1,8}$ offre un spectre de raies très larges, compatible avec les résultats de la littérature [15], puisque, plus le taux de nickel substitué augmente, plus le désordre est grand et la largeur des raies importante.

AlNi_5 est l'échantillon le mieux cristallisé, le taux de substitution y est alors environ trois fois plus faible que précédemment.

Le composé ternaire, quant à lui, possède des largeurs de raies légèrement supérieures à celles visibles dans AlNi_5 .

L'élargissement d'une raie de diffraction dépend de nombreux paramètres, dont bien sûr la taille des particules, le désordre de la maille cristalline et l'inhomogénéité des phases. Par référence à Puxley [5], qui utilise comme mesure de l'inhomogénéité de ses hydroxydes mixtes nickel-aluminium, le quotient des valeurs exactes de position en distance réticulaire des pics (003) et (006), les rapports $r=d(003)/d(006)$ ont été calculés pour les trois échantillons:

AlNi _{1.8} :	$r = 1.88$
AlNi ₅ :	$r = 1.95$
Ce _{0.5} Al _{0.5} Ni ₅ :	$r = 1.86$

L'inhomogénéité signifie pour Puxley la présence simultanée de deux types de phases de structure lamellaire, les unes plus riches en aluminium, les autres plus riches en nickel. Sachant qu'un quotient différent de 2 indique une inhomogénéité, les solides les plus inhomogènes sont AlNi_{1.8}, où une grande quantité d'ions Al³⁺ est incorporée dans la structure de type brucite, et Ce_{0.5}Al_{0.5}Ni₅. Pour ce dernier, l'incorporation d'ions Al³⁺ est faible (Ni/Al = 10) et ne semble à priori pas pouvoir expliquer seule l'inhomogénéité.

Puxley observe également qu'un rangement aléatoire dans l'ordre de succession des couches d'une phase lamellaire entraîne un nouveau désordre cristallographique. L'asymétrie des pics (0kl) est une conséquence directe de ce type de désordre. Kruissink [6] rapporte de la même façon que les réflexions (0kl) et plus particulièrement (012), (015), et (018) larges et asymétriques sont en accord avec un rangement aléatoire des couches. Evana [13] s'intéresse, pour sa part à la largeur de la raie (006) pour établir une idée du désordre de l'intercouche.

Si nous observons la raie (006) pour chaque échantillon, la largeur de cette raie est effectivement plus importante pour AlNi_{1.8} que pour Ce_{0.5}Al_{0.5}Ni₅ et AlNi₅. Par contre en se rapportant à l'allure de la raie (003), les deux composés AlNi_{1.8} et Ce_{0.5}Al_{0.5}Ni₅ présentent non seulement une raie large, mais nettement asymétrique, par rapport à celle observée dans AlNi₅.

Ainsi un examen attentif des spectres des trois composés met en avant l'idée d'inhomogénéité et/ou de désordre cristallographique importants pour les solides AlNi_{1.8} et Ce_{0.5}Al_{0.5}Ni₅.

Si la teneur en aluminium dans AlNi_{1.8} peut expliquer les phénomènes observés, plusieurs

possibilités peuvent être envisagées pour rendre compte des différences spectrales entre $\text{Ce}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ni}_5$ et CeNi_5 d'une part et AlNi_5 d'autre part:

- la substitution dans la couche de type brucite d'ions Ni^{2+} , non seulement par des ions Al^{3+} , mais également par des ions cérium.

- l'insertion d'ions Ni^{2+} et/ou Al^{3+} dans la phase de type cérine. En effet, celle-ci est composée de raies particulièrement larges et qui semblent déplacées (raie 111 par exemple) par rapport à celles de CeO_2 pur.

II-B-3 LES SOLIDES A BASE DE CUIVRE

La diffraction de rayons X permet de distinguer deux groupes parmi les solides préparés, les faibles et fortes teneurs en cuivre, dont les diagrammes de diffraction respectifs se trouvent en figure (II-17) et (II-19).

3-1 Les faibles teneurs

Sur la figure (II-17) est également reporté le diagramme de diffraction de la cérine, CeR . En effet, pour des teneurs en cuivre $\text{Cu/Ce} \leq 0.5$, les solides cristallisent dans une phase unique oxyde de cérium. Pour l'échantillon $\text{CeCu}_{0.5}$, des pics apparaissent de manière très faible dans le bruit de fond et pourraient éventuellement être attribués à CuO .

Dans les quatre spectres, le bruit de fond croît suit l'ordre suivant:



Les largeurs de raies croissent également avec l'augmentation de la teneur en cuivre, sauf pour le composé $\text{CeCu}_{0.2}$ où elles sont en fait très voisines de celles observées dans CeR .

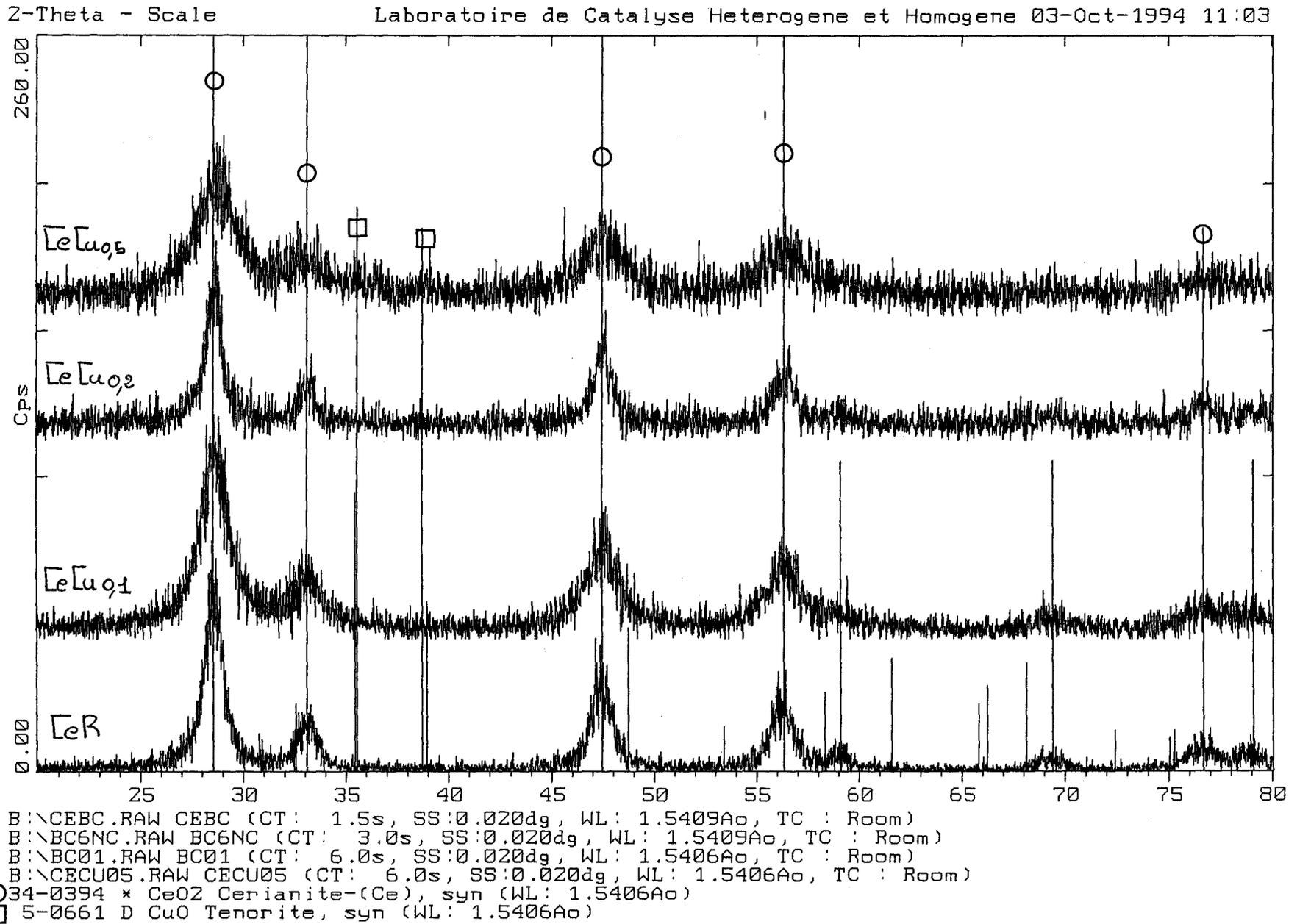
D'un point de vue position, un léger décalage des pics de cérine ou une légère asymétrie vers les grands 2θ apparaissent dans les composés binaires. Le pic (111) est pris pour exemple en figure (II-18).

Ainsi, l'évolution des positions et des largeurs de raies témoignent de l'influence du cuivre sur le réseau de la cérine.

Les rayons ioniques du cérium et du cuivre étant respectivement égaux à 1.0 et 0.7 Å, le remplacement d'un cérium par un cuivre de rayon ionique plus petit conduirait à une contraction de la maille, donc à un déplacement vers les plus petites distances réticulaires.

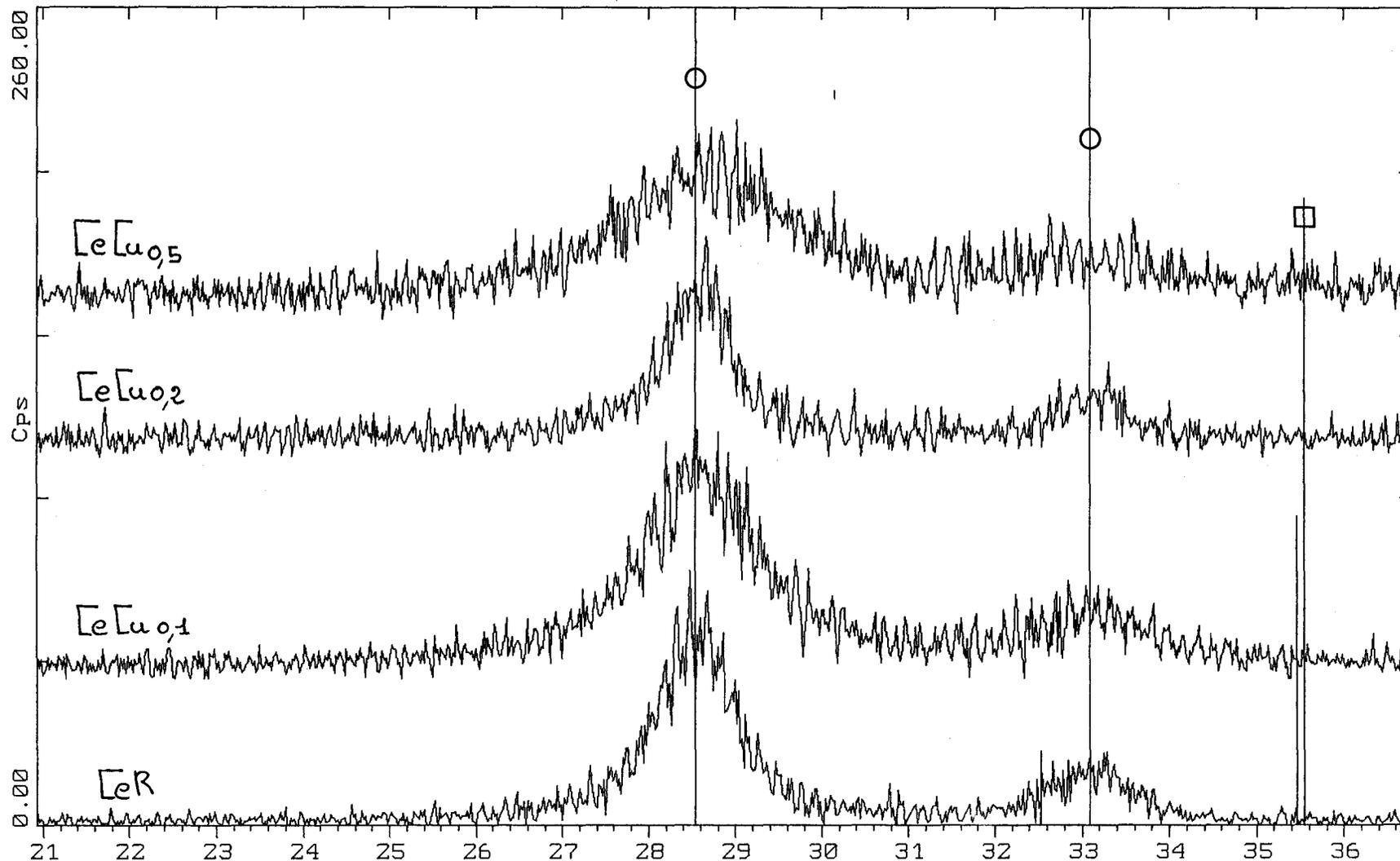
L'absence de phase relative à l'espèce cuivre pourrait s'expliquer par l'insertion de cuivre dans la cérine; néanmoins, on ne peut exclure à ce stade la présence de CuO amorphe ou de grains de taille trop petite (inférieure à 5 Å) pour être détecté par XRD.

figure (II-17) Spectres de diffraction des composés à faible teneur en cuivre



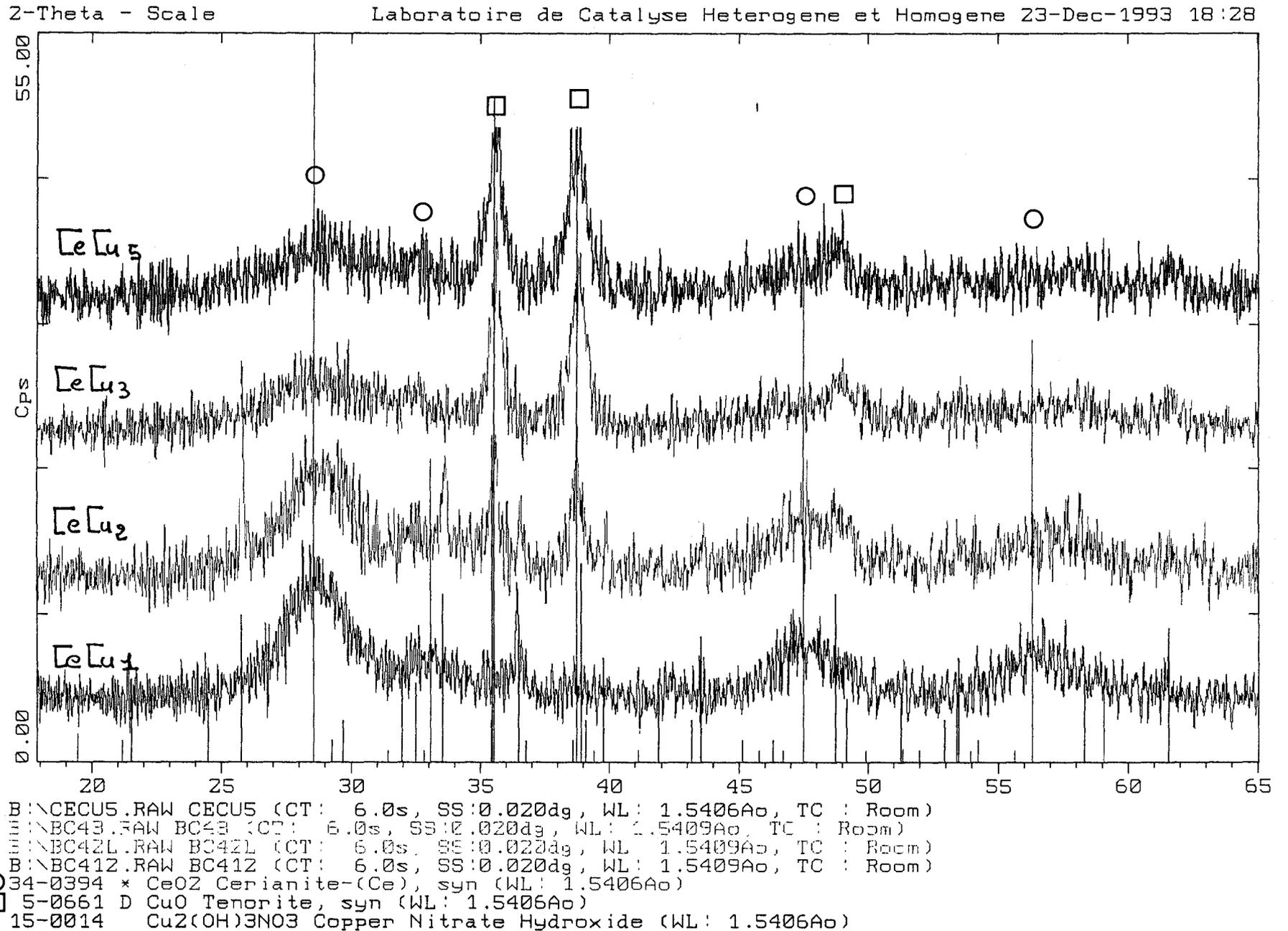
2-Theta - Scale

Laboratoire de Catalyse Heterogene et Homogene 03-Oct-1994 11:04

figure (II-18) Aggrandissement centré sur le pic 111 de CeO_2 de la figure (II-17)

\circ B:\CEBC.RAW CEBC (CT: 1.5s, SS:0.020dg, WL: 1.5409Ao, TC : Room)
 B:\BC6NC.RAW BC6NC (CT: 3.0s, SS:0.020dg, WL: 1.5409Ao, TC : Room)
 B:\BC01.RAW BC01 (CT: 6.0s, SS:0.020dg, WL: 1.5406Ao, TC : Room)
 B:\CECU05.RAW CECU05 (CT: 6.0s, SS:0.020dg, WL: 1.5406Ao, TC : Room)
 \square 34-0394 * CeO_2 Cerianite-(Ce), syn (WL: 1.5406Ao)
 \square 5-0661 D CuO Tenorite, syn (WL: 1.5406Ao)

figure (II-19) Spectres de diffraction des composés à forte teneur en cuivre



3-2 Les fortes teneurs

Dans ces fortes teneurs où le rapport $1 \leq x \leq 5$, $x = \text{Cu}/\text{Ce}$, en plus de la phase cérine, viennent se superposer des phases contenant du cuivre (fig II-19).

Dans le cas de CeCu_x où $x \geq 2$, la phase supplémentaire est en grande partie sous forme oxyde cuivrique. Tout comme nous l'avons observé dans CuR , le séchage à l'étuve à 100°C suffit à la transformation de l'hydroxyde en oxyde; une température plus faible de séchage explique sans doute la présence majoritaire d'hydroxy-nitrate de cuivre dans CeCu_1 .

Au fur et à mesure de l'augmentation de la teneur en cuivre, les raies de diffraction de la cérine s'élargissent, ce phénomène est visible sur la raie (111) isolée.

Comme dans le cas des faibles teneurs, le déplacement des raies de type cérine vers les grands 2θ (donc vers les plus petits d) vient renforcer l'hypothèse du cuivre en solution solide.

II-B-4 CONCLUSION

Les solides à base de nickel se comportent tout à fait différemment suivant que le nickel est associé à l'aluminium, au cérium ou aux deux éléments. Les principaux résultats obtenus sur les échantillons séchés sont répertoriés ci-après:

Les solides à base de nickel se composent des échantillons:

- CeNi_x

Pour $x=5$, deux phases cristallisées sont recensées, une phase hydroxyde de nickel, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ théophrastite et une phase de type CeO_2 .

Pour $x=0.5$, une seule phase cristallisée est visible, de type CeO_2 .

- AlNi_x

A pH élevé, selon nos conditions de préparation, la teneur en aluminium dans les composés à base de nickel connaît une limite telle que $\text{Ni}/\text{Al} = 1.8$. Les résultats XRD permettent de conclure que cette fixation d'aluminium n'est pas due à l'adsorption d'ions AlO_2^- sur $\text{Ni}(\text{OH})_2$ mais à la présence de phase lamellaire de type brucite dont la formulation pourrait être : $\text{Ni}_x \text{Al}_{1-x}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_{1-x} \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$.

L'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ n'est pas détecté, en accord avec l'absence de précipitation de ce solide à $\text{pH} = 13$.

- $Ce_xAl_yNi_5$

Deux cas sont étudiés, l'un comportant une faible ($y=0.1$) et l'autre une forte ($y=0.5$) teneur en aluminium.

Même en faible teneur, l'aluminium non détecté par XRD modifie à la fois les phases CeO_2 et $Ni(OH)_2$ visibles dans $Ce_{0.8}Al_{0.1}Ni_5$.

Une augmentation de cette quantité d'aluminium dans $Ce_{0.5}Al_{0.5}Ni_5$ bouleverse cette fois complètement la phase à base de nickel et conduit à un composé de structure de type hydrotalcite, seule phase cristallisée visible dans les solides $AlNi_x$. Dans $Ce_{0.5}Al_{0.5}Ni_5$, cette phase lamellaire possède des raies de diffraction asymétriques (telle la raie 003) et fortement décalées en position vers les plus petits 2θ . La présence d'ions cérium dans la phase lamellaire est envisageable.

La mauvaise cristallisation de la cérine pour les deux solides, ainsi que le déplacement des raies de diffraction X conduisent à l'hypothèse de l'insertion d'ions d'aluminium et/ou de nickel dans son réseau.

Les solides à base de cuivre, $CeCu_x$ ont un comportement du même type que celui relevé pour les composés $CeNi_x$:

- pour $x < 0.5$, une seule phase de type cérine est notable dans le spectre de diffraction.
- pour $x \geq 0.5$, deux phases cristallisées apparaissent, l'une de type CeO_2 , l'autre à base de cuivre, CuO ou hydroxy-nitrate.

Cette dernière phase ne contenant que le cation cuivre existe en très faible proportion dans $CeCu_{0.5}$ et $CeCu_1$ et semble d'ailleurs comparable dans ces deux composés malgré une teneur atomique deux fois plus importante pour $CeCu_1$.

De manière générale, la préparation basée sur la coprécipitation semble favoriser les interactions entre les divers éléments. Dès l'état séché, les solides sont relativement organisés et des insertions d'éléments dans les différentes phases semblent possibles; elles seront à vérifier lors de l'étude de la calcination. Sans nul doute, cette étape initiale influence grandement l'état du catalyseur final.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

- [1] M.P. Sohier, thèse Lille, (1989).
- [2] F. Medina, P. Salagre, J.E. Sueiras, J.L.G. Fierro, *J. Mol. Cat.*, **81**, 363, (1993).
- [3] F. Medina, P. Salagre, J.E. Sueiras, J.L.G. Fierro, *Applied Catalysis A*, **99**, 115, (1993).
- [4] A. Merlin, B; Imelik, S.J. Teichner, *C.R. Acad. Sciences, Paris*, **238**, 353, (1954).
- [5] D.C. Puxley, I.J. Kitchener, C. Komodromos, N.D. Parkyns in "*Préparation of Catalyst III*", G.Poncelet, P. Grange, P.A. Jacobs (eds), Elsevier, Amsterdam, 254, (1983).
- [6] E.C. Kruissink, L. L. Van Reijen, *J. Chem. Soc. Far. Trans. I*, **77**, 649, (1981).
- [7] R.M. Nix, R.W. Judd, R.M. Lambert, J.R. Jennings, G. Owen, *J. Catalysis*, **118**, 175, (1989).
- [8] J.R. Jennings, R.M. Lambert, R.M. Nix, G. Owen, M.D. Shannon, *Applied Catalysis A, General*, 257, (1992).
- [9] W. Feitknecht, M.Gerber, *Helv. Chim. Acta*, **25**, 555, (1942).
- [10] H.G.J. Lansink Rotgerink, H. Bosch, J.G. Van Ommen, J.R.H. Ross, *Applied Catalysis*, **27**, 41, (1986).
- [11] G.J. Ross, H. Kodana, *Amer. Min.*, **52**, 1036, (1967).
- [12] O. Clause, M. Gazzano, F. Trifiro, A. Vaccari, L. Zatorski, *Applied Catalysis*, **73**, 217, (1991).
- [13] E. Evana, R. Marchidan, R. Manaila, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **101** n°2, 101, (1992).
- [14] R.D. Shannon, C.T. Prewitt, *Acta Cryst.*, **B 25**, 925, (1969).
- [15] G. Busca, V. Lorenzelli, V.S. Escribano, *Chem. Mat.*, **4**, 595, (1992).

CHAPITRE III
ETUDE DES SOLIDES A L'ETAT
CALCINE

Partie I : Les solides à base de nickel

III-I-A ETUDE DYNAMIQUE DE LA CALCINATION

III-I-A-1 LA THERMOGRAVIMETRIE

1-1 Analyse des courbes expérimentales

En calcination, le mélange de gaz est constitué de 20% d'oxygène dans l'azote, le débit total étant de 5l/h. La vitesse de montée en température choisie est de 100°C/h.

La figure (III-1) se rapporte aux solides dont les rapports Ni/Me=5, (Me=Ce,Al). La figure (III-2) concerne les autres composés; les calcinations des échantillons de référence CeR et NiR sont représentés sur la figure(III-3).

Toutes les courbes possèdent un même profil, mise à part celle de la cérine. Elles sont relevées à partir de la température de 120°C, où une grande part de l'eau d'hydratation superficielle a disparu. Ces graphes peuvent être découpés en trois zones, l'étendue respective de ces zones variant cependant suivant la nature du solide. Les courbes se décomposent de la manière suivante:

- La première zone présente une faible perte de masse, elle correspond à une deshydratation de l'échantillon.
- La deuxième zone, où la perte de masse est beaucoup plus prononcée, est à relier à une transition de phases par passage d'une phase hydroxylée à une phase oxyde.
- La troisième partie de courbe peut être qualifiée de palier ou pseudo-palier selon les solides.

figure (III- 1) Calcination de CeNi5, AlNi5
Ce0.5Al0.5Ni5

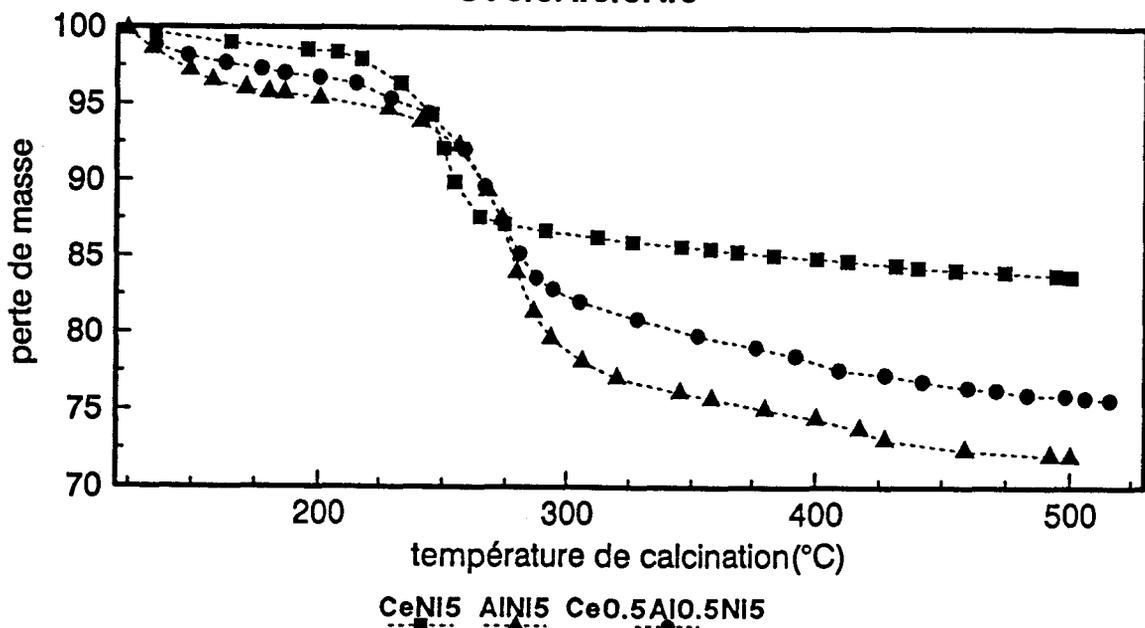


figure (III-2) Calcination des composés
 $Ce_{0.8}Al_{0.1}Ni_{1.5}$, $AlNi_{1.8}$, $CeNi_{0.5}$

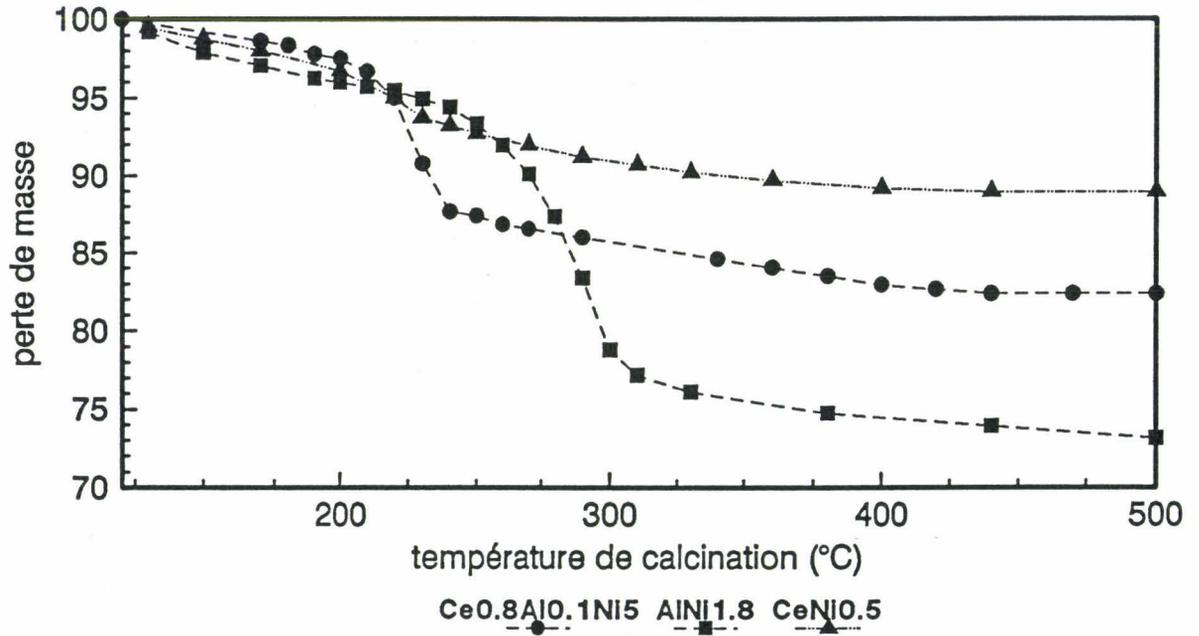
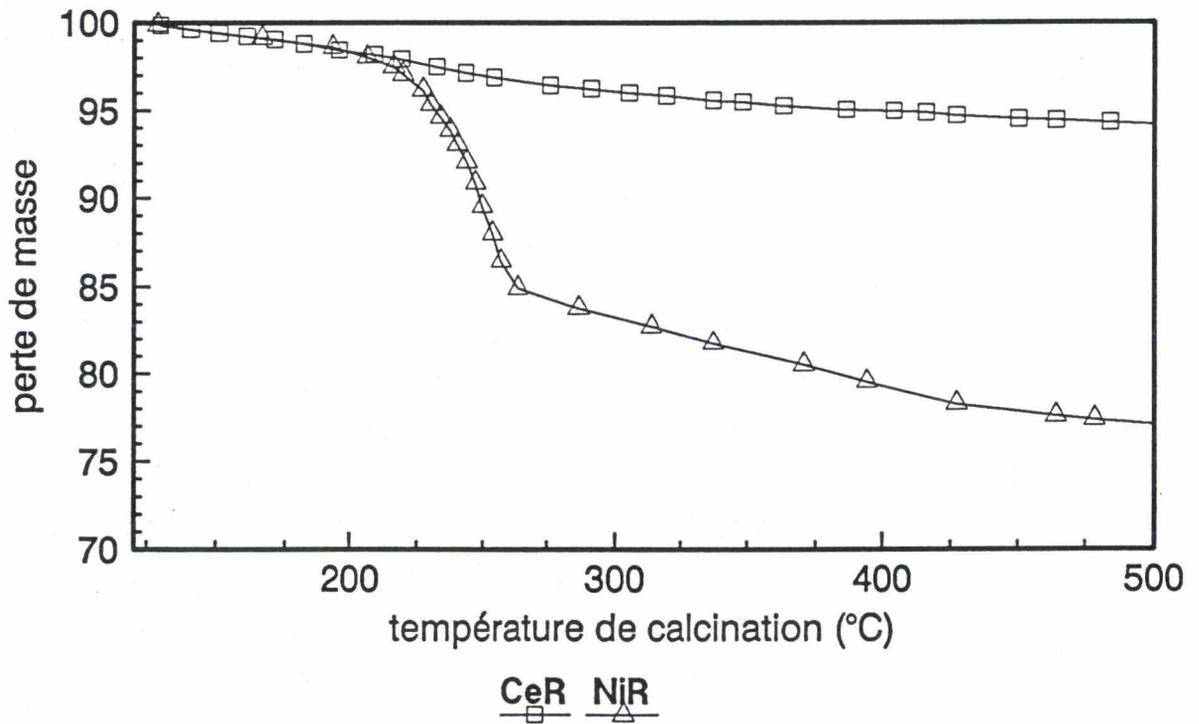


figure (III-3) Calcination des hydroxydes
de référence NiR et CeR



Les résultats de l'étendue de ces trois zones sont reportés dans le tableau (III-4).

solides	zone 1	zone 2	zone 3
NiR	120-205	205-270	270-500
CeNi ₅	120-210	210-270	270-500
AlNi ₅	120-220	220-310	310-500
Ce _{0.5} Al _{0.5} Ni ₅	120-220	220-300	300-500
Ce _{0.8} Al _{0.1} Ni ₅	120-200	200-250	250-500
CeNi _{0.5}	120-190	190-290	290-500
AlNi _{1.8}	120-220	220-320	320-500

tableau (III-4) Etendue des trois zones dans les courbes de thermogravimétrie

CeR n'apparaît pas dans ce tableau (III-4) car sa courbe de calcination est uniquement divisible en deux zones faiblement marquées: de 120 à 280°C, la perte de masse enregistrée est de 3.5%; de 280 à 500, elle passe à 5.8%.

La deuxième zone fort étalée, ainsi qu'une perte de masse très faible (11%) sont caractéristiques de CeNi_{0.5}, qui semble à part parmi tous les solides car l'allure générale de la courbe s'apparente plus à celle de CeR.

NiR, CeNi₅ et Ce_{0.8}Al_{0.1}Ni₅ présentent des caractéristiques très voisines, à la fois par l'étendue de leurs zones et la température de forte perte de masse observée vers 220,230°C.

Cependant, tous les composés MeNi₅ contenant de l'aluminium, même Ce_{0.8}Al_{0.1}Ni₅ dont la teneur en aluminium est faible, ont une caractéristique commune se situant dans la troisième zone. On observe dans tous les cas une légère rupture de pente aux alentours de 400°C.

AlNi₅ et AlNi_{1.8}, qui possèdent des pertes de masse très voisines à 500°C ont le même comportement, c'est à dire une perte de masse légèrement accentuée par rapport aux autres solides autour de 180°C, une forte perte de masse centrée sur 280°C, puis dans la troisième zone, un pseudo-palier où la pente bien que faible, continue d'être régulière. La courbe se référant au composé ternaire Ce_{0.5}Al_{0.5}Ni₅ a une allure également semblable, les pertes de masse étant légèrement plus faibles dans chaque zone. Comme nous l'avons vu dès l'état séché, ce solide n'est pas simplement "une moyenne" des deux solides binaires de même teneur en nickel, mais il se trouve encore, lors de la calcination, plus proche du comportement de AlNi₅.

Les thermogrammes des composés cristallisés dans des phases de type lamellaire ne semblent pas en complet accord avec les travaux de Rathousky [1] ou de Clause [2] sur les hydrotalcites. Lors de l'analyse des courbes de thermogravimétries, si ces auteurs observent effectivement un premier pic de perte de masse vers 210°C, qu'ils attribuent à la perte d'eau de cristallisation dans l'intercouche, le deuxième pic de perte de masse est situé à beaucoup plus haute température, 360 ou 390°C. Il correspond à la cassure complète de la structure en couches, donc à la déhydroxylation de la couche de type brucite.

Kruissink [3] a travaillé également sur des composés de structure takovite mais contenant indifféremment des ions carbonates ou nitrates dans les intercouches. Ses travaux mentionnent une légère différence se situant dans la première partie de courbe selon l'anion présent. En effet, les nitrates provoquent la perte d'eau de cristallisation à plus basse température; cependant la seconde décomposition (ayant trait à la destruction de la couche de type brucite) a lieu à des températures inchangées.

Lansink Rotgerink [4] a également étudié des solides à base de nickel et d'aluminium, mais à forte teneur en nickel (Ni/Al = 3, 6, 9). Ces composés cristallisent dans le système de type hydrotalcite; les courbes DTG (thermogravimétrie différentielle) indiquent que l'augmentation du rapport Ni/Al conduit à une décomposition plus facile de la structure en couches, par passage de 360 à 320°C, et que la forme du premier pic de 100 à 200°C évolue, ceci étant dû à une diminution de l'eau de cristallisation.

Si la première zone de perte de masse semble en correspondance avec les résultats de la littérature, nos solides se décomposent ensuite plus rapidement (280°C) et cette avance ne semble pas imputable à la présence d'ions nitrates. Les solides à forte teneur en aluminium, Ni/Al \geq 10, n'ont plus à ce stade toutes les caractéristiques classiques des hydrotalcites; l'existence de phases supplémentaires, cristallisées ou non peut être envisagée.

1-2 Essai d'interprétation des pertes de masse expérimentales

Afin d'interpréter les résultats de pertes de masse, des essais de calculs théoriques ont été envisagés pour tous ces solides et les valeurs obtenues sont comparées aux valeurs de perte de masse expérimentales relevées entre 120 et 500°C. Le tableau (III-5) rassemble les valeurs théoriques et expérimentales pour les composés de référence, les solides CeNi_x et Ce_{0.8}Al_{0.1}Ni₅; le tableau (III-6) s'intéresse aux composés AlNi_x et Ce_{0.5}Al_{0.5}Ni₅.

1-2-1 Les solides de référence

La perte de masse théorique par transformation de Ni(OH)_2 en NiO est de 19.4%, expérimentalement, la valeur (23%) est un peu plus élevée.

Pour CeR, cristallisant dès l'état séché dans la phase cérine et ne présentant donc aucun changement de phase lors de la calcination, la perte de masse expérimentale est pourtant de presque 6%.

Pour ces deux échantillons, les différences entre résultats expérimentaux et théoriques sont dûs à une déshydratation incomplète lors du séchage.

1-2-2 Les composés CeNi_x et $\text{Ce}_{0.8}\text{Al}_{0.1}\text{Ni}_5$

Les calculs de perte de masse supposent la transformation de Ni(OH)_2 en NiO et pas d'évolution de la phase CeO_2 . Pour le composé ternaire, la faible teneur en aluminium n'a pas d'incidence sur le calcul de perte de masse à 0.1% près.

Les différences par rapport aux données expérimentales s'expliquent par des taux d'hydratation difficiles à maîtriser au niveau du séchage. On note donc un comportement de ce groupe de solides identique à celui des composés de référence.

solides	% de perte de masse expérimentale	% de perte de masse théorique
CeR	5.8	0
NiR	23	19.4
CeNi_5	16	14.1
$\text{Ce}_{0.8}\text{Al}_{0.1}\text{Ni}_5$	18	15
$\text{CeNi}_{0.5}$	11	4.1

tableau (III-5) Pourcentages de pertes de masse expérimentale et théorique des composés CeR, NiR, CeNi_x et $\text{Ce}_{0.8}\text{Al}_{0.1}\text{Ni}_5$.

1-2-3 Les composés AlNi_x et $\text{Ce}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ni}_5$

Pour ces solides, deux hypothèses de composés de départ ont été envisagées pour les calculs de pertes de masse théorique, sachant que dans tous les cas, le composé ternaire possède une phase supplémentaire de type cérine qui évolue peu, et que la calcination est

supposée mener à l'obtention des phases NiO et Al₂O₃.

La première hypothèse, non fondée par rapport aux résultats de diffraction de RX des composés séchés mais maintenue simplement à titre indicatif, repose sur l'existence initiale d'un mélange d'hydroxyde Al(OH)₃ et Ni(OH)₂.

La deuxième hypothèse s'appuie sur la présence à l'état séché d'une phase mixte de nickel et d'aluminium, de formule générale Ni_xAl_{1-x}(OH)₂(NO₃)_{1-x} · 0.5H₂O, dépendant des proportions de nickel et d'aluminium introduites dans nos composés.

Pour les solides contenant de l'aluminium en forte quantité (telle que Ni/Al ≥ 10), à 500°C, le palier de calcination n'est pas atteint. Sachant de plus que le séchage ne suffit pas à une déshydratation complète de l'échantillon, les résultats de l'hypothèse 1 qui aboutissent à des valeurs inférieures aux données expérimentales réfutent donc ce choix de composés de départ, conformément aux résultats XRD.

Uniquement pour le composé ternaire, l'autre hypothèse mène également des valeurs théoriques inférieures aux valeurs expérimentales, mais ceci s'explique aisément par le comportement de la cérine seule qui perd expérimentalement 6% de son poids.

L'hypothèse 2 apparaît donc plausible et ne s'oppose pas aux résultats XRD du chapitre II.

solides	données expérimentales	hypothèse 1	hypothèse 2
AlNi _{1.8}	27	24.2	41.2
AlNi ₅	27	21.5	33.6
Ce _{0.5} Al _{0.5} Ni ₅	24	15.3	16.7

tableau (III-6) Pourcentages de pertes de masse théorique et expérimentale dans les composés AlNi_x et Ce_{0.5}Al_{0.5}Ni₅.

III-I-A-2 LA DIFFRACTION DES RAYONS X (XRD)

La première étude par diffraction de rayons X a consisté à suivre l'évolution des phases cristallines des échantillons en fonction de la température de calcination, par l'utilisation de la chambre "haute température". Dans notre cas, le solide séché est calciné

dans les mêmes conditions que lors de l'étude thermogravimétrique, sous 20% d'oxygène dans de l'azote pour un débit total de 5l/h, la vitesse de montée en température étant de 100°C/h.

2-1 Description des spectres de diffraction

Les spectres de diffraction sont pris après une attente de 10 secondes à une température donnée; un spectre initial à 27°C, ainsi qu'un spectre final à 27°C après chauffage et descente en température compléteront toujours la gamme de spectres acquis à des températures variant ici de 27 à 800, 1000, ou 1100°C.

Cette étude concerne tout d'abord les solides CeR et NiR (fig III-7 et III-8), puis CeNi_{0.5} (fig III-9) qui par thermogravimétrie avait un comportement à part, enfin, les composés où le rapport Ni/Me = 5 (fig III-10,11,12).

2-1-1 CeR

Aucun changement de phase n'est observable lors de la calcination. Les raies de CeO₂ s'affinent à la fois légèrement et progressivement avec l'augmentation de la température.

2-1-2 NiR

La phase initiale Ni(OH)₂ disparaît entre 200 et 250°C, pour laisser place à la phase oxyde de nickel. Les raies de diffraction sont alors larges mais s'affinent rapidement entre 300 et 500°C. La cristallisation continue à s'améliorer régulièrement jusque 1100°C.

2-1-3 CeNi_{0.5}

Seule la phase de type cérine est initialement présente. Pour les températures inférieures à 400°C, la phase NiO n'est pas visible et les pics de diffraction de la phase oxyde de cérium sont très larges, ne s'affinant pas du tout avec l'augmentation de la température. Après 500°C, les raies de NiO apparaissent, de plus en plus nettement, au fur et à mesure que les raies de cérine s'affinent; dans cette gamme de températures, l'évolution des largeurs des raies de cérine semble être comparable à celle trouvée pour le solide CeR.

2-1-4 CeNi₅

Les deux phases cristallisées de l'état séché sont l'hydroxyde de nickel et la cérine. La disparition de Ni(OH)₂ a lieu entre 200 et 250°C, température à laquelle apparaît l'oxyde de nickel. Les raies de NiO sont très larges jusque 400°C, dans le même temps, les

figure (III-7) Calcination de CeR "in situ" suivie par diffraction X

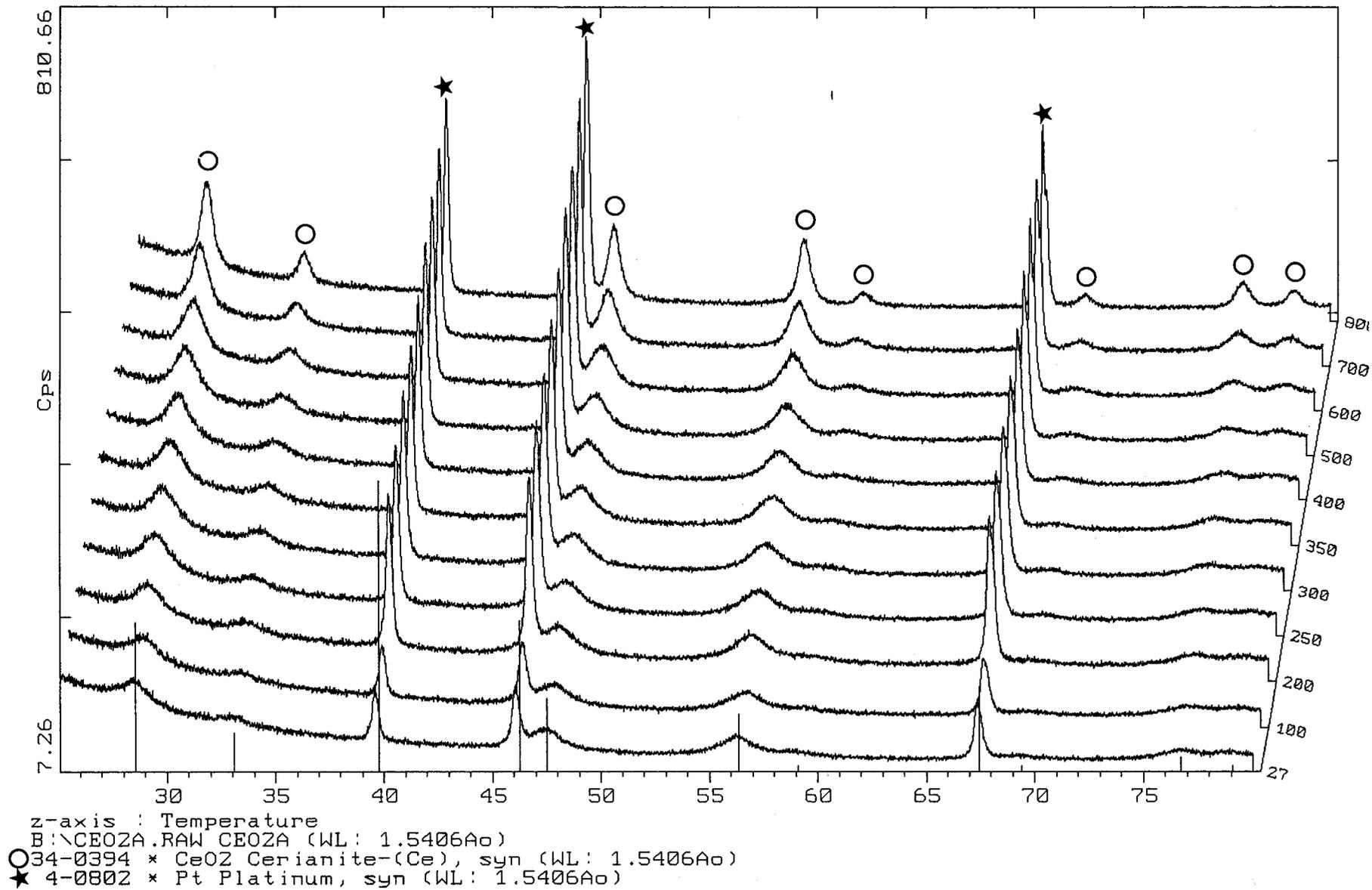
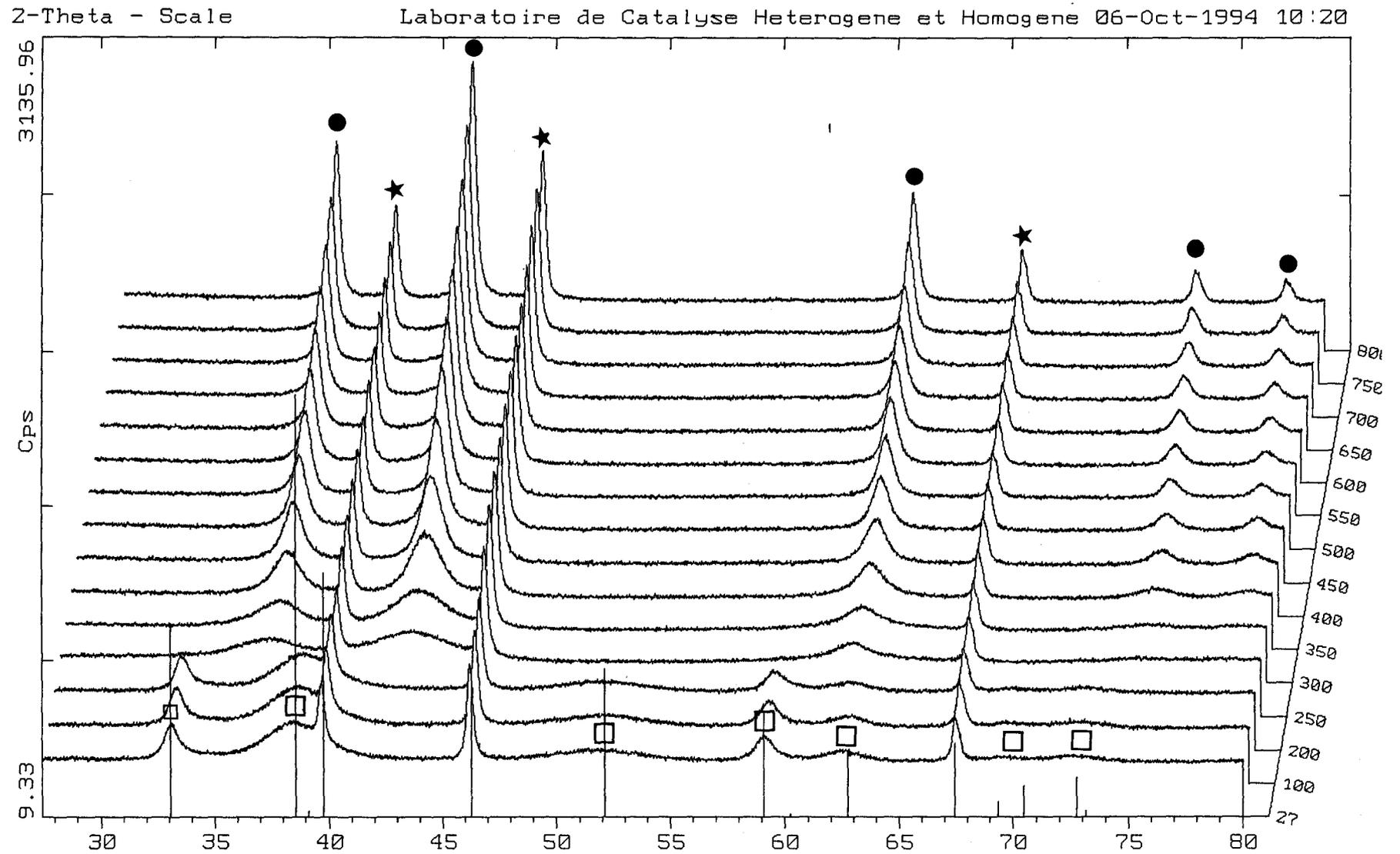


figure (III-8) Calcination de NiR "in situ" suivie par diffraction X



z-axis : Temperature

B:\NIOHA.RAW NIOHA (WL: 1.5406Ao)

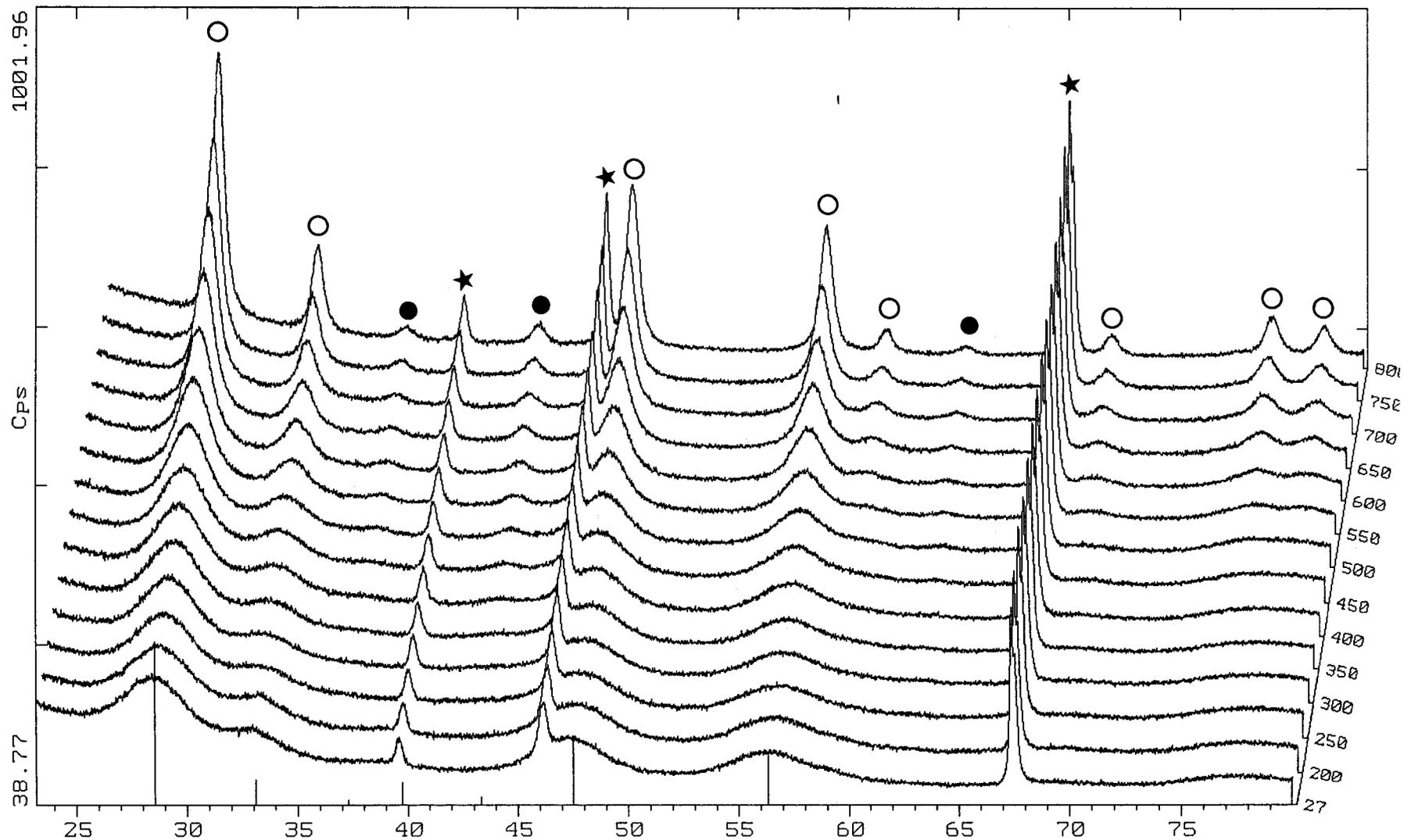
□ 14-0117 * Ni(OH)₂ Theophrastite, syn (WL: 1.5406Ao)

★ 4-0802 * Pt Platinum, syn (WL: 1.5406Ao)

● NiO

2-Theta - Scale

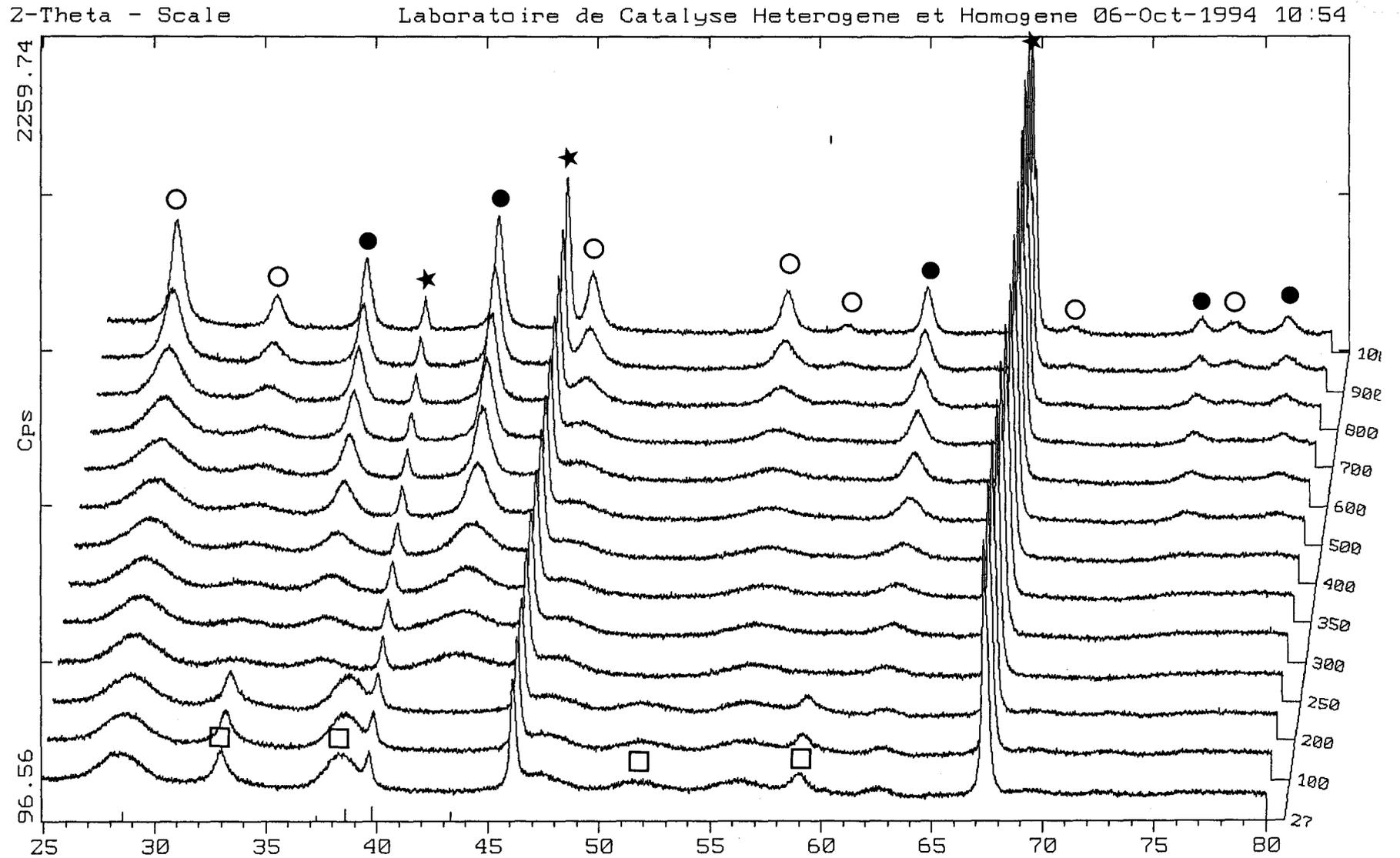
Laboratoire de Catalyse Heterogene et Homogene 06-Oct-1994 10:31

figure (III-9) Calcination de CeNi_{0.5} "in situ" suivie par diffraction X

z-axis : Temperature

B:\CENI05C.RAW CENI05C (WL: 1.5406Ao)

- 34-0394 * CeO₂ Cerianite-(Ce), syn (WL: 1.5406Ao)
- ★ 4-0802 * Pt Platinum, syn (WL: 1.5406Ao)
- 4-0835 I NiO Bunsenite, syn (WL: 1.5406Ao)

figure (III-10) Calcination de CeNi₅ "in situ" suivie par diffraction X

- z-axis : Temperature
 B:\CENIT.RAW CENIT (WL: 1.5406Ao)
- 14-0117 * Ni(OH)₂ Theophrastite, syn (WL: 1.5406Ao)
 - 34-0394 * CeO₂ Cerianite-(Ce), syn (WL: 1.5406Ao)
 - ★ 4-0802 * Pt Platinum, syn (WL: 1.5406Ao)
 - 4-0835 I NiO Bunsenite, syn (WL: 1.5406Ao)

raies de cérine n'évoluent pratiquement pas. A partir de 500°C, les raies de l'oxyde de nickel vont s'affiner régulièrement avec la température. Pour la cérine, les raies s'affinent également mais dans une moindre proportion; l'amélioration nette de la cristallisation ne commence vraiment que vers 800°C.

2-1-5 $AlNi_5$

La phase initiale hydrotalcite proche de la takovite évolue légèrement jusque 200°C, en restant composée de raies larges. L'apparition de NiO se situe entre 200 et 300°C. Jusque 1000°C, NiO est l'unique phase cristallisée présente; les raies de diffraction sont larges de 300 à 500°C, et le restent malgré un léger affinement jusque 900°C. A partir de 1000°C, simultanément à l'apparition d'une nouvelle phase aluminate de nickel, $NiAl_2O_4$, les raies de NiO s'affinent de façon beaucoup plus prononcée. La cristallisation de l'oxyde de nickel est ensuite de plus en plus poussée avec la présence plus nette de $NiAl_2O_4$. Il est à remarquer que sur toute la gamme de température étudiée, aucune forme cristallisée de type Al_2O_3 libre n'apparaît.

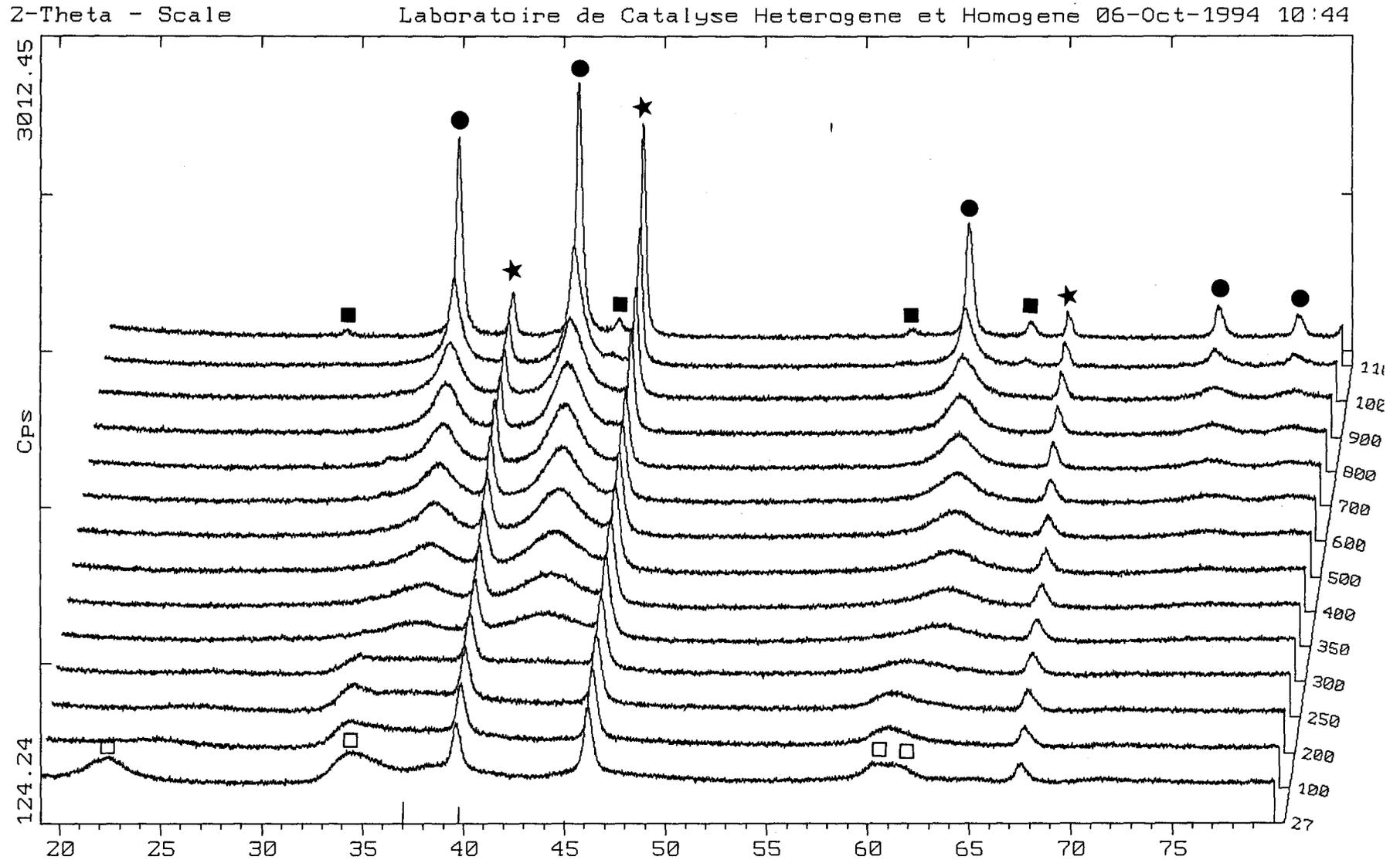
2-1-6 $Ce_{0.5}Al_{0.5}Ni_5$

Comme dans le cas de $AlNi_5$, entre 27 et 200°C, la phase de type lamellaire évolue légèrement et l'apparition de NiO se situe également entre 200 et 300°C. Les raies de diffraction de NiO sont larges de 300 à 600°C, et ne s'affinent que très peu jusque 900°C. Là encore, c'est l'apparition d'une nouvelle phase, $NiAl_2O_4$ à 1000°C qui conditionne l'affinement des raies de NiO. Le composé ternaire a donc le même comportement d'un point de vue raies de NiO que le solide $AlNi_5$, et de même aucune forme cristallisée de l'alumine ne semble exister dans cet échantillon.

Seul un pic de la phase cérine est présent dans le solide séché; ce pic n'évolue pas jusque 600°C, et c'est uniquement à 700°C que l'oxyde de cérium commence à se voir clairement. Dans ce composé qui contient pourtant la moitié de la quantité de cérium présent dans $CeNi_5$, la phase cérine n'est réellement mise en évidence qu'à haute température, et si à partir de 700°C, l'affinement est progressif et relativement rapide, la cristallisation de l'oxyde de cérium n'atteint pas celle enregistrée pour $CeNi_5$ ou CeR à des températures identiques.

2-2 Comparaison avec les résultats de thermogravimétrie

Dans le tableau (III-13) sont relevées les zones de températures, d'une part où apparaît l'oxyde de nickel par la technique DRX et où d'autre part sont enregistrées les plus fortes pertes de masse par thermogravimétrie.

figure (III-11) Calcination de AlNi_5 "in situ" suivie par diffraction X

z-axis : Temperature

B:\ALNIT.RAW ALNIT (WL: 1.5406Ao)

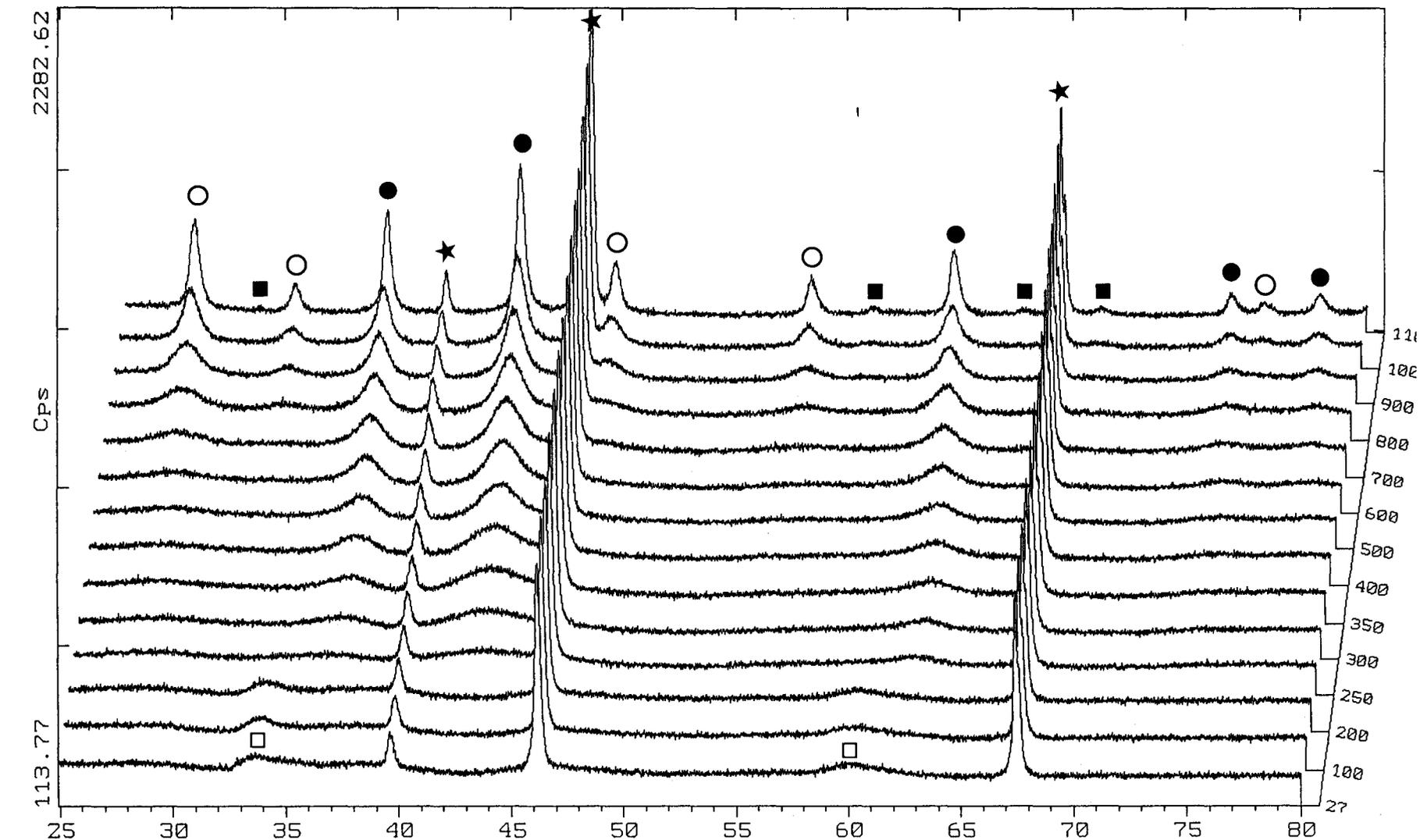
□ 15-0087 Ni₆Al₂(OH)₁₆(CO₃,OH)₄H₂O Takovite (WL: 1.5406Ao)

★ 4-0802 * Pt Platinum, syn (WL: 1.5406Ao)

● 4-0835 I NiO Bunsenite, syn (WL: 1.5406Ao)

■ 10-0339 * NiAl₂O₄ Nickel Aluminum Oxide (WL: 1.5406Ao)

figure (III-12) Calcination de Ce_{0.5}Al_{0.5}Ni₅ "in situ" suivie par diffraction X



- z-axis : Temperature
 B:\CEALNIT.RAW CEALNIT (WL: 1.5406Ao)
 □ 15-0087 Ni6Al2(OH)16(CO3,OH).4H2O Takovite (WL: 1.5406Ao)
 ○ 34-0394 * CeO2 Cerianite-(Ce), syn (WL: 1.5406Ao)
 ★ 4-0802 * Pt Platinum, syn (WL: 1.5406Ao)
 ● 4-0835 I NiO Bunsenite, syn (WL: 1.5406Ao)
 ■ 10-0339 * NiAl2O4 Nickel Aluminum Oxide (WL: 1.5406Ao)

solides	apparition de NiO (XRD)	zone 2 (Thermogravimétrie)
NiR	200-250°C	205-270°C
CeNi _{0.5}	450-500°C	190-290°C
CeNi ₅	200-250°C	210-270°C
AlNi ₅	200-300°C	220-310°C
Ce _{0.5} Al _{0.5} Ni ₅	200-300°C	220-300°C

tableau (III-13) Comparaison entre la zone de température à laquelle apparait NiO par XRD et la zone de plus forte perte de masse obtenue par thermogravimétrie.

Les résultats du suivi de la calcination obtenus par ces deux techniques montrent une remarquable corrélation entre les deux phénomènes, et indiquent que la forte perte de masse est bien à relier à l'apparition de l'oxyde de nickel pour tous les solides, sauf CeNi_{0.5}. Le faible décalage de température d'une dizaine de degrés entre les deux caractérisations s'explique aisément par la technique de mesure de la température: en thermogravimétrie, le thermocouple se trouve à hauteur de l'échantillon, mais à l'extérieur du réacteur en quartz; dans le diffractomètre, il est directement relié à la plaque de platine sur laquelle repose le solide.

Pour le solide CeNi_{0.5} la relation entre la thermogravimétrie et la diffraction de RX semble moins évidente. En effet, alors que l'apparition de la phase cristallisée NiO se situe vers 400°C, la thermogravimétrie enregistre la plus forte perte de masse entre 190 et 300°C. La part correspondant uniquement à la déshydratation de la phase de type cérine n'est pas suffisante pour expliquer cette variation de masse.

Une comparaison étendue en particulier au dernier domaine observé dans les courbes de thermogravimétrie, donc aux zones de plus faibles pertes de masse a été effectuée. De façon générale, la perte de masse faible est à relier à un affinement de raies plus ou moins prononcé, donc à une meilleure cristallisation. Cependant, pour Ce_{0.5}Al_{0.5}Ni₅, on ne note l'apparition d'aucune raie supplémentaire de CeO₂ dans cette zone, prouvant l'inefficacité de la température (jusqu'à 700°C) à améliorer la cristallisation de cette phase.

2-3 Observation des variations de positions des pics de la phase NiO en fonction de la température

Dans les composés AlNi_5 et $\text{Ce}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ni}_5$, le suivi de la calcination par XRD ne révèle la présence d'une phase contenant de l'aluminium qu'à partir de 1000°C environ. Or les résultats du chapitre II et de la thermocalcination ont montré que ces solides cristallisaient (en dehors de la phase CeO_2 pour le composé ternaire) en tout ou partie dans des phases mixtes d'aluminium et de nickel; c'est pourquoi un examen attentif de la phase NiO est effectué au cours de la calcination, afin de voir s'il existe des interactions entre le nickel et l'aluminium en dehors de l'apparition de NiAl_2O_4 .

Le chapitre II mettait également en évidence les interactions que provoque la technique de coprécipitation sur les divers cations; il a donc paru important d'observer attentivement la phase NiO dans le composé CeNi_5 , au travers, comme dans le cas de AlNi_5 et $\text{Ce}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ni}_5$, de l'évolution de position des pics de l'oxyde de nickel au cours de la calcination.

2-3-1 Choix d'une méthode permettant de caractériser le déplacement des pics

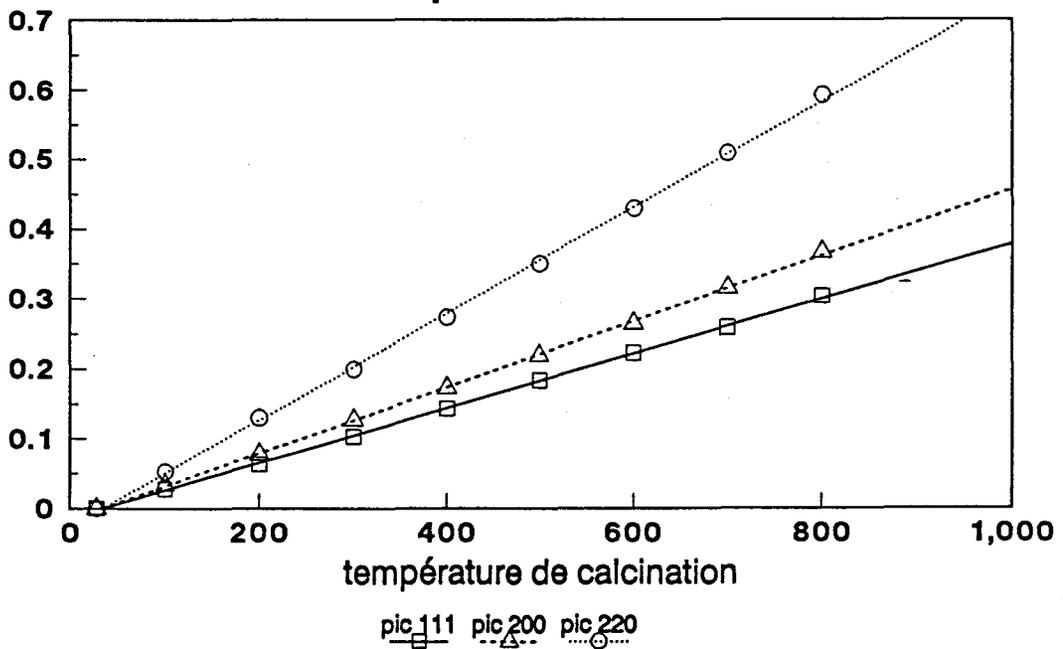
Lorsque le diffractomètre est équipé de la chambre de traitement, les positions des pics de diffraction sont sensibles à bon nombre de paramètres dont il est difficile de faire la part, en particulier, la quantité exacte et donc l'épaisseur de l'échantillon, et la régularité de cette épaisseur. De plus, l'échantillon est posé sur une plaque de platine, qui n'est pas complètement fixe, et dont les légères variations de positions entraînent un déplacement des pics du solide. Le chauffage de cette plaque lors des traitements en température n'est pas non plus sans conséquence sur la position des pics de diffraction.

Ce dernier point amène une variation relativement importante en regard des variations que nous cherchons à mettre en évidence. Lorsqu'elle est chauffée, la plaque de platine se dilate, provoquant non seulement une variation de positions des raies de platine issues de la diffraction de la plaque porte-échantillon, mais aussi, des raies de diffraction du composé posé sur cette plaque. A haute température, ce phénomène est particulièrement visible (exemple fig III-11); les positions des pics sont alors fort éloignées des valeurs du fichier JCPDS, représentées par des traits verticaux. Afin de nous affranchir au maximum de ce paramètre, un étalonnage de la dilatation de la plaque de platine a été envisagé.

Les courbes représentatives de la variation de position $\Delta(2\theta)$ des pics de platine de la plaque de platine chauffée seule (fig III-14) ou avec un échantillon (fig III-15) ont permis de constater que l'évolution des positions restait la même dans tous les cas de figures à 0.02° près en $\Delta(2\theta)$. On peut donc supposer qu'il en est de même pour tout autre composé.

Plusieurs méthodes de corrections ont alors été essayées. Celle qui nous paraît la plus fiable consiste à comparer les calcinations de tous les composés mixtes à celle de NiR. En effet, les positions des pics sont soumises à d'autres variations que celles provoquées par le chauffage. A 27°C , d'un échantillon sur l'autre, les fluctuations des positions des raies de diffraction du platine, qui peuvent aller de $\pm 0.25^\circ (2\theta)$ par rapport aux positions référencées dans le fichier JCPDS, en sont la preuve flagrante. Il est donc clair que la valeur de position d'un pic n'est pas réellement à prendre en compte. Par contre, l'observation des écarts de position et de leurs évolutions selon la température semble un moyen de s'affranchir de la plupart des paramètres gênants.

figure (III-14) Déplacement des raies de diffraction du platine chauffé sous air



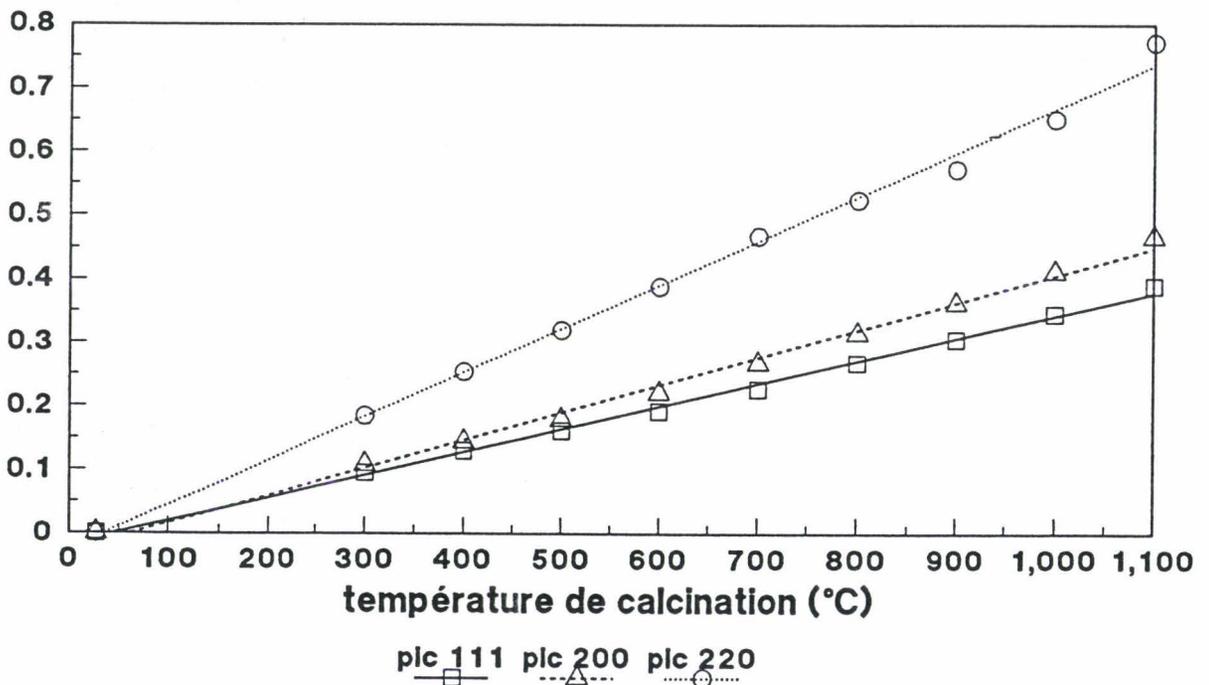
Pour ce faire, pour chaque température, nous avons pointé les pics de diffraction 111, 200 et 220 de NiO pour la calcination "in situ" d'une part de NiR et d'autre part de chaque composé où $Ni/Me = 5$, ($Me = Ce, Al$). Il faut savoir que la précision des pointés varie non seulement suivant la température de calcination T_c (puisque les pics de NiO s'affinent au cours de la calcination) mais aussi suivant la nature de l'échantillon (essentiellement aux basses températures).

La précision en (2θ) est donc estimée à :

$$\begin{aligned} &\pm 0.1^\circ \text{ pour } T_c \leq 400^\circ\text{C} \\ &\pm 0.06^\circ \text{ pour } 400^\circ\text{C} < T_c < 700^\circ\text{C} \\ &\pm 0.03^\circ \text{ pour } T_c \geq 700^\circ\text{C} \end{aligned}$$

A une température donnée, la différence de position des pics de NiO dans NiR et dans un composé est calculée pour chacun des 3 pics de diffraction. Les différents écarts sont alors reportés en fonction de la température à laquelle ont été pris les spectres.

figure (III-15) Déplacement des raies de platine au cours de la calcination de $AlNi_5$



2-3-2 Description des courbes

Pour CeNi_5 (fig III-16), les courbes se rapportant aux trois pics de diffraction suivent non seulement la même évolution, mais présentent quasiment les mêmes valeurs d'écart sur toute la gamme de température. La fluctuation des écarts y est faible, inférieure à 0.2° en 2θ et a principalement lieu entre 300 et 550°C , avec un maximum à 400°C . Après 600°C , les écarts enregistrés restent pratiquement constants sauf pour le pic 220 pour lequel $\Delta(2\theta)$ diminue de 0.5° de 600 à 1100°C .

La figure (III-17) concerne AlNi_5 . Pour cet échantillon, non seulement les écarts mais aussi leurs variations sur toute la gamme de température sont beaucoup plus importants que précédemment. Même si les valeurs reportées sont très différentes selon le pic de diffraction pris en compte, les trois courbes ont cependant une allure commune après la température de 400°C . Une petite différence se situe à 300°C pour le pic 200 mais il faut dire qu'aux faibles températures ($\leq 400^\circ\text{C}$), les raies ne sont pas très bien résolues et la précision du pointage est faible. Toutefois, cette constatation ne semble pas suffisante pour expliquer l'allure différente de la courbe. En excluant ce point à 300°C , un minimum situé vers 400°C est visible pour chacune des courbes. A partir de 500°C , les valeurs des écarts convergent dans le cas des trois pics de diffraction, après 800°C , les valeurs deviennent stables et peu différentes d'une courbe à l'autre.

Pour le composé ternaire (fig III-18), les écarts et leurs variations restent importants par rapport à ceux mis en évidence pour CeNi_5 . La courbe relative au pic 111 voit son tracé décroître lentement de 300 à 1100°C , tandis que les deux autres croissent au contraire régulièrement dans la même gamme de température. A partir de 800°C , les valeurs des écarts deviennent proches et à 1100°C , les trois courbes convergent vers une même valeur.

Les trois courbes se rapportant aux échantillons montrent une évolution des écarts sur la gamme de température étudiée. En supposant que dans NiR , la phase NiO n'est soumise à aucun déplacement attribuable au solide de référence, les solides étudiés voient donc leur phase de type NiO évoluer au cours du traitement en température, au travers des déplacements des pics (hkl). De plus, les trois figures fort différentes confirment que la nature du solide intervient.

figure (III-16) Ecart de position entre les pics de NiO dans NiR et CeNi5

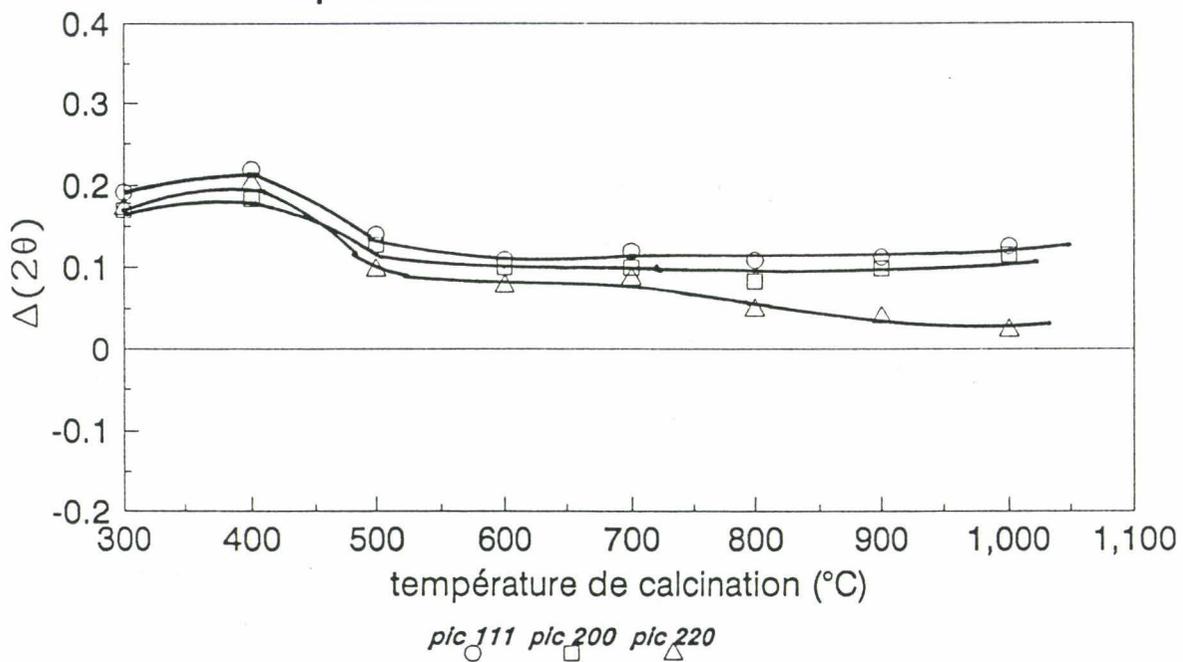


figure (III-17) Ecart de position entre les pics de NiO dans NiR et AlNi5

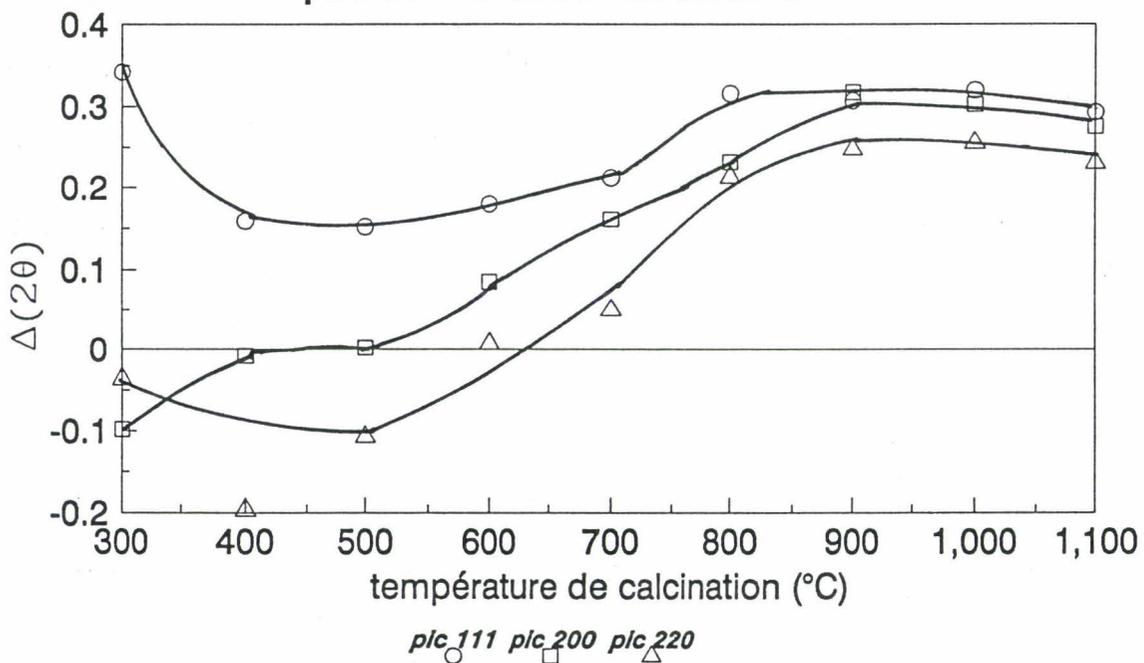
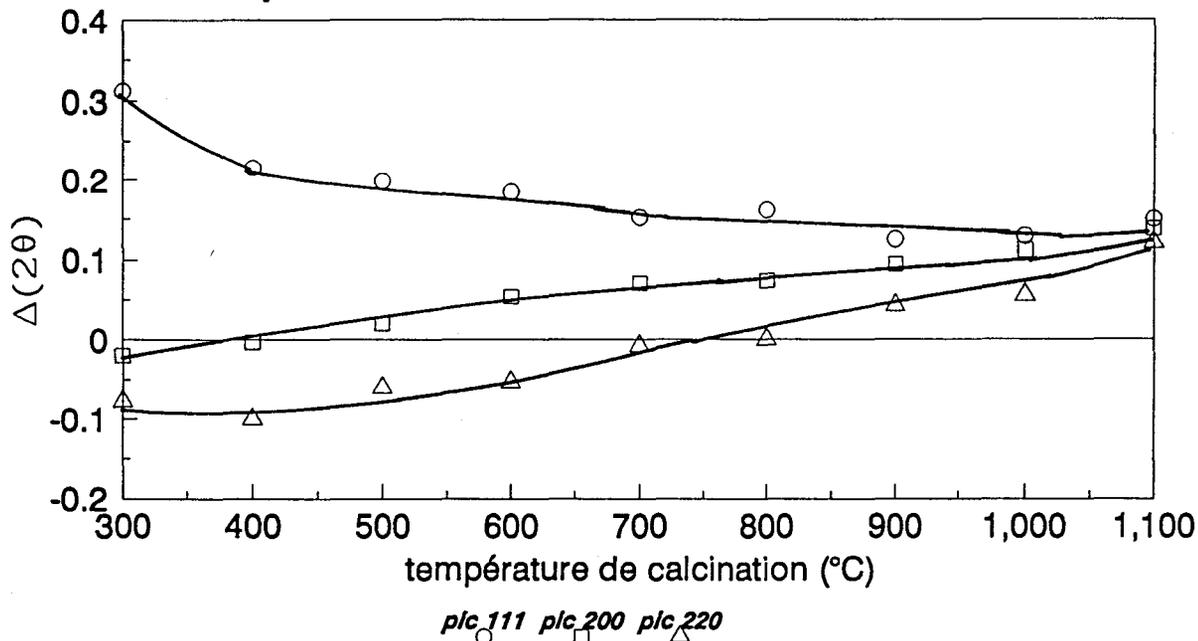


figure (III-18) Ecart de position entre les pics de NiO dans NiR et Ce_{0.5}Al_{0.5}Ni₅



2-3-3 Interprétation des courbes

A très haute température, 1000 ou 1100°C, zone où les raies sont fines dans les composés mixtes, on peut supposer que la phase NiO obtenue est stoechiométrique. Les positions entre les pics de NiO dans NiR et le composé envisagé doivent alors être identiques et les valeurs des écarts nulles pour chacun des pics de diffraction. Par suite, on choisit de prendre pour origine des écarts leurs valeurs respectives à 1000°C (CeNi₅) et 1100°C (AlNi₅ et Ce_{0.5}Al_{0.5}Ni₅). Dès lors, l'interprétation des courbes est plus aisée si l'on observe leur variation en fonction de la diminution de température.

a) AlNi₅

De 1100 à 900°C, les écarts identiques obtenus pour chaque pic sont assimilés à des valeurs nulles. De 800 à 400°C, les courbes décroissent ce qui signifie que les écarts deviennent négatifs; ils traduisent alors que les positions des pics de NiO dans AlNi₅ se situent à des valeurs de 2θ supérieures à celles trouvées dans NiR.

Le sens et les valeurs importantes des écarts enregistrés vont dans le sens d'une substitution de Ni^{2+} par Al^{3+} dans NiO. Le cation Al^{3+} est plus petit que le cation Ni^{2+} et le remplacement de l'un par l'autre vient diminuer la taille de la maille de type NiO. L'effet de la présence d'ions Al^{3+} est importante au minimum des courbes, soit vers 400°C. De 400 à 300°C, pour les pics 111 et 220 les écarts croissent. En raison de l'incertitude de position importante, il est difficile d'interpréter ce phénomène.

b) CeNi_5

En prenant l'origine des écarts à 1000°C, alors que pour les pics 111 et 200 l'écart reste constant et donc nul de 1000 à 600°C, il augmente très faiblement pour le troisième pic 220 et devient donc positif sur cette gamme de température. Les positions du pic 220 de NiO sont donc inférieures aux positions de cette même phase dans NiR. De 600 à 400°C, des variations identiques sont enregistrées pour chaque pic. Nous avons précédemment attribué la variation des courbes à l'insertion de cations Al^{3+} dans NiO, ici, le déplacement des pics de la phase de type NiO en sens opposé peut difficilement s'expliquer, la substitution de Ni^{2+} par un cation de taille plus importante étant peu réaliste. La faible fluctuation des courbes sur toute la gamme de température nous montre que de toute façon, l'évolution de la phase de type NiO est faible au cours de la calcination. La légère variation de 400 à 300°C reste dans le domaine d'incertitude sur la précision des pointés des pics.

c) $\text{Ce}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ni}_5$

La variation est continue et régulière pour les trois courbes de 1100 à 300°C. L'évolution du pic 111, semblable à celle visualisée dans CeNi_5 , est à ce stade sans explication. Les autres pics ont un comportement à relier à celui des pics dans AlNi_5 , où les variations de positions pourraient être attribuées à la substitution de Ni^{2+} par Al^{3+} .

2-4 Mise au point bibliographique sur les composés oxydes mixtes d'aluminium et de nickel

Différents auteurs ont étudié les composés oxydes mixtes d'aluminium et de nickel. S'ils sont d'accord avec la substitution d'ions Ni^{2+} par des ions Al^{3+} dans la phase de type NiO, comme nous l'avons constaté dans AlNi_5 et $\text{Ce}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ni}_5$, des doutes subsistent quant à la présence complémentaire d'une phase riche en aluminium.

D'après Puxley [5], partant de composés de type Feicknecht, la forme oxyde à basse

température se présente sous la forme d'une phase mixte métastable contenant les ions aluminium et nickel. Pour les coprécipités à relativement forte teneur en nickel, leur forme oxyde, composée d'une phase unique peut passer, selon l'augmentation de la teneur en aluminium d'une structure qu'il nomme "oxyde de nickel substitué" pour aller vers une structure de type aluminat de nickel très désordonnée. Des ions Al^{3+} viennent substituer par la création de vacances cationiques, tout d'abord des ions Ni^{2+} en sites octaédriques, puis ceux placés en sites tétraédriques, comme dans le cas d'une spinelle. Cette substitution progressive s'avère possible car NiO cristallise dans une symétrie octaédrique en réseau cubique faces centrées (fig III-19) et la structure aluminat de nickel est basée sur un réseau oxyde identique: la moitié des sites octaédriques et le huitième des sites tétraédriques sont occupés par des cations donnant lieu à huit groupements " NiAl_2O_4 " (fig III-20). La spinelle NiAl_2O_4 est largement inverse, c'est à dire que les ions Ni^{2+} occupent préférentiellement les sites octaédriques, contrairement aux spinelles "normales", type MgAl_2O_4 , où les cations divalents sont en sites tétraédriques.

D'autres auteurs, tel Doesburg[6], pense que dans ces solides, une phase riche en aluminium de type amorphe existe parallèlement à la phase NiO contenant des ions Al^{3+} . Des travaux de Rotgerink [4] se sont basés sur cette hypothèse pour l'interprétation de leurs résultats sur des solides à fortes teneurs en nickel ($\text{Ni}/\text{Al} = 3,6,9$). Deux situations sont possibles. Dans un premier cas, une diminution de la teneur en aluminium provoque uniquement un affaiblissement de la quantité d'aluminium dans la phase riche en aluminium, le ratio Ni/Al restant constant dans les cristallites de type NiO. Un deuxième cas où la diminution de la teneur en aluminium influe sur chacune des deux phases est envisageable, cette situation leur semblant la plus probable. Pour cet auteur, un troisième modèle supposerait l'existence supplémentaire de phases type $\text{Ni}(\text{OH})_2$ amorphe qui donnerait lieu lors de la calcination à la formation de NiO stoechiométrique. Cette dernière hypothèse peut être rejetée car l'évolution des courbes de pertes de masse ne concorde pas avec l'existence initiale de plusieurs phases à forte teneur en nickel. Leurs calcinations provoqueraient des transformations en phases de type oxyde de nickel, mais à des températures légèrement différentes, que les courbes n'indiquent pas.

Plus récemment, Clause et coll [2] ont publié des résultats où ils mettent en évidence dans ce type de composés, avec $2 \leq \text{Ni}/\text{Al} \leq 3$, deux ou plus exactement trois types de phases: une phase de type NiO contenant une phase alumine dopée au nickel, cette dernière étant obtenue par traitement chimique (dissolution dans une base forte) et tenue pour responsable des déviations observées dans les positions des raies de NiO par diffraction des rayons X, et un composé de type spinelle amorphe, qui constitue un support ou une décoration pour les particules de NiO et qui est à l'origine de leur haute stabilité thermique. La formation de "vraies" spinelles ayant des conséquences néfastes sur la taille des par -

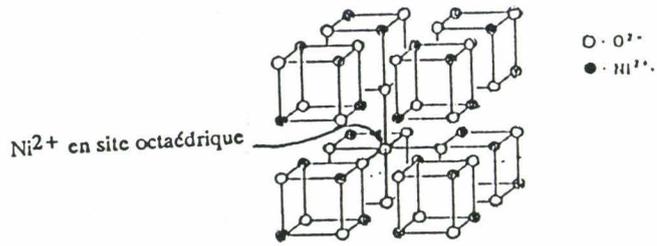
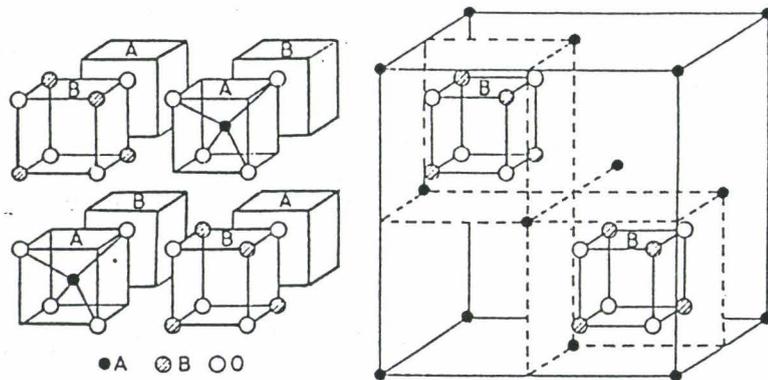


figure (III-19) Structure cristalline de NiO

figure (III-20) Structure cristalline de la spinelle AB_2O_4

ticules, la phase pourrait donc être une phase spinelle non stoechiométrique, pauvrement cristallisée.

Busca [7] affirme également que pour ses échantillons où Ni/Al=3 qui cristallisent en XRD en une phase homogène de type NiO, les ions Al^{3+} sont répartis en sites octaédriques et tétraédriques dans cette structure. Les différentes techniques d'analyse utilisées (spectroscopie infra-rouge, adsorption de CO) ne conduisent cependant pas à l'observation d'une phase de type "aluminat de nickel" séparée.

2-5 Tailles de particules de NiO à haute température

Dans nos composés à forte teneur en aluminium, il est difficile d'affirmer qu'il existe ou non une phase riche en aluminium aux côtés de la phase de type NiO. Selon Clause [2], cette phase amorphe en DRX a pour effet de stabiliser les tailles de particules de NiO, même à des températures très élevées.

Le cérium peut également conférer à certains solides des propriétés de résistance au frittage de particules. Dans les catalyseurs de post combustion 3 voies, cette propriété est largement connue et offre un grand intérêt: en effet, ces catalyseurs sont essentiellement constitués d'un substrat céramique, généralement revêtu d'alumine. Des métaux nobles tels que Pd, Pt, Rh sont dispersés sur ce support alumine qui assure une grande surface spécifique, cette dernière étant stabilisée par la cérine [8]. Duplan [9] rapporte que pour des catalyseurs de type Pd/Al₂O₃, le cérium a non seulement un effet promoteur sur la dispersion du palladium, mais stabilise également cette dispersion en évitant le frittage pendant les traitements haute température (1000°C) et de longue durée (10 heures) dans une atmosphère oxydante.

En toute rigueur, comme nous venons de le constater par l'étude précédente, le calcul de la taille des particules de NiO n'est valable qu'à très haute température, lorsque les pics de diffraction sont très fins, que la démixion des phases est probable, et que l'oxyde de nickel obtenu semble être stoechiométrique.

L'étude complémentaire de taille de particules a donc été effectuée pour les deux échantillons contenant de l'aluminium uniquement à des températures supérieures ou égales à 1000°C, et à des températures supérieures à 700°C pour le CeNi₃.

Les tailles de cristallites sont obtenues à partir de l'utilisation de la formule de Scherrer. La méthode est basée sur l'intégration des pics de diffraction, qui sont ici les pics 111, 200 et 220. Les valeurs moyennes calculées sont rassemblées dans le tableau (III-21).

La précision des mesures est estimée à 10 Å.

Tc(°C)	NiR	CeNi ₅	AlNi ₅	Ce _{0.5} Al _{0.5} Ni ₅
700	155	100	-	-
800	185	110	-	-
900	210	125	-	-
1000	225	150	90	100
1100	240	-	180	180
27(f)	270	160	210	190

tableau (III-21) Evolution de la taille des particules de NiO (en Å), dans les solides calcinés in situ, en fonction de la température de calcination (Tc)

Il faut rappeler que pour tous les solides envisagés, les vitesses de montée en températures et les conditions de traitement sont identiques; la comparaison des valeurs trouvées se justifie donc.

Dans les trois composés binaires ou ternaires, les tailles de particules de NiO sont inférieures à celles trouvées dans le solide NiR de référence. L'ajout de cérium ou d'aluminium a donc pour effet de freiner l'évolution du frittage de NiO.

Dans les composés contenant de l'aluminium, la cristallisation correcte de la phase NiAl₂O₄ a un rôle sur l'évolution de la taille des particules de NiO qui double de 1000 à 1100°C, alors que l'augmentation de cette taille est progressive dans NiR, tout comme dans CeNi₅.

L'évolution du profil de raies et de la taille des particules sembleraient donc aller dans le sens d'une formation d'aluminate de nickel à partir de NiO dans lequel l'aluminium serait inséré. Cependant, il n'a pas été noté de variation spectaculaire de paramètre de maille de NiO (reliée à la position des pics de diffraction) dans cette zone de températures.

La question sur l'origine de NiAl₂O₄ reste posée. Est-elle à relier ou pas à une inhomogénéité de phases à l'état oxyde?

III-1-A-3 CONCLUSIONS PRELIMIMAIRES

La confrontation des résultats d'analyse par thermogravimétrie et DRX des composés MeNi₅ confirme que la forte perte de masse entre 200 et 300°C est liée à la formation d'oxyde de nickel. Elle est compatible avec les hypothèses sur la nature des solides séchés formulées dans le chapitre II. CeNi_{0,5} est le seul cas où la formation de NiO a lieu après la forte perte de masse.

La phase de type NiO est la seule détectable à des températures inférieures à 1000°C pour AlNi_5 ; au delà, la phase spinelle NiAl_2O_4 apparaît.

Dans CeNi_5 , il y a juxtaposition des phases de type NiO et CeO_2 .

Dans le composé ternaire sont présentes les phases de type NiO et CeO_2 jusqu'à 900°C, après quoi, la phase spinelle NiAl_2O_4 apparaît également. Pourtant $\text{Ce}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ni}_5$ n'est pas un simple mélange des solides CeNi_5 et AlNi_5 . L'évolution de la phase cérique y est différente de ce à quoi on assiste dans CeR et CeNi_5 , et les largeurs de raies particulièrement importantes témoignent d'un état de cristallisation moindre.

De manière à s'affranchir des fluctuations inévitables à l'utilisation de la chambre de diffraction haute température, l'évolution de l'oxyde de nickel dans les composés mixtes a été comparée à celle de ce même oxyde dans NiR. Il s'ensuit que, de ce point de vue, une différence de comportement est notable entre CeNi_5 , AlNi_5 et $\text{Ce}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ni}_5$.

- CeNi_5 diffère assez peu de NiR.

- L'écart important par rapport à NiO stoechiométrique qui existe pour AlNi_5 , ainsi que l'affinement des raies qui se produit lorsqu'apparaît NiAl_2O_4 , laisse entrevoir l'existence d'une solution solide avec incorporation d'ions Al^{3+} dans le réseau de NiO, dans un domaine de température important.

Se pose alors la question de savoir où se trouve l'aluminium à des températures inférieures à 1000°C.

- Existe-t-il une phase oxyde d'aluminium libre et amorphe?

- La totalité de l'aluminium est-elle insérée dans NiO?

- La phase spinelle stoechiométrique est-elle déjà présente sous forme amorphe ou existe-t-il une phase particulièrement mal ordonnée, précurseur de NiAl_2O_4 dans ce domaine de températures?

Afin d'élucider un certain nombre de ces questions, des analyses plus focalisées sur une caractérisation des solides à basse température (entre 300 et 500°C) vont venir compléter cette étude.

III-I-B ETUDE TEXTURALE ET STRUCTURALE APPROFONDIE DES SOLIDES CALCINES

L'étude XRD est reprise de façon approfondie pour les solides calcinés à 300 et 500°C. Cette partie concerne également la mesure des aires spécifiques des échantillons à ces deux températures, et à éventuellement 400°C, ainsi que l'évaluation des tailles de particules déduites de l'XRD.

Les solides sont calcinés en réacteur classique pendant quatre heures sous air, la vitesse de montée en température étant de 100°C/h, et le débit de gaz de 5l/h.

III-I-B-1 ETUDE STRUCTURALE

Le diffractomètre est utilisé en configuration dite "normale", par opposition à l'utilisation précédente de la chambre de traitement.

1-1 Examen des raies de l'oxyde de nickel dans les composés calcinés à 300°C

L'observation précise des pics de NiO fait suite aux résultats tirés du suivi de la calcination "in situ" par diffraction des RX, montrant l'évolution de la phase NiO dans les composés MeNi₅, et à l'hypothèse d'insertion d'ions Al³⁺ dans les solides à base de nickel et d'aluminium.

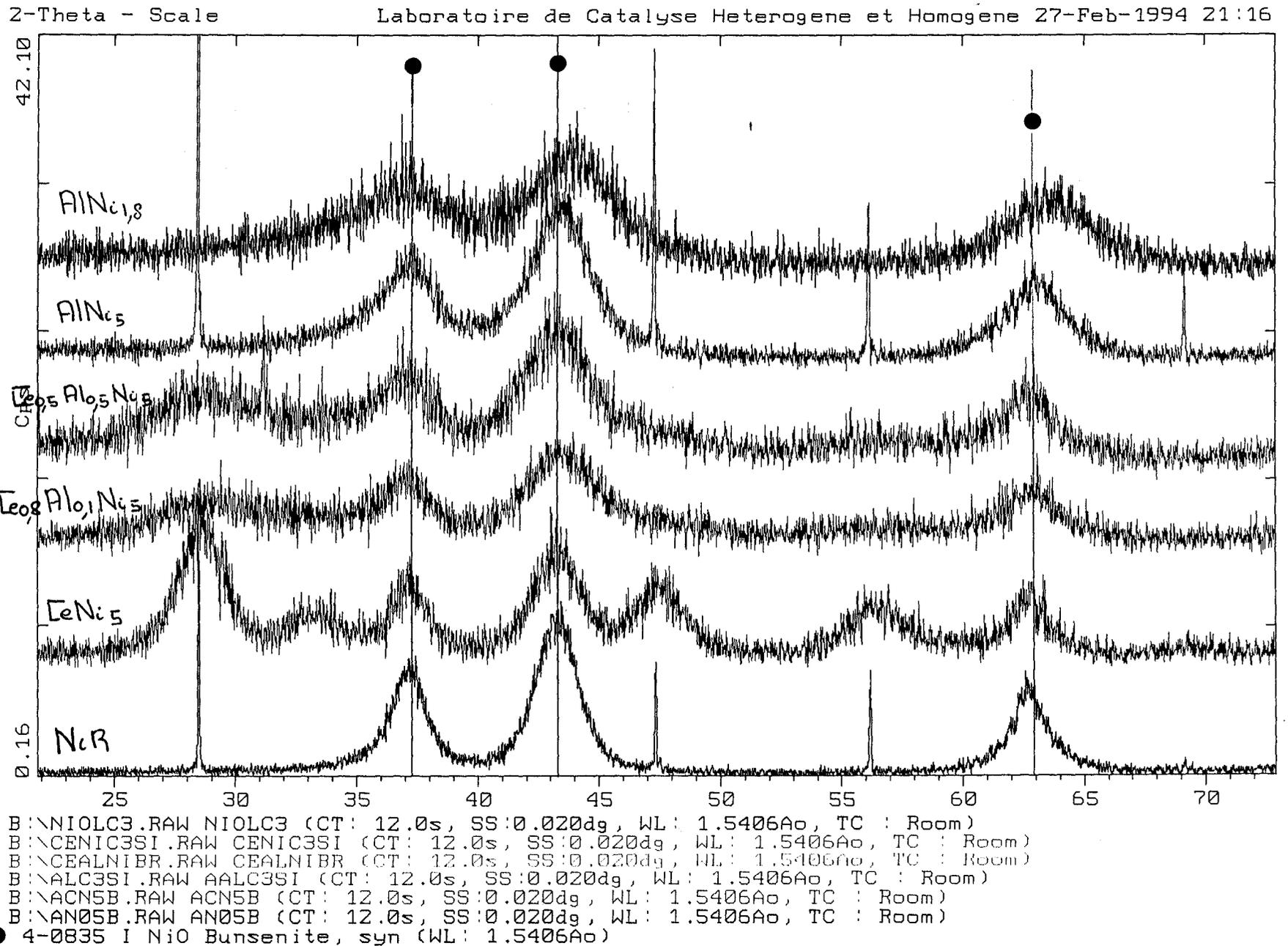
Une caractéristique commune à tous les composés étudiés dans ce paragraphe est la présence de NiO pour la température de calcination 300°C; les solides exclus de cette étude seront donc CeO₂ et CeNi_{0,5} pour lequel la température de 300°C est insuffisante pour voir l'apparition de NiO.

1-1-1 Caractéristiques des raies

La figure (III-22) regroupe les spectres de diffraction des composés; les pics très fins qui apparaissent pour quelques solides correspondent aux raies de diffraction d'un étalon interne mélangé à l'échantillon. L'utilité de cet étalon sera explicitée plus loin.

L'étude est basée sur l'examen des trois premières raies de NiO, 111, 200, et 220, dont les valeurs données dans le fichier JCPDS sont repérées par des traits verticaux. Les carac

figure (III-22) Spectres de diffraction des solides calcinés à 300°C



téristiques des raies de NiO sont diverses selon la nature du composé. Mise à part la contribution de $K\alpha_2$ qui a été soustraite afin d'être cohérent avec les valeurs des tables, les spectres n'ont pas été traités. Ils sont également tous pris dans les mêmes conditions soit avec un pas de 0.02° en 2θ et un temps d'intégration de 12 secondes. Le relevé du spectre entier nécessite une dizaine d'heures, ceci afin d'obtenir une précision correcte sur la détermination de positions de pics.

Une première approche permet de constater que, d'une part le bruit de fond, et d'autre part la largeur des raies varient selon l'échantillon. Le spectre où le rapport signal/bruit est le plus important est bien sûr celui de la phase pure NiO; c'est également dans ce spectre que les raies sont les plus fines. Le quotient signal/bruit décroît ensuite dans l'ordre suivant:



L'intensité du bruit de fond est en rapport avec une moins bonne cristallisation. De ce point de vue, il semblerait donc que la teneur en aluminium dans AlNi_5 perturbe modérément la phase NiO; en teneur équivalente, la présence de cérium augmente légèrement le bruit de fond observé. L'ajout même d'une très faible quantité d'aluminium dans $\text{Ce}_{0.8}\text{Al}_{0.1}\text{Ni}_5$ joue davantage sur la diminution du rapport signal/bruit et cet effet se poursuit avec l'augmentation de la teneur en aluminium. Le spectre présentant le bruit de fond le plus important est celui de $\text{AlNi}_{1.8}$ où c'est la quantité d'aluminium très importante qui est néfaste à une bonne cristallisation.

D'un point de vue largeurs de raies, celles-ci sont très voisines dans NiO et CeNi_5 , pour les autres solides, la largeur à mi-hauteur va croissant avec la quantité d'aluminium. Cette caractéristique dépend de bons nombres de paramètres, dont bien sûr la taille des cristallites, mais aussi l'état de cristallisation du composé.

L'évolution du bruit de fond suit donc celle de la largeur des raies, sauf pour AlNi_5 qui possède à la fois des raies larges et un bruit de fond relativement faible. Quand au cérium, il provoque une plus forte augmentation du bruit de fond, mais n'a pas d'influence sur la largeur de raies.

1-1-2 Positions des raies

En examinant les spectres attentivement, il est facile de s'apercevoir que les pics de NiO se trouvent généralement déplacés par rapport aux positions référencées dans le fichier JCPDS. Afin de mesurer le plus précisément possible le déplacement des raies, un

étalon interne approprié, c'est à dire, dont les raies de diffraction ne se confondent pas avec celles de l'échantillon, est mélangé au solide en proportions telles que les intensités relatives des deux spectres soient comparables. Les positions des pics très fins relatifs à l'étalon interne sont pointées sans erreur possible, les écarts éventuels par rapport au fichier sont relevés et permettent d'apporter des corrections pour l'ensemble des raies du spectre si besoin est. L'étalon interne choisi pour NiR ou AlNi₅ est le silicium (JCPDS 27-1402); pour les autres solides, il s'agit du bromure d'ammonium NH₄Br (JCPDS 36-1469).

Dans le cas de la diffraction des RX effectuée sur des échantillons calcinés en réacteur classique, la lecture des positions des pics et la comparaison par rapport au fichier ont une réelle signification, d'autant plus que si de faibles corrections sont nécessaires, elles peuvent être apportées par l'intermédiaire de l'utilisation d'un étalon interne.

Toutefois, les spectres des échantillons calcinés à 300°C sont mal résolus malgré les temps d'intégration utilisés. La largeur de raies et l'importance du bruit de fond rendent parfois difficile le pointage des pics. Les écarts des pointés de pics de NiO par rapport aux valeurs données dans le fichier JCPDS sont regroupés dans le tableau (III-23). Ces valeurs de déplacement sont des moyennes effectuées à partir de plusieurs spectres d'un même échantillon. L'estimation de l'erreur est de $0.08^\circ \Delta(2\theta)$, elle englobe à la fois les erreurs systématiques et aléatoires, c'est à dire, celles pouvant être faite sur un pointé et l'écart à la moyenne pour tous les pointés d'un même pic.

solides	pic 111	pic 200	pic 220
NiR	-0.12	-0.01	-0.19
CeNi ₅	-0.15	-0.01	-0.36
Ce _{0.8} Al _{0.1} Ni ₅	-0.13	0.06	-0.06
Ce _{0.5} Al _{0.5} Ni ₅	-0.20	0.14	-0.10
AlNi ₅	-0.12	0.24	0.10
AlNi _{1.8}	-0.10	0.60	1.00

tableau (III-23) Ecart aux positions (en 2θ) du fichier JCPDS des pics de NiO dans les solides calcinés à 300°C

La figure (III-24) propose pour ces pics de NiO une représentation schématique des positions dans les solides (en traits pleins) par rapport aux positions données dans le fichier JCPDS (repérées par des flèches). L'écart entre traits pleins et pointillés permet de jauger non seulement la valeur du déplacement mais aussi de visualiser son sens.

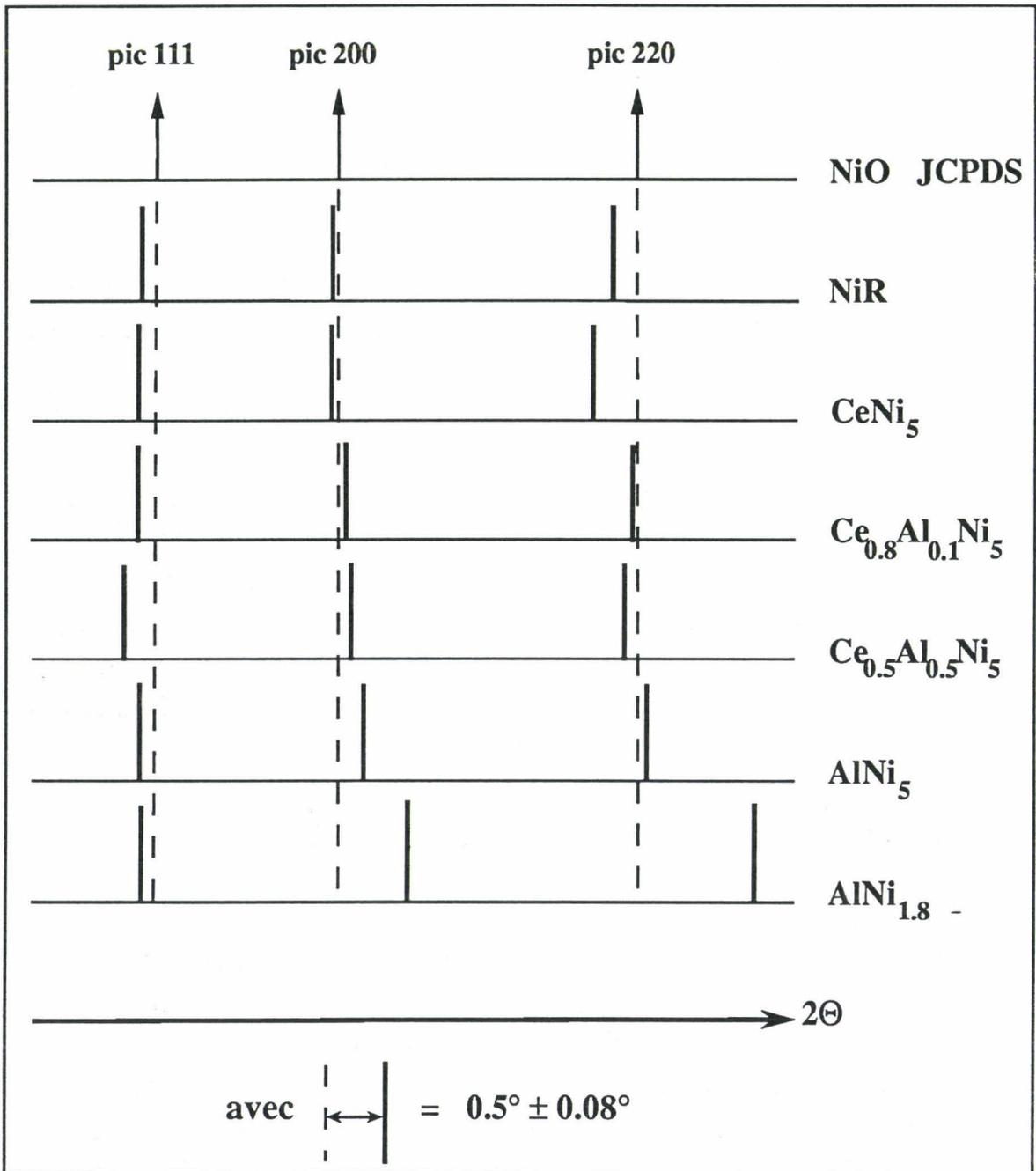


figure (III-24) Représentation schématique des positions des pics de la phase NiO dans les solides calcinés à 300°C

Les pics de diffraction de la phase NiO ne sortent aux positions référencées dans le fichier dans aucun des composés mixtes. De façon surprenante, ces pics se trouvent également déplacés dans le solide NiR.

En effet, pour NiR, même si le pic 200 a une position pratiquement inchangée, pour les deux autres raies pointées, 111 et 220 le déplacement a lieu dans le même sens, vers les plus petits 2θ , donc dans le sens d'une augmentation de la maille cristalline. Apparemment, il n'existe pas de relation simple entre les valeurs de déplacement et les positions des pics.

Pour CeNi₅, les mêmes pics 111 et 220 sont également déplacés vers les petits 2θ , de manière plus importante que dans NiR, la raie 200 gardant toujours une position inchangée.

De manière globale, quel que soit le solide examiné, le pic 111 est décalé vers les plus petits 2θ , la valeur du déplacement (autour de -0.12°) reste pratiquement identique pour tous les composés, sauf pour Ce_{0.5}Al_{0.5}Ni₅ où la valeur est plus élevée (-0.20°).

En fait, pour les solides autres que NiR et CeNi₅, l'influence de l'ajout d'aluminium se fait sentir sur le déplacement des autres raies. En effet, la raie 200 est toujours déplacée vers les plus grands 2θ , donc dans le sens d'une maille cristalline plus petite, et le déplacement va croissant avec l'augmentation de la teneur en aluminium. Aux erreurs d'incertitudes près, il semble également que la raie 220 se déplace des plus petits aux plus grands 2θ , avec l'augmentation de la teneur en aluminium.

1-2 Interprétation des déplacements des pics de NiO

Les positions des raies de NiO dans NiR calciné à 300°C ne se trouvent pas en accord complet avec les valeurs référencées dans le fichier JCPDS. La calcination à 300°C semble donc insuffisante pour obtenir un oxyde de nickel stoechiométrique. Cette observation recoupe les résultats de la thermogravimétrie: en effet, la perte de masse après 300°C est encore relativement importante et c'est après 430°C qu'on observe un affaiblissement de la perte de masse. Des analyses CNRS en oxygène ont confirmé la présence d'un oxyde de nickel surstoechiométrique, dont la teneur nominale en oxygène a été déterminée comme égale à 1.14 au lieu de 1 attendu.

Dans CeNi₅, les déplacements accentués sur les deux mêmes raies prouvent l'impact du cérium sur le réseau de NiO.

Les deux composés binaires oxydes d'aluminium et de nickel ont le même comportement, différent de celui de NiO, que seule la présence d'aluminium peut expliquer: l'insertion d'ions Al^{3+} dans le réseau de l'oxyde de nickel est compatible avec les déplacements observés des pics 200 et 220, allant dans le sens d'une maille cristalline plus petite. De plus, le fait que ces déplacements croissent avec l'augmentation de la teneur en aluminium est un argument en faveur de l'existence d'une solution solide formée par incorporation d'aluminium dans NiO.

Contrairement aux travaux publiés [2], où les auteurs ont pu calculer les nouveaux paramètres de maille, qui reste cubique, de leurs oxydes mixtes, et ont trouvé des valeurs inférieures à celles de NiO, il est impossible dans notre cas d'avoir accès à une valeur de paramètre puisque les déplacements du pic 111 et ceux des pics 200 et 220 ont lieu en sens opposé. Ceci signifie que la présence d'ions Al^{3+} a pour effet supplémentaire de distordre légèrement la maille. Cette supposition est à rapprocher des résultats de Puxley [4] qui préconise un rangement aléatoire des ions aluminium et par conséquent une déformation de la maille.

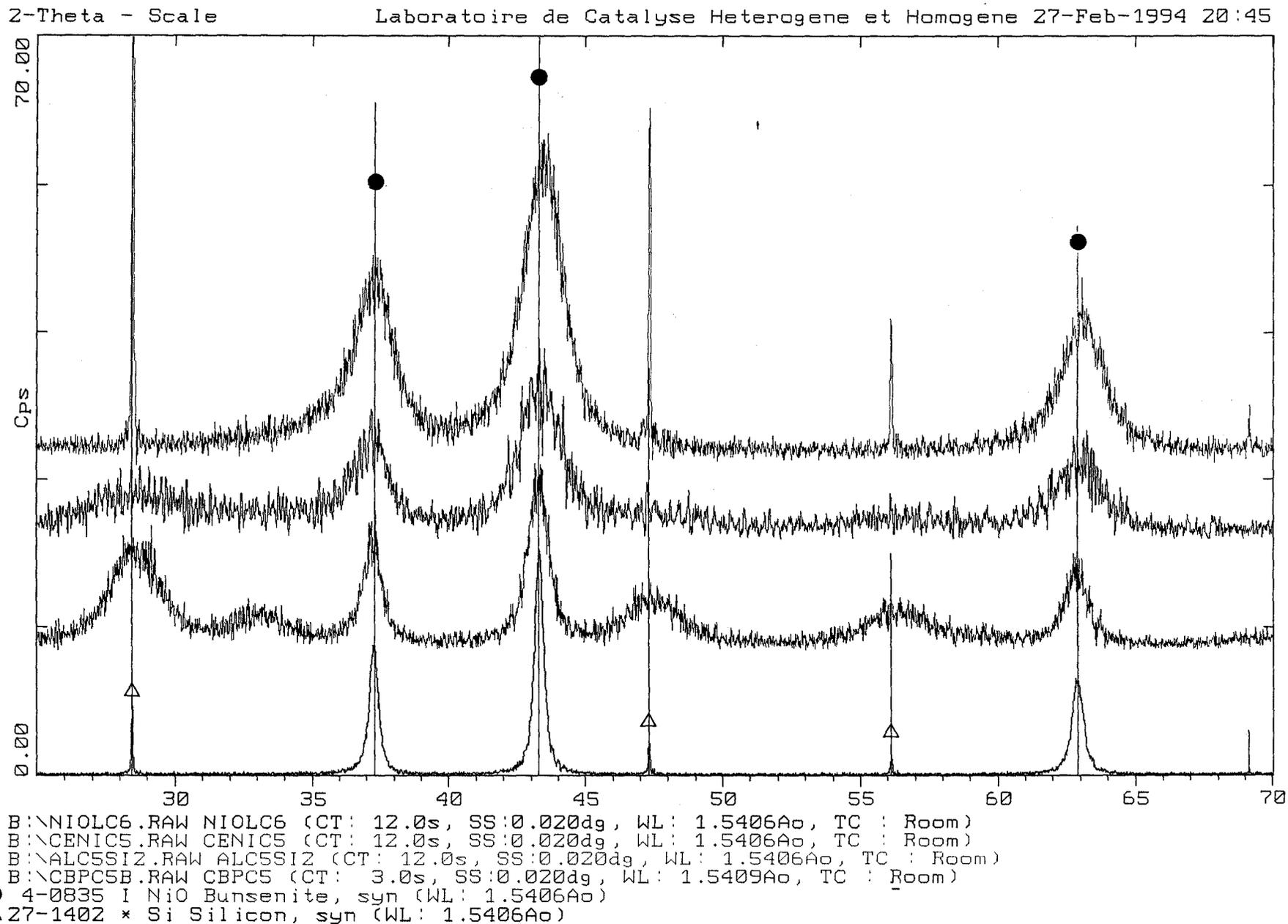
Dans le composé ternaire $Ce_{0.5}Al_{0.5}Ni_5$, la représentation schématique montre très bien que les valeurs des déplacements des pics de type NiO, 200 et 220 sont intermédiaires entre celles calculées dans les deux solides $CeNi_5$ et $AlNi_5$; dans le domaine d'incertitude envisagé (0.08°), cette remarque s'applique également au pic 111. Il est donc pensable que la phase de type NiO présente dans ce solide ternaire tiennent à la fois des deux différentes phases de type NiO trouvées dans les deux composés binaires, et donc que de l'aluminium soit également inséré dans NiO, l'effet de cette insertion étant en rapport avec la quantité moindre d'aluminium.

1-3 Examen des raies de l'oxyde de nickel dans les composés calcinés à 500°C

Afin de pouvoir rapprocher ces résultats de ceux fournis lors de la calcination "in situ" suivie par DRX, l'observation pour les trois solides où $Ni/Me = 5$ ($Me = Ce, Al$) et pour NiO s'est étendue à la température de calcination 500°C.

La figure (III-25) regroupe les spectres des trois composés et celui de NiR. Par rapport à la température de 300°C, la cristallisation s'est beaucoup améliorée pour NiR, elle est moins marquée pour les composés mixtes, spécialement pour ceux contenant de l'aluminium.

figure (III-25) Spectres de diffraction des solides calcinés à 500°C



Un tableau regroupant les écarts en $\Delta(2\theta)$ pour NiO dans les composés et NiR par rapport aux positions référencées dans le fichier JCPDS et une représentation schématique semblable à celle utilisée auparavant, apparaissent en figure (III-26) et (III-27) respectivement. L'incertitude de lecture sur la position des pics est maintenant estimée à $0.04^\circ \Delta(2\theta)$.

solides	pic 111	pic 200	pic 220
NiR	-0.01	0.01	-0.03
CeNi ₅	-0.05	0.01	-0.09
Ce _{0.5} Al _{0.5} Ni ₅	-0.02	0.05	0.12
AlNi ₅	0.08	0.18	0.27
AlNi ₅ (Tc=800°C)	0	0.10	0.12

tableau (III-26) Ecart aux positions (en 2θ) du fichier JCPDS des pics de NiO dans les solides calcinés à 500°C et AlNi₅ calciné à 800°C.

Cette fois-ci, les raies de NiR occupent des positions semblables à celles données dans le fichier. Dans CeNi₅, les pics 111 et 220 ne restent que légèrement décalés vers les petits 2θ . Pour AlNi₅, le déplacement de la raie 220 s'est intensifié, et surtout tous les écarts aux positions du fichier sont maintenant dans le même sens, vers les grands 2θ , bien que le pic 111 continue à présenter une légère asymétrie. Les écarts sont de plus croissants avec les valeurs de 2θ . Comme nous l'avons déjà remarqué lors de la calcination à 300°C, les valeurs de déplacements des pics dans Ce_{0.5}Al_{0.5}Ni₅ sont intermédiaires entre celles relevées pour AlNi₅ et CeNi₅, la phase de type NiO doit donc toujours tenir de chacune des phases présentes dans les composés mixtes.

Pour AlNi₅, un nouvel essai de calcul de paramètre de maille par affinement a été entrepris; les résultats se sont avérés négatifs. Selon l'hypothèse déjà invoquée lors de la calcination à 300°C, nous supposons donc que la substitution de Ni²⁺ par Al³⁺ provoque d'une part bien sûr une contraction de la maille de NiO responsable des déplacements des pics, mais également une distorsion, qui explique que nous ne puissions parvenir à un calcul correct de paramètre.

Pour cet échantillon, l'étude a encore été prolongée à la température de calcination 800°C, les écarts enregistrés toujours dans le sens des grands 2θ sont alors très faibles et inférieurs à ceux trouvés à 500°C (tableau III- 26).

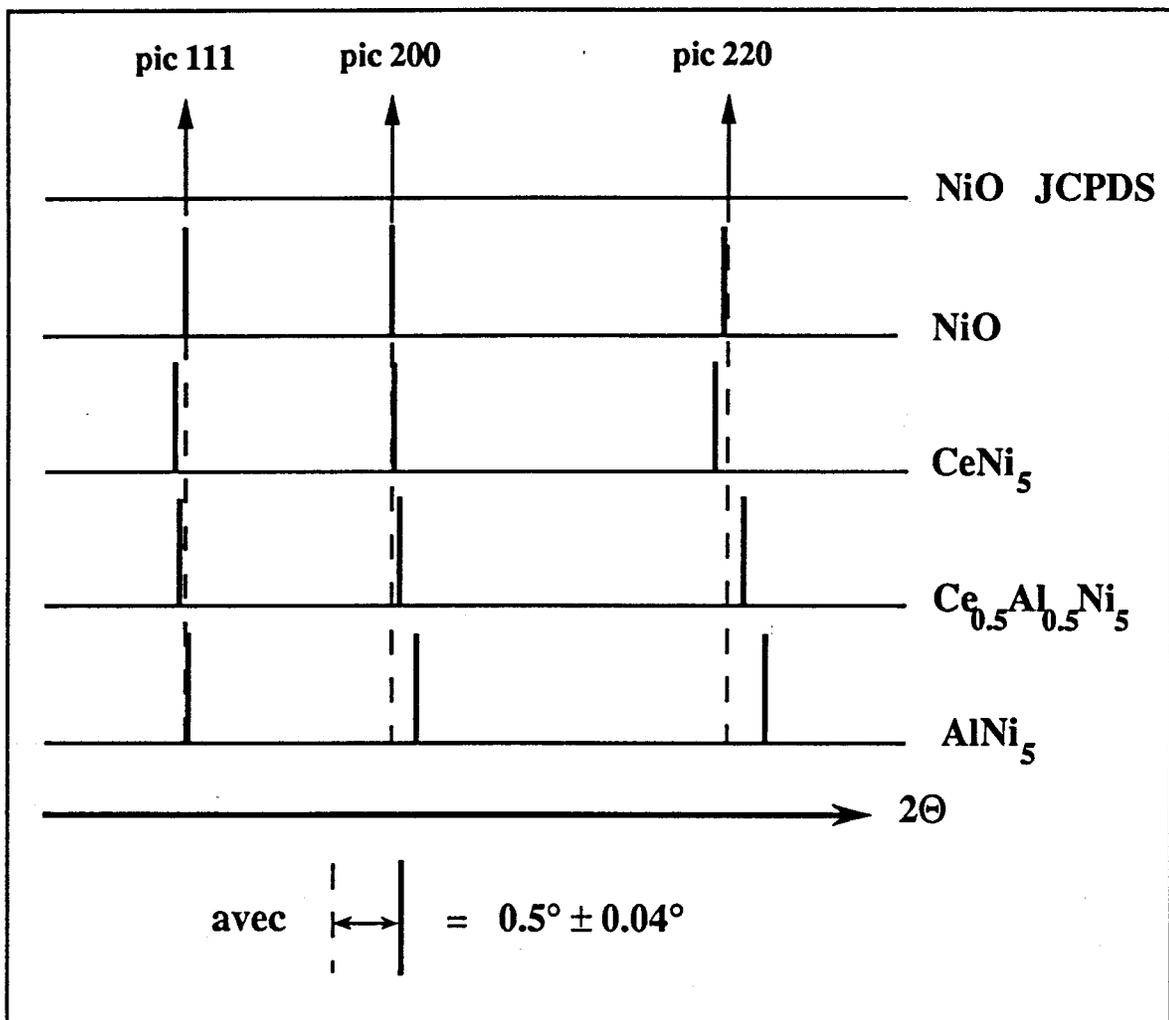
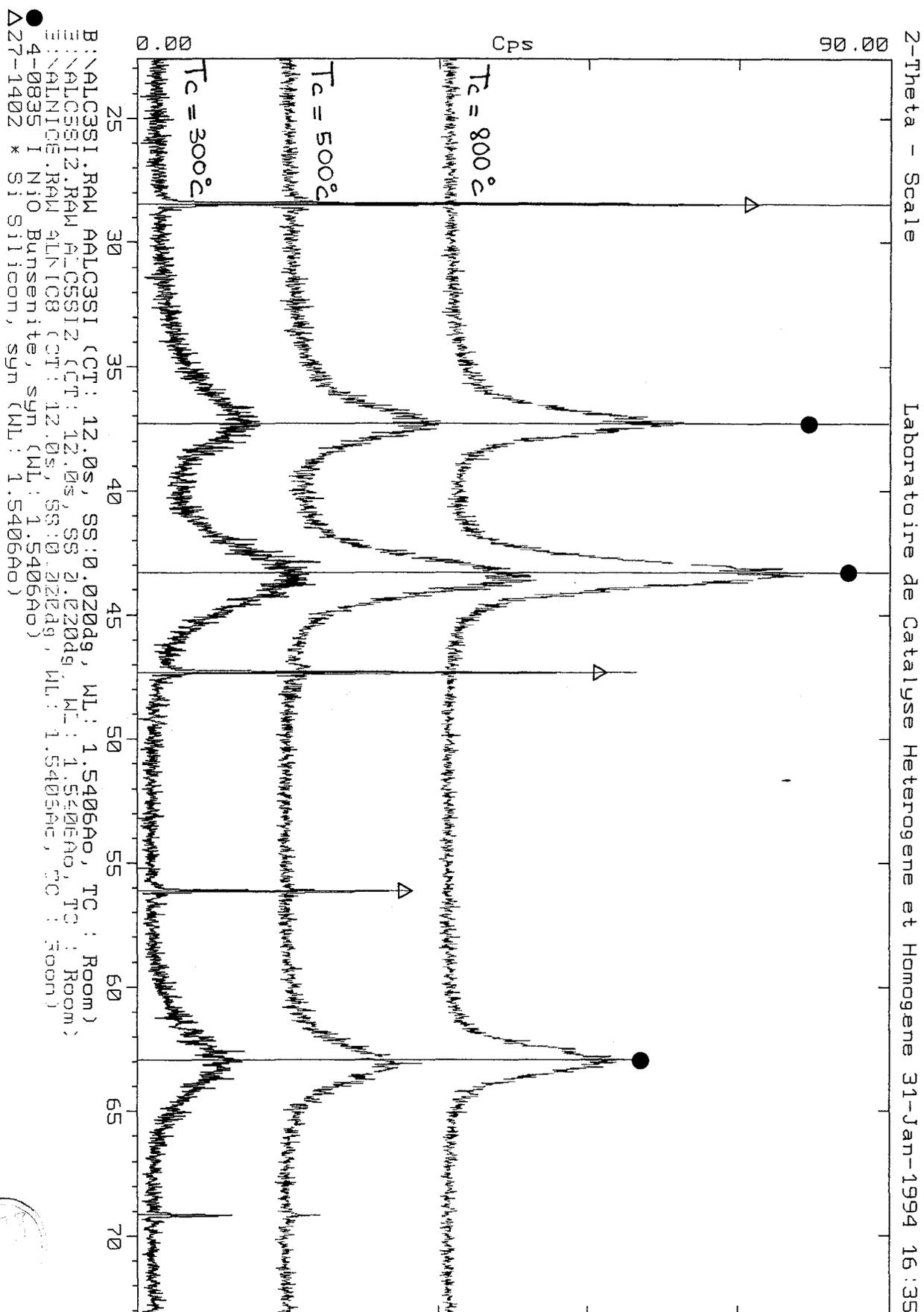


figure (III-27) Représentation schématique des positions des pics de la phase NiO dans les solides calcinés à 500°C

La figure (III-28) reprend les diagrammes des solides AlNi₅ calcinés à 300, 500 et 800°C. Même dans ce cas où la cristallisation s'améliore, le calcul de paramètre n'a pas donné de valeur correcte; il semblerait d'ailleurs que la légère assymétrie du pic 111 soit toujours observable. A des températures aussi élevées, on peut donc penser que bien que la substitution soit plus faible (puisqu'elle entraîne des valeurs de déplacements très inférieures), elle provoque toujours une distorsion de la maille.

figure (III-28) Spectres de diffraction de AlNi₃ calciné à 300, 500 et 800°C

1-4 Examen des raies de l'oxyde de cérium

Lors de l'étude des composés à l'état séché, nous avons abordé brièvement la position des raies de cérine dans les échantillons. En effet, l'hydroxyde de cérium se transforme pendant le séchage en étuve en oxyde de cérium. Le solide pur possédait à l'état séché des raies concordant parfaitement avec les positions du fichier JCPDS. Par contre, pour les composés ternaires, les pics de la phase de type cérine, et en particulier la raie 111, présentaient une largeur à mi-hauteur importante, et se trouvaient également décalés par rapport aux positions attendues.

1-4-1 Caractéristiques des raies

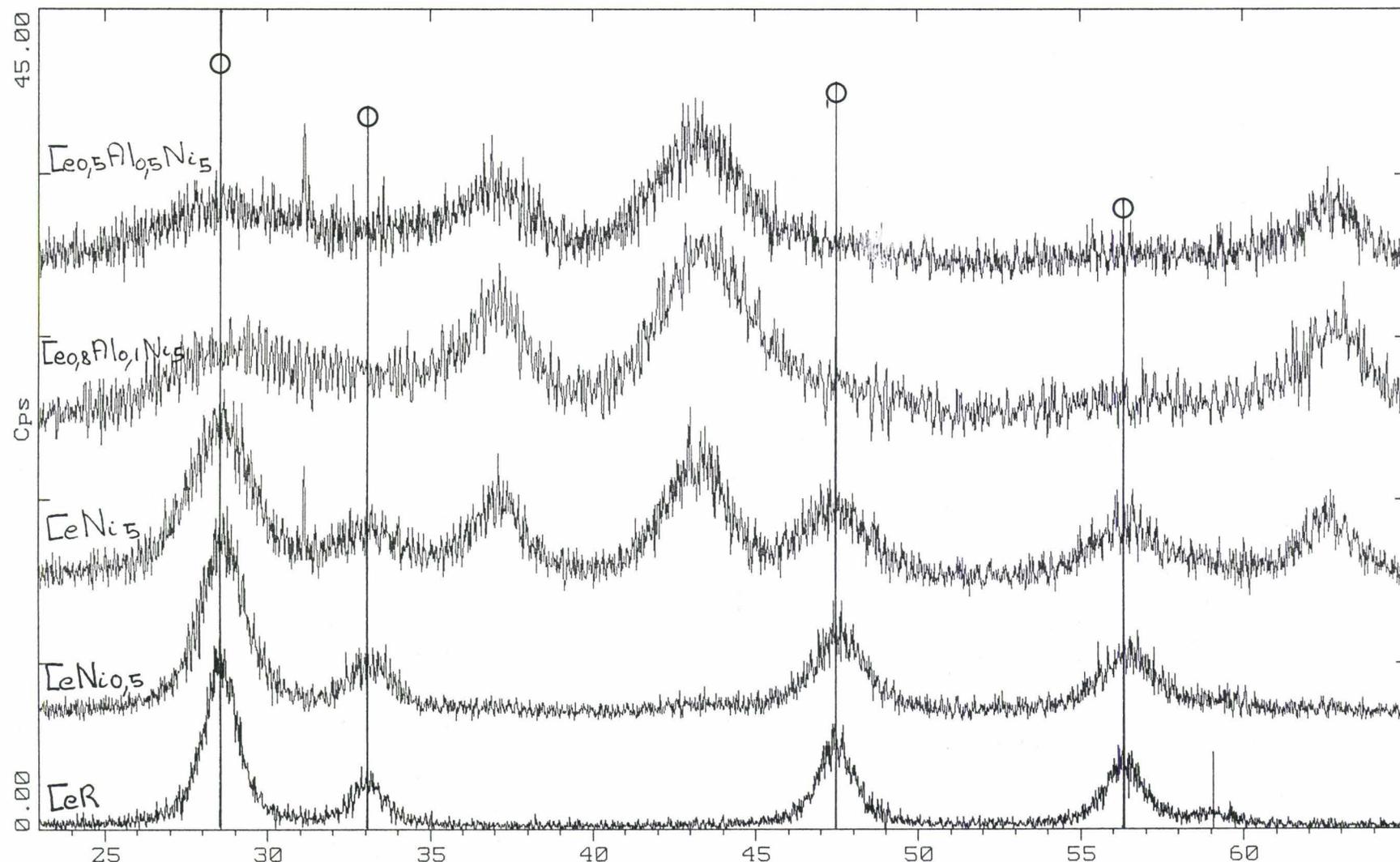
La figure (III-29) s'intéresse à tous les solides calcinés à 300°C, contenant une phase cérine. Pour tous les composés la phase cérine reste relativement mal cristallisée. Dans les composés ternaires, seule la raie 111 peut être véritablement prise en compte, en raison de l'inexistence ou de la très mauvaise résolution des pics sortant aux plus hautes valeurs de 2θ .

Bien que $\text{Ce}_{0.8}\text{Al}_{0.1}\text{Ni}_5$ ait une composition massique proche de celle de CeNi_5 , les allures des raies de l'oxyde de cérium de cet échantillon sont similaires à celles de $\text{Ce}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ni}_5$. Une très faible quantité d'aluminium semble donc en mesure de freiner la cristallisation de CeO_2 . Dans $\text{CeNi}_{0.5}$, tous les pics de diffraction présents peuvent être interprétés en première approche par la phase cérine. Parmi tous les composés mixtes, c'est dans cet échantillon que cette phase est la mieux cristallisée et aucune raie de diffraction de NiO n'est visible.

Dans nos spectres, le bruit de fond va croissant tout d'abord avec la quantité de nickel et ensuite avec l'ajout d'aluminium, même si les deux composés ternaires présentent peu de différences. Il en va de même pour la variation de la largeur de raies. Ces deux caractéristiques, bruit de fond et largeur de raie augmentent suivant l'ordre:



figure (III-29) Spectres de diffraction des solides calcinés à 300°C



B:\CEOZSI.RAW CEOZSI (CT: 12.0s, SS:0.020dg, WL: 1.5406Ao, TC : Room)
 B:\CEALNIBR.RAW CEALNIBR (CT: 12.0s, SS:0.020dg, WL: 1.5406Ao, TC : Room)
 B:\CENIBR.RAW CENIBR (CT: 12.0s, SS:0.020dg, WL: 1.5406Ao, TC : Room)
 B:\CEB052.RAW CEB052 (CT: 12.0s, SS:0.020dg, WL: 1.5406Ao, TC : Room)
 B:\ACN5B.RAW ACN5B (CT: 12.0s, SS:0.020dg, WL: 1.5406Ao, TC : Room)
 ○34-0394 * CeO2 Cerianite-(Ce), syn (WL: 1.5406Ao)

1-4-2 Positions des raies

L'échantillon CeR est correctement placé par rapport aux valeurs référencées dans le fichier JCPDS pour l'oxyde de cérium. La position de la raie 111 de la phase de type cérine dans les composés ternaire semble toujours décalée. Pour $CeNi_{0,5}$, seuls des écarts faibles vers les grands 2θ sont notables: les écarts relevés (à 0.06° près) sont les suivants:

	pic 111	pic 200	pic 220	pic 311
$\Delta(2\theta)$	0.05	0.07	0.15	0.20

$CeNi_5$ est le composé où ce phénomène est le moins important.

1-4-3 Interprétation

Les déplacements qui vont dans le sens d'une diminution du paramètre de maille de la cérine, ainsi que l'élargissement des raies correspondantes, observé plus haut, pourraient s'expliquer par la formation d'une solution solide. Celle ci serait alors constituée par une matrice cérine dans laquelle une partie des ions cérium ont été remplacés par des cations de rayons ioniques inférieurs, Ni^{2+} et même Al^{3+} dans le cas des composés ternaires.

III-I-B-2 ETUDE TEXTURALE

2-1 Les aires spécifiques

Le tableau (III-30) regroupe les résultats portant sur les échantillons $CeNi_5$, $AlNi_5$, et $Ce_{0,5}Al_{0,5}Ni_5$. Les 3 températures de calcination étudiées sont 300, 400, et $500^\circ C$.

solides	Tc($^\circ C$)	A.S (m^2/g)
$CeNi_5$	300	190
	400	154
	500	85
$AlNi_5$	300	229
	400	180
	500	127
$Ce_{0,5}Al_{0,5}Ni_5$	300	170
	400	130
	500	109

tableau (III-30) Variations de l'aire spécifique (A.S) en fonction de la température de calcination (Tc)

Pour les trois solides, l'incidence de la calcination est la même: l'aire spécifique diminue toujours lorsque la température augmente. Une chute importante de cette aire est observable pour CeNi_5 lors du passage de 400 à 500°C. En accord avec les résultats issus de la diffraction de RX où les pics de diffraction de NiO évoluaient plus faiblement que dans CeNi_5 , les échantillons contenant de l'aluminium offrent une plus faible variation de l'aire spécifique; ils conduisent donc à une plus grande division des particules. Quelle que soit la température, AlNi_5 possède la plus grande aire spécifique.

Les valeurs maximales sont obtenues à 300°C; cette température est à relier sur les courbes de thermogravimétrie à la fin de la zone de forte perte de masse, où la transformation en oxyde de nickel est terminée ou largement amorcée.

Les aires spécifiques des autres solides à base de nickel ont été uniquement mesurées à la température de 300°C, le tableau (III-31) regroupe l'ensemble de ces résultats ainsi que ceux se rapportant aux produits de références CeR et NiR.

solides	NiR	CeR	$\text{CeNi}_{0.5}$	$\text{AlNi}_{1.8}$	$\text{Ce}_{0.8}\text{Al}_{0.1}\text{Ni}_5$
A.S (m^2/g)	68	135	140	236	202

tableau (III-31) Aires spécifiques (A.S) des solides calcinés à 300°C

Les aires des composés mixtes sont toutes supérieures à celles des solides purs. Toutefois, pour $\text{CeNi}_{0.5}$, la valeur est très voisine de celle de la cérine. La valeur de l'aire de $\text{Ce}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ni}_5$ semble anormalement basse: en effet, par rapport au CeNi_5 les autres solides voient tous leur aire croître avec l'augmentation de la teneur en aluminium.

2-2 Tailles de particules

Par l'utilisation de la méthode Scherrer, les largeurs de raies de diffraction donnent accès aux tailles de particules. Les raies de type CeO_2 prises en compte sont les mieux définies, soient les raies 111, 220, et 311. Pour NiO, les calculs sont toujours effectués à partir des trois premiers pics, soient 111, 200, 220. Comme nous le savons, un désordre cristallographique peut entraîner une augmentation de la largeur de raies. Les valeurs sont à prendre avec quelques réserves, et seule leur comparaison offre un réel intérêt.

Les tableaux (III-32) et (III-33) concernent respectivement les solides calcinés à 300 et 500°C.

solides	particules de NiO	particules de CeO ₂
NiR	50	-
CeR	-	60
CeNi _{0,5}	-	45
CeNi ₅	50	35
Ce _{0,8} Al _{0,1} Ni ₅	35	20
Ce _{0,5} Al _{0,5} Ni ₅	35	20
AlNi ₅	30	-
AlNi _{1,8}	20	-

tableau (III-32) Tailles des particules (en Å) évaluées par DRX dans les solides calcinés à 300°C.

solides	particules de NiO	particules de CeO ₂
NiR	150	-
CeNi ₅	80	35
Ce _{0,5} Al _{0,5} Ni ₅	45	20
AlNi ₅	45	-

tableau (III-33) Tailles des particules (en Å) évaluées par DRX dans les solides calcinés à 500°C

2-2-1 Les particules de type NiO

Pour les solides calcinés à 300°C, les particules de NiO dans NiR et CeNi₅ sont identiques. Dans les autres composés, non seulement la présence, mais aussi la teneur en aluminium (pour Ni/Al \geq 10) provoque une diminution de leur taille. Cette diminution peut être en réalité fictive si l'augmentation des largeurs de raies de la phase NiO incombe justement à la présence d'ions Al³⁺ à l'intérieur du réseau. L'évolution des tailles serait

alors une mesure de la substitution des ions Ni^{2+} par les ions Al^{3+} .

A 500°C, NiR et CeNi_5 ne possèdent plus les mêmes valeurs de taille, la présence de cérium venant freiner l'évolution. L'aluminium provoque réellement ou artificiellement une diminution de taille, plus importante que pour CeNi_5 .

2-2-2 Les particules de type CeO_2

A 300°C, tous les composés ont une taille de particules inférieure à celle calculée pour CeR. La diminution de cette taille va de paire avec la teneur en nickel et la présence d'aluminium. La calcination à 500°C n'est à l'origine d'aucun changement dans les valeurs de ces tailles pour les deux composés CeNi_5 et $\text{Ce}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ni}_5$.

2-3 Corrélation entre les tailles de particules et les aires spécifiques

Les tailles de particules sont directement reliées à la valeur des aires spécifiques (tab III-30). Elles confirment pour CeNi_5 , AlNi_5 , $\text{Ce}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ni}_5$ que c'est l'augmentation de taille de particules de NiO qui entraîne une diminution de l'aire spécifique par passage de la température de calcination de 300 à 500°C, une variation plus importante pour CeNi_5 provoquant une chute de l'aire. Pourtant, l'examen des variations relatives des tailles de particules calculées et des aires spécifiques, prouve assez, s'il en était besoin, que l'évaluation de la taille des particules uniquement à partir des spectres XRD est erronée pour ces solides et constitue une preuve supplémentaire que les variations de largeurs de raies observées sont essentiellement liées à un état de cristallisation.

III-I-B-3 RECAPITULATION ET DISCUSSION

Les déplacements des pics de NiO dans les solides MeNi_5 (Me = Ce, Al), mis en évidence par XRD, le diffractomètre étant muni de la chambre haute température ont été confirmés par XRD classique.

A 300°C, l'oxyde de nickel dans NiR n'est pas stoechiométrique, et l'association du nickel avec le cérium et/ou l'aluminium accentue les déplacements des pics de NiO.

A 500°C, l'oxyde de nickel dans NiR devient stoechiométrique et l'écart à la stoechiométrie varie suivant l'ordre:



Les composés AlNi_x

Que la température de calcination soit de 300 ou 500°C, l'évolution sensible de la position des raies de NiO en fonction de la teneur en aluminium est caractéristique de l'existence d'une solution solide et confirme **l'incorporation d'aluminium dans le réseau de NiO.**

Le composé $\text{CeNi}_{0.5}$

A ce point de la discussion, il n'est pas inutile de s'attarder sur ce solide et de rappeler les quelques points importants qui le concerne:

- Aucune phase caractéristique d'un hydroxyde de nickel n'apparaît à l'état séché.
- La phase NiO n'apparaît qu'à partir de 450°C en cours de calcination, c'est à dire, une fois le palier atteint en thermogravimétrie. Ceci signifie qu'à la différence des autres composés, la formation de NiO cristallisé n'est pas directement reliable à une transformation hydroxyde de nickel- oxyde de nickel.
- Outre l'absence de NiO, les raies de la cérine sont légèrement modifiées et décalées après calcination à 300°C.
- Enfin, dans la valeur de l'aire spécifique de $\text{CeNi}_{0.5}$, aucune contribution de l'espèce nickel n'est notable par rapport à la valeur obtenue pour l'oxyde de cérium de référence CeR.

Ces différents points constituent une série d'arguments en faveur d'une incorporation du nickel dans le réseau de la cérine; ils recourent de plus des résultats identiques précédemment mis en évidence pour des solides de type CeNi_x préparés par TEA [10].

Dans cette hypothèse, la perte de masse enregistrée lors du traitement thermique peut être interprétée par une évolution du réseau avec création de lacunes suivant le mécanisme:



En effet, lorsqu'un ion Ce^{4+} est remplacé par un ion Ni^{2+} dans la structure de la cérine, il y a un excès de deux charges négatives. Si la neutralité électrique est rétablie par le remplacement de deux ions O^{2-} par deux ions OH^- , lors de la calcination, il peut y avoir création de lacunes anioniques suivant le schéma (1).

Un calcul basé sur la formule: $Ce^{4+}_xNi^{2+}_yO^{2-}_z$ avec $x/y=0.5$
 $x+y=1$
 $4x+2y-4+z=0$
 conduit à une expression du type $Ce^{4+}_{0.67}Ni^{2+}_{0.33}O^{2-}_{1.67}$ ou

$Ce^{4+}_{0.67}Ni^{2+}_{0.33}(OH)^{-0.67}O^{2-}_{1.33}$ à l'état séché et proche de

$Ce^{4+}_{0.67}Ni^{2+}_{0.33}O^{2-}_{1.67} \square 0.33$ à l'état calciné.

La formation progressive de NiO au delà de 450°C correspondrait alors à la démixion de la solution solide en CeO₂ et NiO avec réarrangement du réseau de la cérine.

En tenant compte que la calcination complète de CeNi_{0.5} à l'état séché forme NiO et CeO₂, la perte de masse est de 4.1%, et donc équivalente à celle calculée à partir de la calcination de CeO₂ + 0.5 Ni(OH)₂.

Les composés CeNi_x

A 300°C, selon que $x=5$ ou 0.5, il y a superposition ou non d'une solution solide formée par l'incorporation de nickel dans la cérine et de NiO non stoechiométrique.

Les composés ternaires

La substitution partielle du cérium par l'aluminium dans CeNi₅ modifie considérablement le réseau de la cérine au cours de la calcination. L'état de cristallisation de cette phase déjà mauvais au départ, même pour la faible teneur en aluminium ne s'améliore pas avant 700°C.

De part l'ensemble des résultats, il n'est pas concevable de se fier aux valeurs de tailles de particules déterminées par DRX. De plus, les renseignements certes très intéressants que nous avons maintenant en notre possession ne concernent malheureusement que les phases cristallisées, et l'existence de phases amorphes, telle l'alumine, dans les composés contenant de l'aluminium reste à envisager. Une étude microscopique semble donc nécessaire à ce stade; la microdiffraction peut de plus venir en regard de la diffraction des RX, et la microanalyse fournir des données sur la répartition, homogène ou non des éléments dans les solides.

III-I-C MICROSCOPIE ELECTRONIQUE ET MICROANALYSE

III-I-C-1 LA MORPHOLOGIE

1-1 Images en électrons secondaires

Deux types d'études ont été effectuées, portant sur des échantillons compactés ou non. Les trois solides, CeNi_5 , AlNi_5 et $\text{Ce}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ni}_5$ (planche 1) sont calcinés à 300°C et n'ont subi aucun autre traitement par ailleurs; les photos montrent à faible grandissement une grande hétérogénéité de taille, variant du micromètre à la centaine de micromètres, et de formes de particules. On distingue en particulier pour AlNi_5 un dépôt de petites particules sur les plus grandes. Les photos des échantillons pressés sous dix tonnes ne sont pas répertoriées car elles offrent bien sûr une moins bonne image du relief de l'échantillon; l'intérêt de ce traitement sera explicité lors de la microanalyse.

1-2 La microscopie électronique par transmission (TEM)

L'étude microscopique par transmission a été réalisée sur les oxydes de référence NiO et CeO_2 , sur les trois composés mixtes $\text{CeNi}_{0.5}$, CeNi_5 , AlNi_5 et sur le composé ternaire $\text{Ce}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ni}_5$, tous ces échantillons étant calcinés à 300°C . Afin d'examiner l'impact de la température sur la morphologie des particules, CeNi_5 calciné à 500°C a également été étudié.

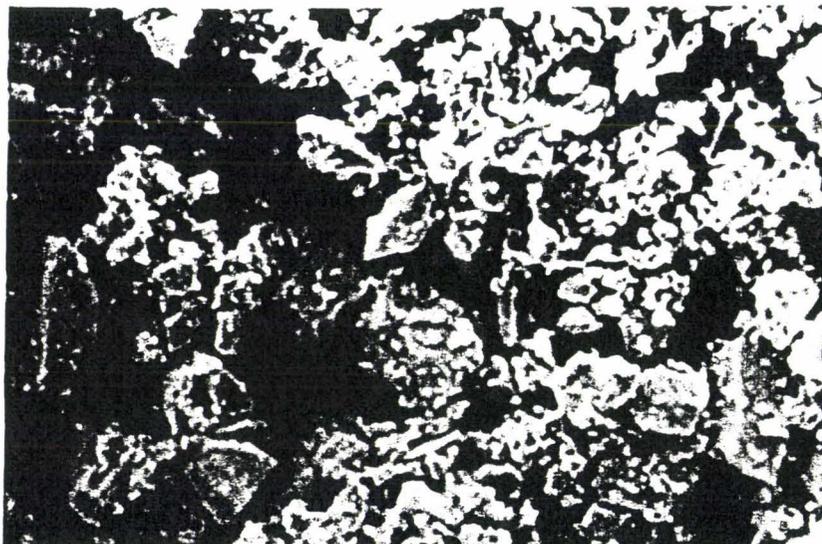
La gamme de grandissement est très large, de 26 000 à 650 000 pour certains solides. Un exemple d'une photo de AlNi_5 à faible grandissement (planche 2), confirme la remarque précédente, valable pour tous les solides, à savoir qu'il existe une grande hétérogénéité de tailles de particules. Aucune différence de morphologie n'est donc visible entre les oxydes de référence et les autres.

Les photos à fort grandissement ($\geq 200\,000$) d'agrégats ou de bords de particules mettent en évidence (planche 2, 3 et 4) des fines particules dont la taille descend jusque 20 \AA . Un examen précis de ces photos est nécessaire, car elles révèlent de nombreuses particularités selon la nature des solides.

4-1-1 Les composés de référence (planche 2)

Alors que les photos de la cérine montrent un ensemble de petites particules rondes de tailles (environ 60 \AA) et de forme très homogènes, l'oxyde de nickel possède deux types

PLANCHE 1



CeNi₅

0.1 mm



AlNi₅

0.1 mm



Ce_{0.5}Al_{0.5}Ni₅

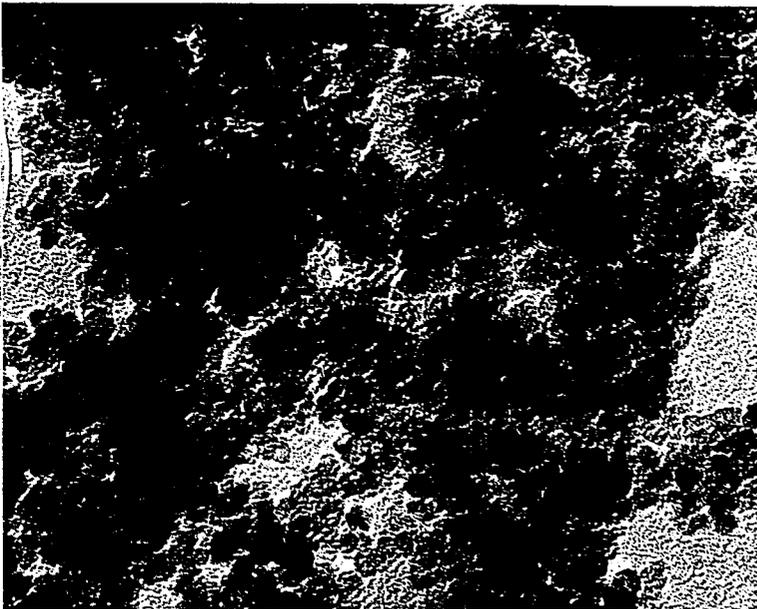
0.1mm

PLANCHE 2



AlNi₅

x 10 000



CeR



400 Å



NiR



400 Å



de grains: des petites particules rondes dont le diamètre mesure environ 50 Å, et des particules allongées de longueur 150 Å.

4-1-2 CeNi₅ (planche 3)

A côté de petites particules rondes de diamètre de 40 Å, il existe une structure en fibres relativement importante; les longueurs de ces fibres sont évaluées à 400 Å. L'augmentation de la température de calcination a peu d'effet sur les petites particules rondes qui gardent une taille d'environ 40 Å; par contre, on assiste à une modification de la structure fibreuse remplacée par des particules transparentes de forme allongée ou même hexagonale de largeur proche de 60 Å, et dont la longueur peut évoluer de 150 à 2000 Å.

4-1-3 AlNi₅ (planche 3)

Les photos à fort grandissement mettent en exergue l'homogénéité de l'ensemble des petites particules qui forment le solide AlNi₅ et donnent à penser que la structure est poreuse. Les particules sont arrondies, leur diamètre étant compris entre 20 et 30 Å.

4-1-4 Ce_{0.5}Al_{0.5}Ni₅ (planche 4)

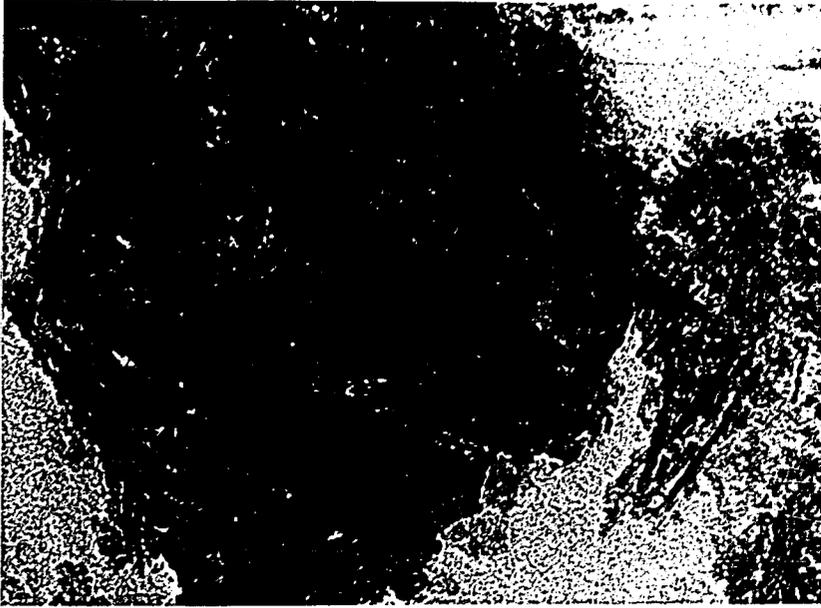
Dans cet échantillon, on retrouve à la fois des zones comportant uniquement de très fines particules, et d'autres régions de structure fibreuse du type de celle visualisée dans CeNi₅ calciné à 300°C. Les petites particules arrondies associées à ces dernières ont des tailles variant de 20 à 40 Å, les mesures des longueurs des fibres se situant entre 200 et 400 Å.

La morphologie de ce solide tient donc de celles des deux composés binaires AlNi₅ et CeNi₅.

4-1-5 CeNi_{0.5} (planche 4)

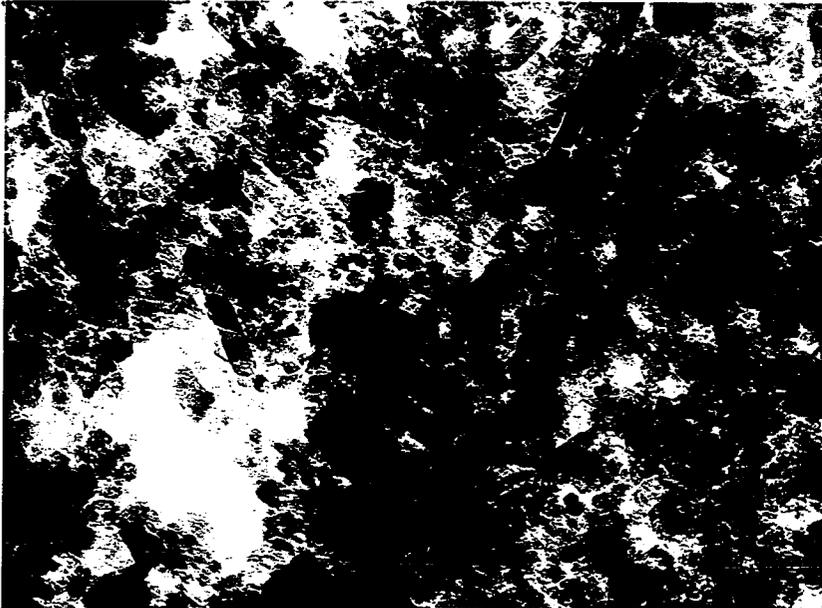
La morphologie observée à fort grandissement montre que ce solide est relativement uniforme. Il est composé essentiellement de particules rondes de 25 à 30 Å de diamètre, donc fines.

PLANCHE 3



CeNi₅ Tc=300°C

400 Å



CeNi₅ Tc=500°C

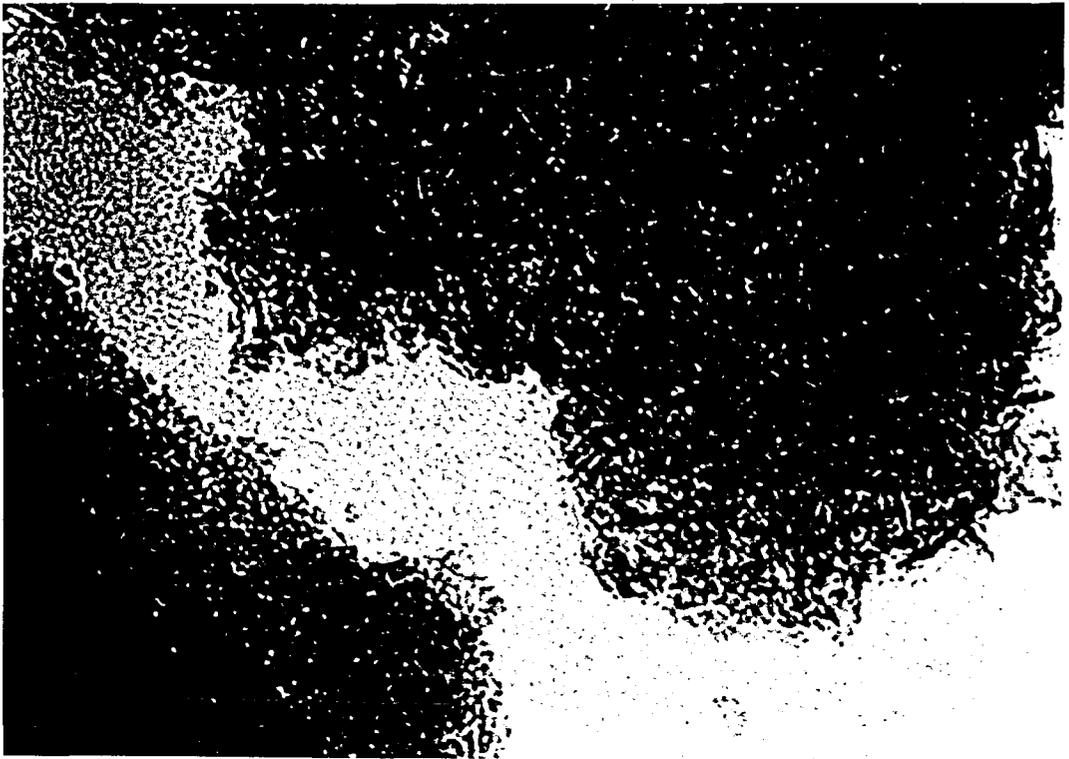
400 Å



AlNi₅

400 Å

PLANCHE 4



Ce_{0.5}Al_{0.5}Ni₅

400 Å



CeNi_{0.5}

400 Å



La structure fibreuse visualisée essentiellement dans CeNi_5 et $\text{Ce}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ni}_5$ est à rapprocher de la morphologie d'un oxyde de nickel non-stoechiométrique de la bibliographie [11] préparé à 230°C par la décomposition de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sous vide. Dans cet échantillon, toutes les particules semblent sous forme de fibres et ont une longueur estimée à 30 \AA , les résultats XRD sont en accord avec cette valeur.

III-1-C-2 LA DIFFRACTION ELECTRONIQUE

Des résultats de microdiffraction électronique, obtenus à partir d'aires sélectionnées (variant de 0.2 à 1 micromètre carré) sur des photos prises en TEM viennent compléter l'étude précédente. La diffraction électronique permet de déterminer la nature des espèces qui diffractent. Les diagrammes se présentent sous la forme d'anneaux concentriques (planche 5), se rapportant à la phase cérine ou à l'oxyde de nickel. Tout comme dans la diffraction de rayons X, aucune phase cristallisée à base d'aluminium n'a pu être mise en évidence.

Pour les deux solides de référence, les anneaux correspondants respectivement à CeO_2 et NiO sont continus. Ceci atteste de la présence de petites particules dans les deux cas. Néanmoins, la largeur plus importante des anneaux dans le cas de CeR est en relation avec les tailles respectives de grains dans les deux échantillons.

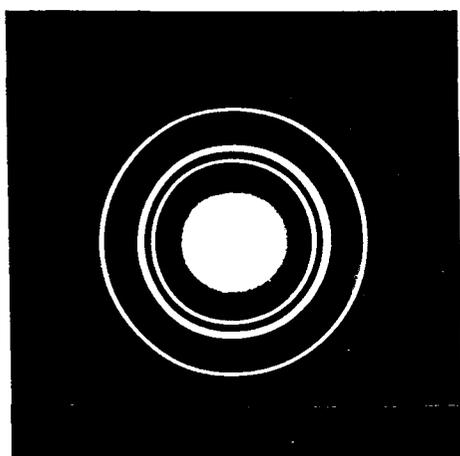
Le composé $\text{CeNi}_{0.5}$ diffracte assez mal, et le diagramme de NiO est inexistant; On observe uniquement pour quelques rares régions quelques monocristaux de NiO . Les anneaux continus qui figurent sur le diagramme peuvent tous être attribués à la phase cérine.

Les diagrammes des oxydes MeNi_5 indiquent que seule la phase NiO est présente dans AlNi_5 , qu'elle est largement prépondérante dans $\text{Ce}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ni}_5$, et que CeNi_5 est constitué d'un mélange de NiO et CeO_2 . On peut également noter la largeur des anneaux dans l'échantillon AlNi_5 , qui est précisément celui qui comporte les grains les plus fins.

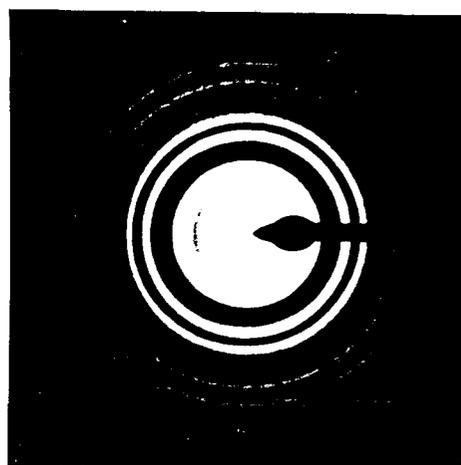
Dans CeNi_5 calciné à 500°C , les anneaux plus fins et ponctués de NiO traduisent une augmentation de la taille des particules de cet oxyde. Les anneaux de la phase CeO_2 restent au contraire continus et de même largeur n'indiquant pas ou peu de changement pour les grains de cérine.



PLANCHE 5



NiR



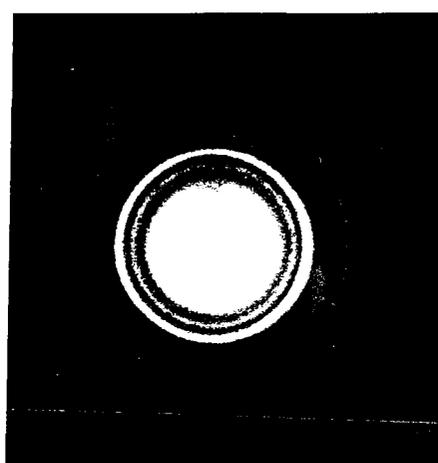
CeR



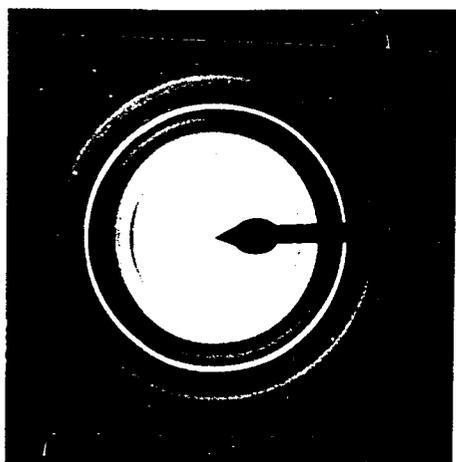
CeNi_{0.5}



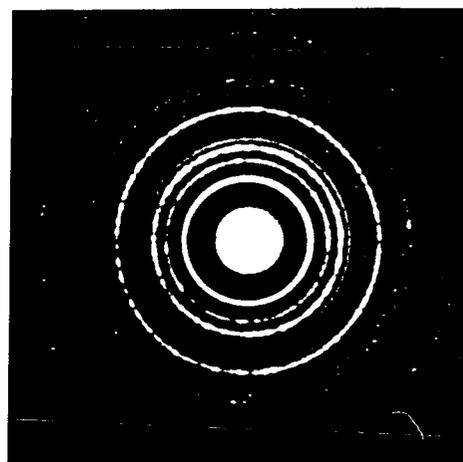
AlNi₅



Ce_{0.5}Al_{0.5}Ni₅



CeNi₅ Tc=300°C



CeNi₅ Tc=500°C

III-I-C-3 LA MICROANALYSE

Deux techniques ont été utilisées, l'une s'appuie sur la dispersion en énergie des rayons X (EDX), l'autre sur la dispersion en longueur d'onde (microsonde de Castaing). Elles présentent l'avantage de mesurer les teneurs nominales de chaque élément métallique, nickel, cérium ou aluminium dans un solide sans que celui-ci ne subisse de transformation chimique préalable.

Par EDX, l'analyse a été effectuée sur des solides non compactés, présentant alors l'avantage de n'avoir subi aucun traitement mécanique, et sur les mêmes échantillons cette fois compactés, dont on est sûr que le relief n'a plus plus d'incidence sur la mesure effectuée par le détecteur.

L'analyse en microsonde de Castaing concerne CeNi_5 et AlNi_5 , pressés sous 10 tonnes.

Le tableau (III-34) répertorie l'ensemble des résultats et rappelle les compositions obtenues par analyse chimique. Une analyse moyenne en microsonde de Castaing porte sur 30 pas de 1 micromètre. En EDX, les zones examinées sont de quelques micromètres carrés à quelques dizaines de micromètres carrés, les gammes de grandissement variant de 150 à 5000. Lorsqu'on examine des zones larges, l'effet du relief est en toute rigueur moyenné et ne peut influencer la mesure du détecteur. Dans le tableau (III-34), la zone 1 représente une zone large, de grandissement égal à 150-200, la zone 2 une zone intermédiaire et la zone 3 une zone agrandie environ 5000 fois.

		CeNi_5	AlNi_5	$\text{Ce}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ni}_5$	
		Ni/Ce	Ni/Al	Ni/Ce	Ni/Al
EDX solides compactés	zone 1	4.4	4.4	8.5	8.5
	zone 2	-	4.5	8.6	9.5
	zone 3	-	4.5	8.7	8.9
EDX solides non compactés	zone 1	4.6	7.9	8.8	10.6
	zone 2	4.2	4.3	8.6	8.8
	zone 3	4.5	6.3	8.5	10.2
microsonde de Castaing		4.6	4.0	-	-
analyses chimi- ques		5.0	5.05	9.8	9.1

tableau (III-34) Résultats de microanalyse et analyse chimique des solides CeNi_5 , AlNi_5 , et $\text{Ce}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ni}_5$.

Pour le solide $CeNi_5$, les deux techniques d'analyses fournissent, que l'échantillon soit compacté ou non, des résultats identiques. Il en est de même pour les rapports Ni/Ce dans le composé ternaire.

Par contre, l'effet du compactage ou non compactage se fait ressentir sur le rapport Ni/Al. La variation de ce rapport est en effet importante pour les échantillons non compactés, et ceci tout particulièrement pour $AlNi_5$. On peut donc se demander si ce phénomène est imputable à la nature de l'échantillon ou à la technique d'analyse d'un élément plus lourd (le nickel) par rapport à un plus léger (l'aluminium). L'analyse des échantillons compactés n'offrant plus de telles variations du rapport Ni/Al, une raison technique n'est donc pas mise en cause à priori; cependant il est difficile de déterminer dans quelle mesure le solide n'a pas évolué en le pressant sous 10 tonnes.

Pour $AlNi_5$, le résultat moyen d'analyse relevé sur l'échantillon compacté est intermédiaire entre les valeurs obtenues par microsonde et analyse chimique.

Dans tous les cas, on peut remarquer que les résultats de microanalyse sont inférieurs à ceux de l'analyse chimique. Cependant, en tenant compte de l'incertitude généralement admise pour ce type d'analyse, qui est de l'ordre de 10%, on peut conclure néanmoins à un accord satisfaisant entre l'analyse de masse effectuée par voie chimique, et l'analyse de surface sur une épaisseur de 1 micromètre.

III-I-C-4 CONCLUSION

La microscopie a permis de constater que les solides sont tous très hétérogènes et qu'ils présentent donc une grande diversité de tailles de particules au premier abord. Cependant, les photos d'aggrégats ou de bords de particules prises à fort grandissement les ont révélés homogènes à l'échelle de la centaine d'angstroms. Cette particularité des solides calcinés à 300°C confirme une fois de plus que la mesure de taille de particules à partir des pics de diffraction de RX peut être sujette à caution.

Les résultats de diffraction électronique recourent ceux de la diffraction X, ne révélant toujours aucune phase cristallisée à base d'aluminium.

La répartition homogène des éléments nickel et cérium au niveau du micron est observée sans ambiguïté pour $CeNi_5$ et pour le composé ternaire. Les fluctuations des rapports Ni/Al, faibles dans le cas de $Ce_{0.5}Al_{0.5}Ni_5$, deviennent conséquentes pour $AlNi_5$, du moins lorsque cet échantillon n'a pas été préalablement compacté. Ces derniers

résultats sont pourtant à considérer avec prudence, et nécessiteraient une investigation à une échelle beaucoup plus petite. Cette analyse a été tentée en STEM, mais elle s'avère extrêmement délicate car les grains à analyser ont une taille inférieure à celle de la sonde; on se trouve alors en dessous des conditions limites de la microanalyse.

III-I-D ANALYSES DE SURFACE

Préalablement à l'analyse spectrale, les échantillons sont tous recalcinés "in situ" sous air, dans leurs conditions de calcination initiale, soit ici 300°C.

Dans une première partie, nous étudierons les principales raies photoélectroniques des composés de références CeR et NiR. Cette étude sera complétée par une brève mise au point bibliographique sur l'analyse spectrale XPS de l'aluminium dans les oxydes. On comparera ensuite les spectres obtenus sur l'ensemble des solides avec les spectres des composés de référence et on discutera de leurs caractéristiques spectrales par rapport à celles de CeR, NiR, et des données de la littérature.

L'analyse semi-quantitative, par la mesure des intensités des raies, donnera accès à la composition des différents éléments dans les couches superficielles du solide. Dans le cas des composés contenant de l'aluminium, cette analyse sera complétée par l'analyse par effet AUGER du nickel et de l'aluminium. La combinaison des résultats de ces deux techniques permettra l'obtention de valeurs de compositions superficielles sûres.

Les spectres XPS des échantillons ont confirmé dans tous les cas, l'absence même en surface d'ions potassium pouvant provenir d'un mauvais lavage des hydroxydes formés par précipitation dans la potasse.

III-I-D-1 ETUDE DES COMPOSES DE REFERENCES

1-1 le cérium dans CeR

Les niveaux analysés sont les niveaux 3d et 4d qui présentent tous les deux des raies complexes. Le spectre 3d sera commenté car son allure est beaucoup plus représentative du degré d'oxydation du cérium ; le spectre 4d qui présente une ligne de base mieux définie, sera plus particulièrement utilisé lors de l'analyse semi-quantitative.

Le niveau 3d (fig III-35), qui apparaît sous la forme d'un multiplet, se décompose en deux sous niveaux 3d_{5/2} et 3d_{3/2}. L'interprétation de ce spectre a fait l'objet de nombreuses études aussi bien expérimentales que théoriques sur la structure électronique du Ce⁴⁺, et il existe aujourd'hui encore de nombreuses controverses.

Une interprétation due à Barr [12] attribue trois doublets, soit six composantes au spectre du cérium 3d réalisé sur une poudre de CeO₂ à 99% de pureté. Les travaux plus récents de Harisson [13], Jin[14], Zhu[15] ou de Perrichon [16] et de leurs collaborateurs sont en accord avec cette déconvolution du spectre Ce3d.

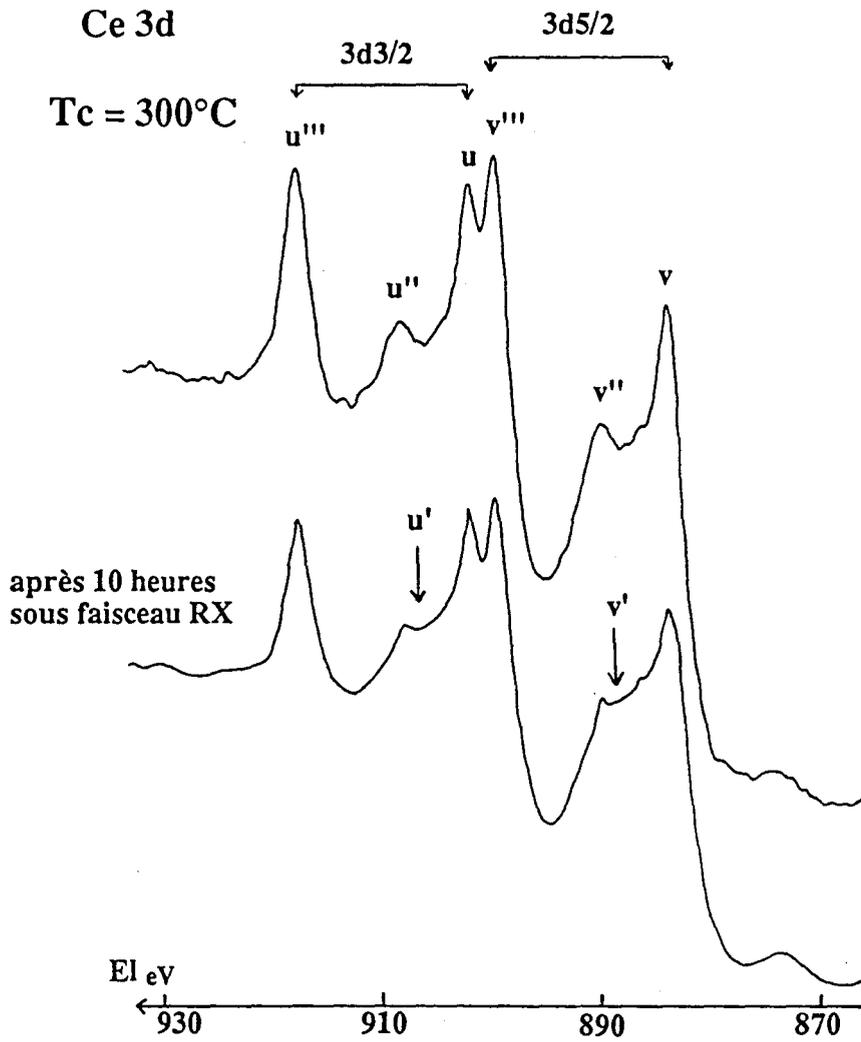


figure (III-35) Spectres XPS du cérium dans CeR calciné à 300°C

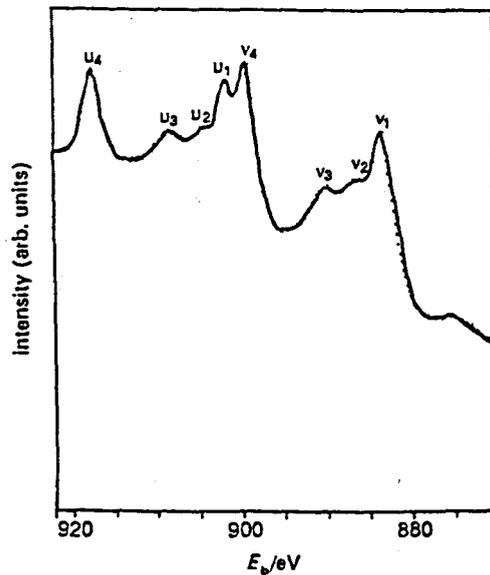


figure (III-36) Spectre XPS du cérium dans CeO₂ [18]

D'autres auteurs, comme Shyu [17] ou Tempère [18], ont relevé la présence de deux pics supplémentaires nommés généralement u' et v' (ou u_2, v_2) (fig III-36), sachant que les pics correspondants aux trois doublets sont notés u, u'', u''' et v, v'', v''' d'après les travaux initiaux de Burrough [19].

Paparrazo [20] trouve pour sa part sur la cérine pure un spectre 3d à 6 composantes, qui évolue vers un spectre à 8 composantes après 45mn sous le bombardement des RX induits dans la transition $K\alpha$ de l'aluminium. L'explication qu'il propose consiste en la décomposition de la cérine sous le faisceau par la chaleur intense localisée sur l'échantillon, des ions Ce^{4+} se transformant en ions Ce^{3+} .

Notre spectre expérimental, fig(III-35), possède la même allure que les spectres cités dans la littérature, la décomposition en 6 ou 8 composantes est difficile à apprécier. Rejoignant les travaux de Paparrazo, il semble que ce spectre évolue très faiblement après quelques heures passées dans le spectromètre : le pic v' augmente très légèrement. Le même échantillon resté dix heures sous le faisceau de RX présente un spectre alors plus sensiblement modifié, les composantes u' et v' étant plus visualisables.

Cette évolution sous l'effet des RX correspond à un passage des ions cérium d'une valence IV à une valence III : une partie du spectre 3d du cérium de degré d'oxydation III où les pics u' et v' sont très importants, vient se superposer au spectre 3d du Ce^{4+} , fig(III-35).

Pour notre spectre expérimental, les caractéristiques spectrales rassemblées dans le tableau (III-37) sont à rapprocher d'une partie des résultats de la littérature. La relative diversité de valeurs observée d'un auteur à l'autre sur les positions des raies dépend peu du choix de décomposition en 3 ou 4 doublets.

	u'''	u''	u'	u	v'''	v''	v'	v
ce travail	917.4	907.8	nd	901.6	899.2	889.4	nd	883.2
[14]	917.3	908.1	-	901.1	898.7	889.5	-	882.6
[15]	916.7	907.5	-	901.4	898.4	889.2	-	882.3
[18]	917.9	908.6	904.7	902.3	899.7	889.8	886.2	883.8

nd:non déterminé

tableau (III-37) Energie d'électrons (en eV) des raies observées dans le spectre 3d du Ce^{4+}

1-2 Le nickel dans NiR

Le niveau analysé est le niveau 2p et plus particulièrement le sous niveau 2p_{3/2} qui possède une allure caractéristique selon le degré d'oxydation du nickel et son environnement chimique.

Le spectre Ni2p_{3/2} de l'oxyde de nickel, fig(III-38), présente un pic satellite shake up (nommé sat) et un pic principal dédoublé (nommé pp). Le dédoublement de ce dernier donne lieu à un pic à 1.8 eV du pic principal; cette allure du pic Ni2p_{3/2} est caractéristique de Ni²⁺ dans NiO, donc de Ni²⁺ en coordinance octaédrique d'ions O²⁻.

L'analyse donne les valeurs d'énergie de liaison suivantes :

pp: 854.2 eV ; sat: 861.2 eV

Nos résultats sont en accord avec ceux de Narayanan [21] ; ils sont également proches des valeurs de Hercules [22] qui donne l'énergie du pic principal Ni2p_{3/2} dans NiO à 854.5 eV.

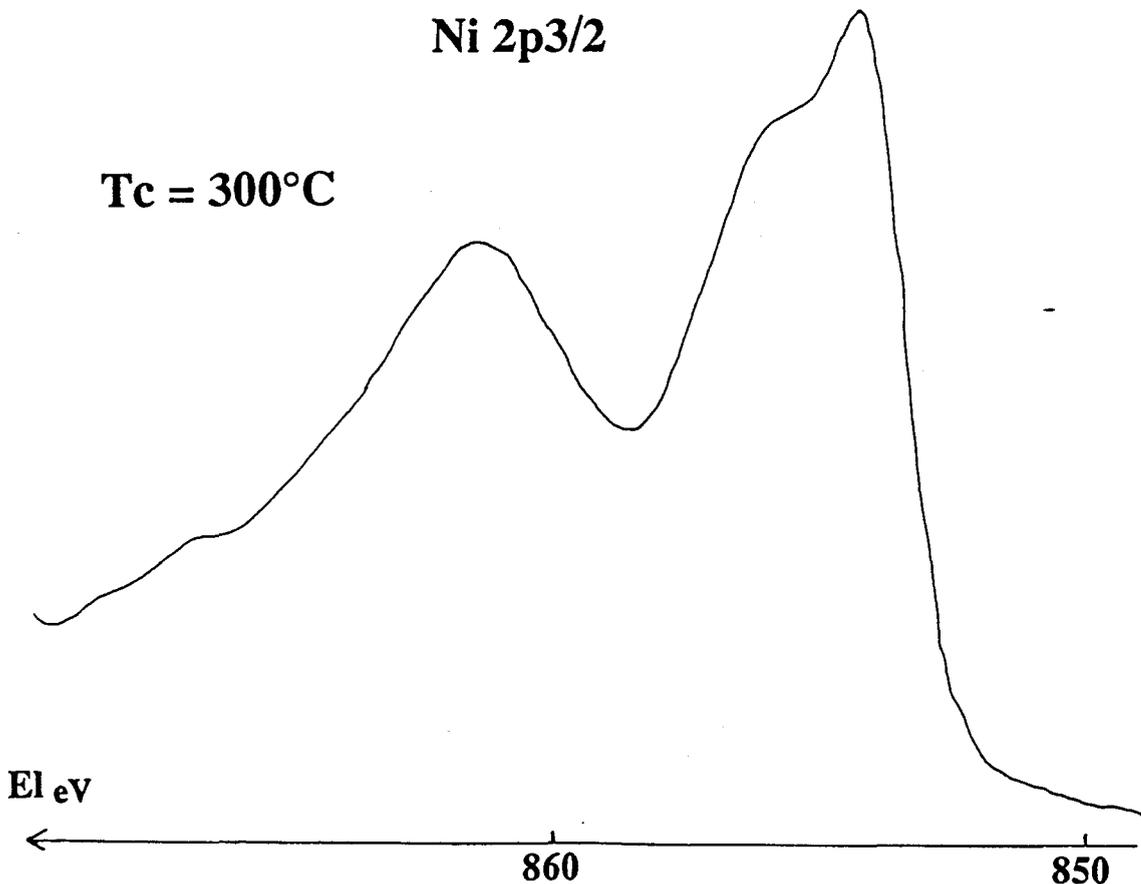


figure (III-38) Spectre XPS du nickel dans NiR calciné à 300°C

1-3 L'oxygène dans CeR et NiR

On analyse le niveau O1s de l'oxygène ; partant d'une matrice oxyde exempte d'impuretés, l'oxygène peut apparaître sous la forme O^{2-} , OH^- ou H_2O . Une énergie de liaison du pic O1s à 531.5 eV est caractéristique de l'espèce OH^- , tandis qu'à 530 eV on se trouve en présence de O^{2-} , les molécules d'eau piégées dans le solide entraînent quant à elles, l'apparition d'un pic vers 534 eV [23].

La figure (III-39) représente le spectre O1s de l'oxygène de l'oxyde de cérium analysé précédemment, son énergie de liaison à 529.7 eV, est caractéristique d'un oxygène de réseau O^{2-} , tout comme pour l'oxyde de nickel.

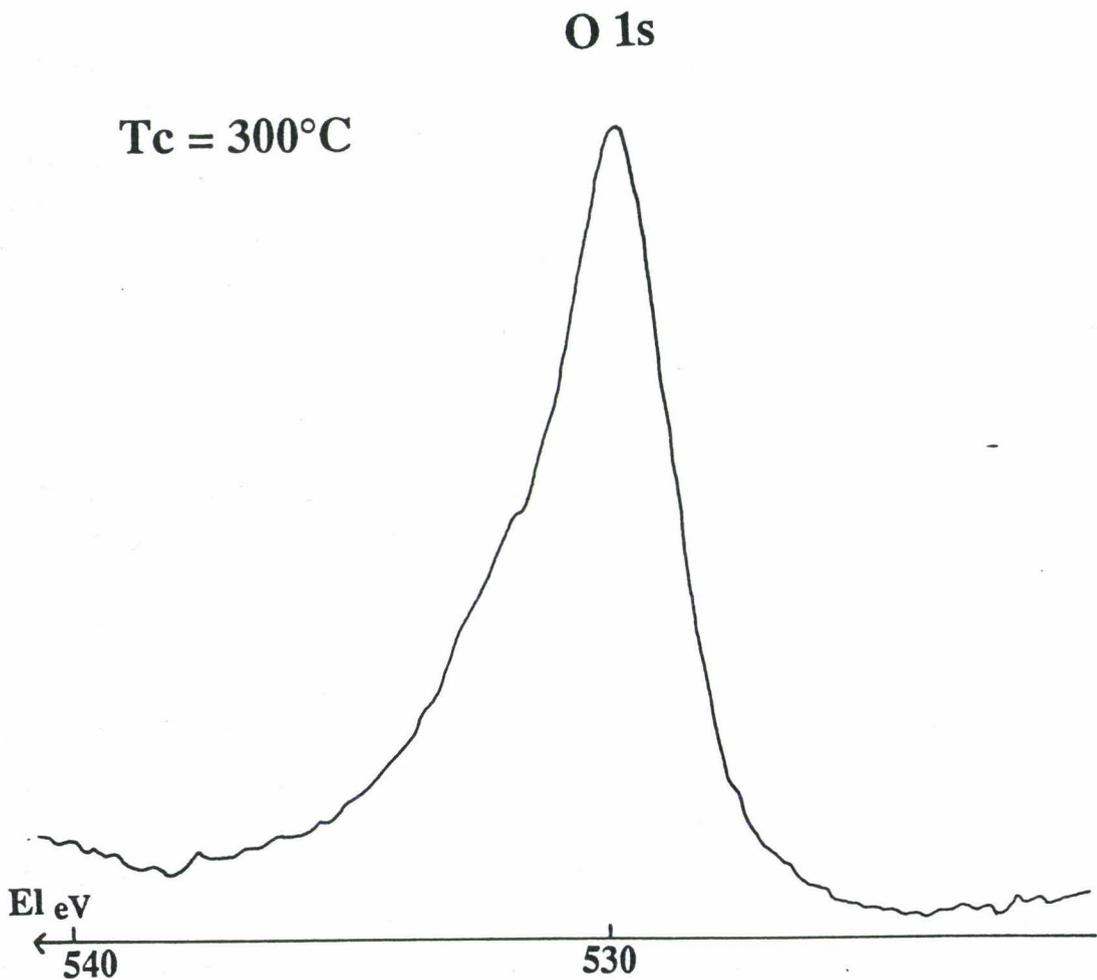


figure (III-39) Spectre XPS de l'oxygène dans CeR calciné à 300°C

1-4 L'aluminium

Les raies utilisées pour caractériser l'aluminium dans nos échantillons sont les raies Al2p et Al2s. La littérature rapporte que la raie Al2p de l'aluminium dans une matrice Al₂O₃ possède une énergie de liaison égale à 74.5 eV [24,25]. Dans ce cas, le pic de l'oxygène qui l'accompagne présente une énergie de liaison à 531,5 eV. Une énergie de liaison du pic Al2s à 119,0 eV [26] est également caractéristique de l'aluminium dans Al₂O₃.

III-I-D-2 NATURE DES ESPECES DE SURFACE DANS LES SOLIDES

L'analyse de la nature des espèces présentes dans les premières couches des solides s'appuie sur la valeur des énergies de liaison et l'allure des spectres.

Un paragraphe précédent illustre l'évolution de la cérine seule après quelques heures sous bombardement de RX ; des analyses préliminaires ont donc été effectuées pour divers échantillons, elles n'ont montré aucune évolution sous le faisceau du spectre 3d du cérium, même après plusieurs heures. L'accumulation nécessaire à l'obtention de spectres bien résolus ne suscitera donc aucun problème de variations induites dans le spectromètre.

2-1 L'aluminium

Quatre solides sont concernés par les analyses des niveaux 2p et 2s de l'aluminium, AlNi_{1.8}, AlNi₅, Ce_{0.5}Al_{0.5}Ni₅ et Ce_{0.8}Al_{0.1}Ni₅. Pour ce dernier, cependant aucun pic relatif à l'aluminium n'apparaît. Dans les trois autres solides, les raies Al2p et Al2s interfèrent largement avec les raies Ni3p et Ni3s respectivement, la raie Ce4d venant s'ajouter à la zone spectrale (Ni3s, Al2s) dans le cas du composé ternaire (fig III-40). Les énergies de liaison des pics Al2p et Al2s sont donc déterminées en première approche par la lecture de position du maximum apparent, difficilement réalisable dans le cas du composé Ce_{0.5}Al_{0.5}Ni₅ pour le pic Al2s.

Pour les trois solides, l'énergie de liaison de la raie Al2p est de 73.4 (à ± 0.2 eV). La position du niveau Al2s dans AlNi₅ et AlNi_{1.8} est de 118.4 eV (± 0.2 eV). Ces valeurs des maximums apparents se sont avérées ensuite être les valeurs "vraies" d'énergie d'électrons Al2p et Al2s, obtenues à l'aide de simulations de pics permettant d'accéder

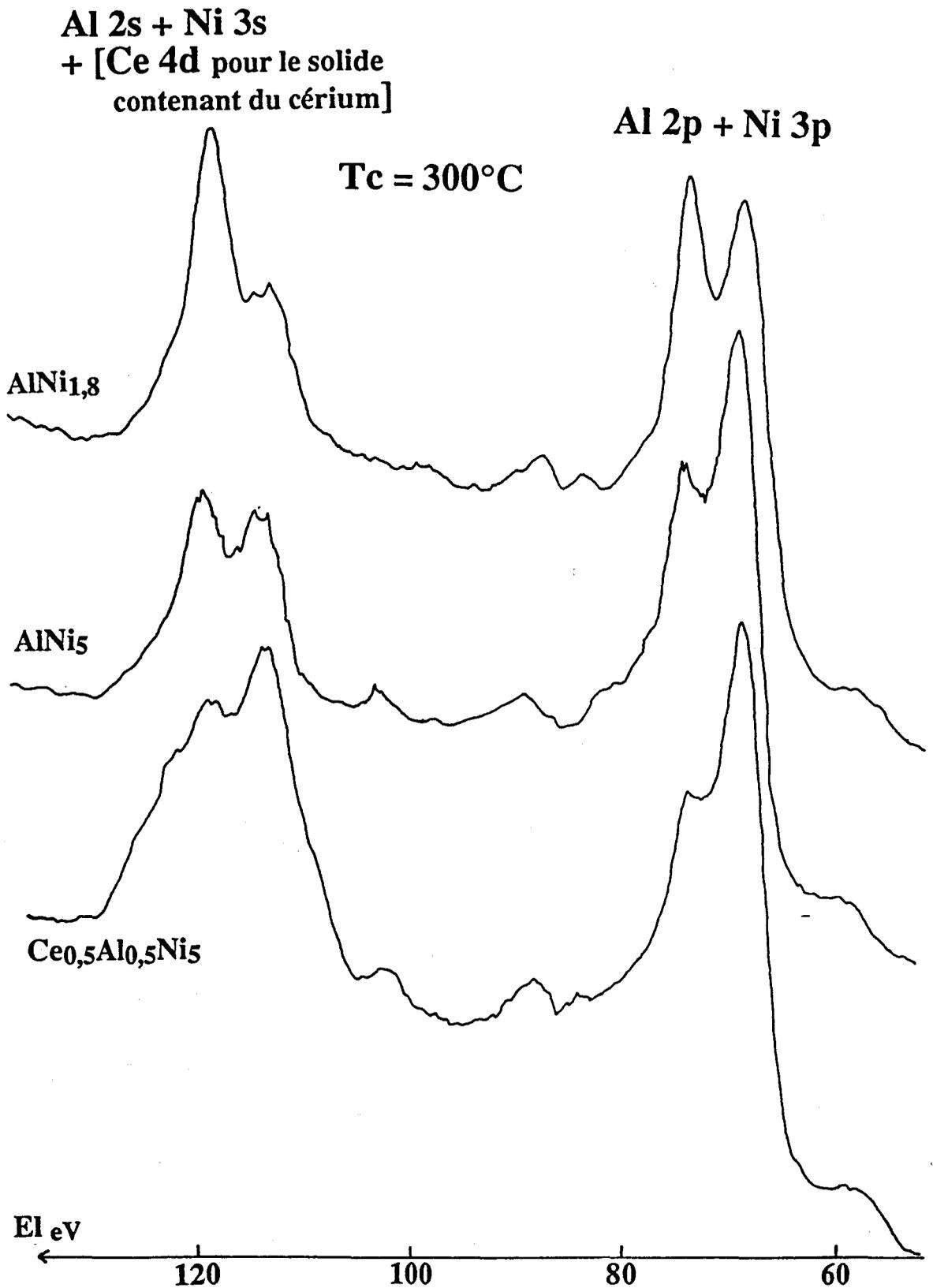


figure (III-40) Spectres XPS de l'aluminium, du nickel et du cérium dans les solides calcinés à 300°C et contenant de l'aluminium

aux compositions superficielles (voir § III-I-D-3).

Ces positions sont inférieures à celles relevées dans la littérature pour l'espèce aluminium dans Al_2O_3 .

L'analyse supplémentaire du pic O1s d'énergie d'électrons bien inférieure à 531.5 eV (tab III-41) confirme dès à présent que dans tous les cas, l'aluminium ne se trouve pas dans une matrice Al_2O_3 .

solides	pics	O1s	Ni2p ^{3/2}
NiO		529.3	854.2
CeNi ₅		529.8	854.6
AlNi ₅		530.3	855.8
Ce _{0.5} Al _{0.5} Ni ₅		530.3	855.6
Ce _{0.8} Al _{0.1} Ni ₅		530	855.1
CeNi _{0.5}		529.5	855.2
AlNi _{1.8}		530.3	855.8

tableau (III-41) Energie de liaison (en eV) des raies O1s et Ni2p^{3/2}

2-2 Le cérium

Les énergies de liaison du niveau 3d varient très peu (± 0.2 eV par rapport à la référence cérique seule) et ces fluctuations ne sont pas significatives.

CeO_2 est un oxyde réfractaire et la terre rare se trouve spontanément au degré d'oxydation IV en présence d'oxygène; les échantillons ayant tous subi une calcination supplémentaire "in situ" à 300°C, il est normal de trouver uniquement des espèces Ce^{4+} . Les allures de ces spectres 3d sont identiques: la figure (III-42) regroupe à titre d'exemple les spectres 3d des composés CeNi_5 et $\text{Ce}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ni}_5$. Notons que le pic Ni2p^{1/2} interfère avec le pic Ce3d^{5/2}.

2-3 Le nickel

Les figures (III-43) et (III-44) représentent le spectre Ni2p^{3/2} obtenu sur tous les solides, la figure (III-43) concerne les rapports Ni/Me=5 (Me= Ce et/ou Al).

Quelques différences sont déjà notables sur l'allure des spectres.

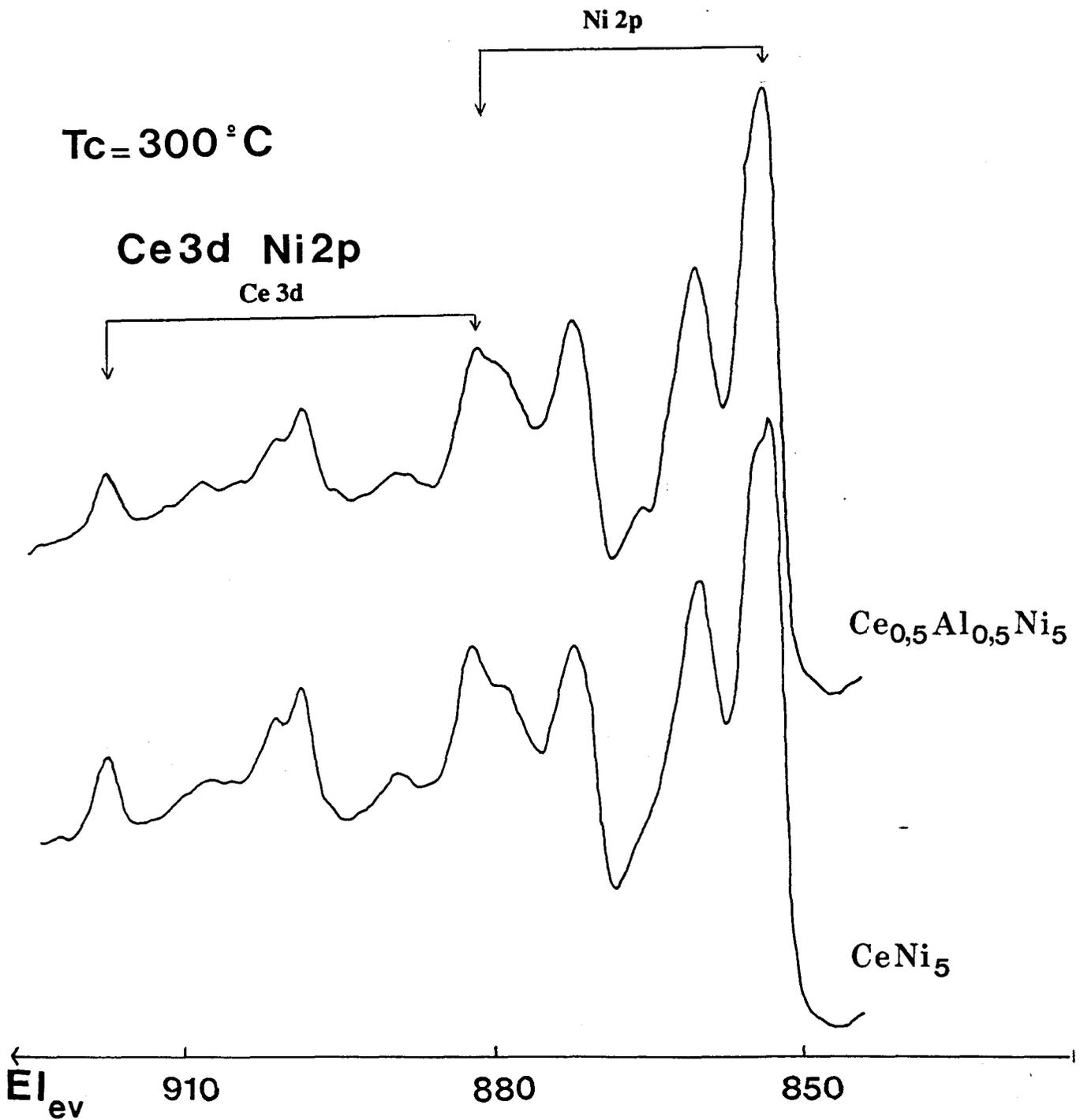


figure (III-42) Spectres XPS du nickel et du cérium dans deux solides calcinés à 300°C

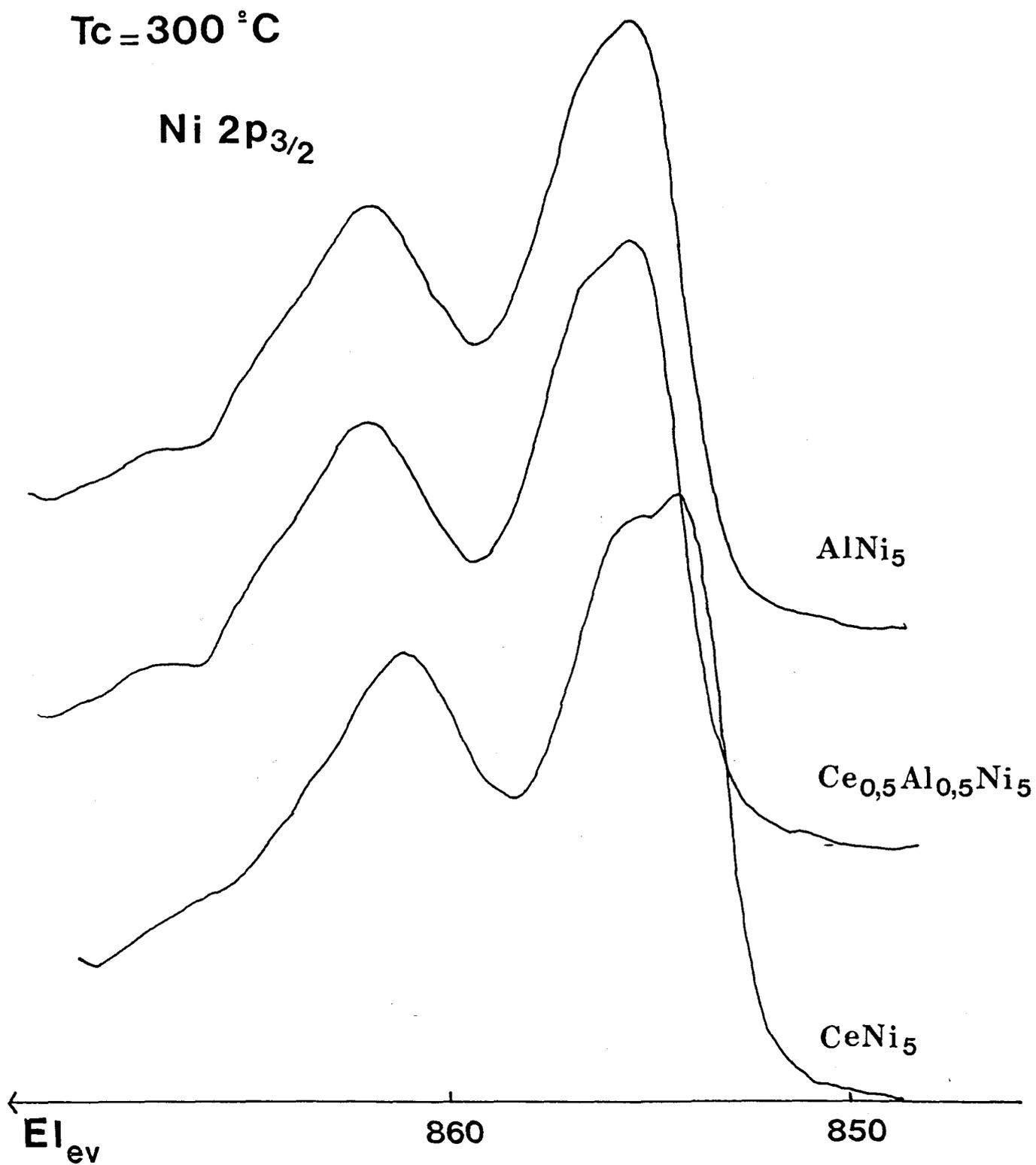


figure (III-43) Spectres XPS du nickel dans trois solides calcinés à 300°C

Si, pour $CeNi_5$ et pour $Ce_{0.8}Al_{0.1}Ni_5$, la forme de la raie semble très proche de celle observée pour le nickel dans NiR , notamment avec le dédoublement du pic principal marqué; pour les autres solides, ce dédoublement est très peu marqué ($Ce_{0.5}Al_{0.5}Ni_5$) ou inexistant.

Ce premier examen appuie le fait que pour $CeNi_{0.5}$, le nickel ne semble pas être rigoureusement de type octaédrique. Les solides contenant suffisamment d'aluminium pourraient voir ce dédoublement également masqué par une raie $Ni_{2p_{3/2}}$ due au nickel hydroxylé. Connaissant la propension à la fois de l'aluminium à attirer les OH et du nickel à s'hydroxyler, il n'est pas impossible d'avoir l'espèce $Ni(OH)_2$ en surface. Toutefois, il faut rappeler que les échantillons sont oxydés avant analyse et ne sont pas remis à l'air avant leur passage dans le spectromètre, il est donc peu probable que la surface est hydroxylée.

Cette hypothèse peut être confirmée simplement par l'examen du pic O_{1s} de l'oxygène : pour tous les échantillons, les allures de spectres (exemple fig(III-45)) et les énergies de liaison (variant sur une faible amplitude) reportées dans le tableau (III-41) sont nettement plus caractéristiques d'un ion O^{2-} , donc d'un oxygène du réseau que d'un oxygène de groupement hydroxyle d'énergie d'électrons O_{1s} de l'ordre de 531.5 eV.

Complémentairement, la comparaison des énergies de liaison E_b du pic principal $Ni_{2p_{3/2}}$ également relevées dans le tableau (III-41) nous montre que celles-ci sont soumises à de fortes variations suivant la nature du solide. La représentation schématique des valeurs de E_b , fig(III-46), permet de distinguer nettement trois catégories de solides:

- NiO et $CeNi_5$ forment un premier groupe: en plus de spectres aux allures proches, ils restent très voisins d'un point de vue valeurs de E_b .

- Les solides à teneur élevée en aluminium (tels que $Al/Ni \geq 0.1$) en composent un deuxième. Ils possèdent des valeurs de E_b nettement supérieures aux précédentes, qui s'approchent même, avec l'augmentation de la teneur en aluminium, de la position du nickel dans le spinelle $NiAl_2O_4$, cette valeur étant représentée en pointillés sur la figure (III-46).

- Enfin viennent s'intercaler, $CeNi_{0.5}$ dont les caractéristiques sont très particulières et différentes du nickel dans NiO , et $Ce_{0.8}Al_{0.1}Ni_5$, où c'est l'ajout d'une faible quantité d'aluminium qui est à l'origine de la position déplacée par rapport à celle observée dans NiO .

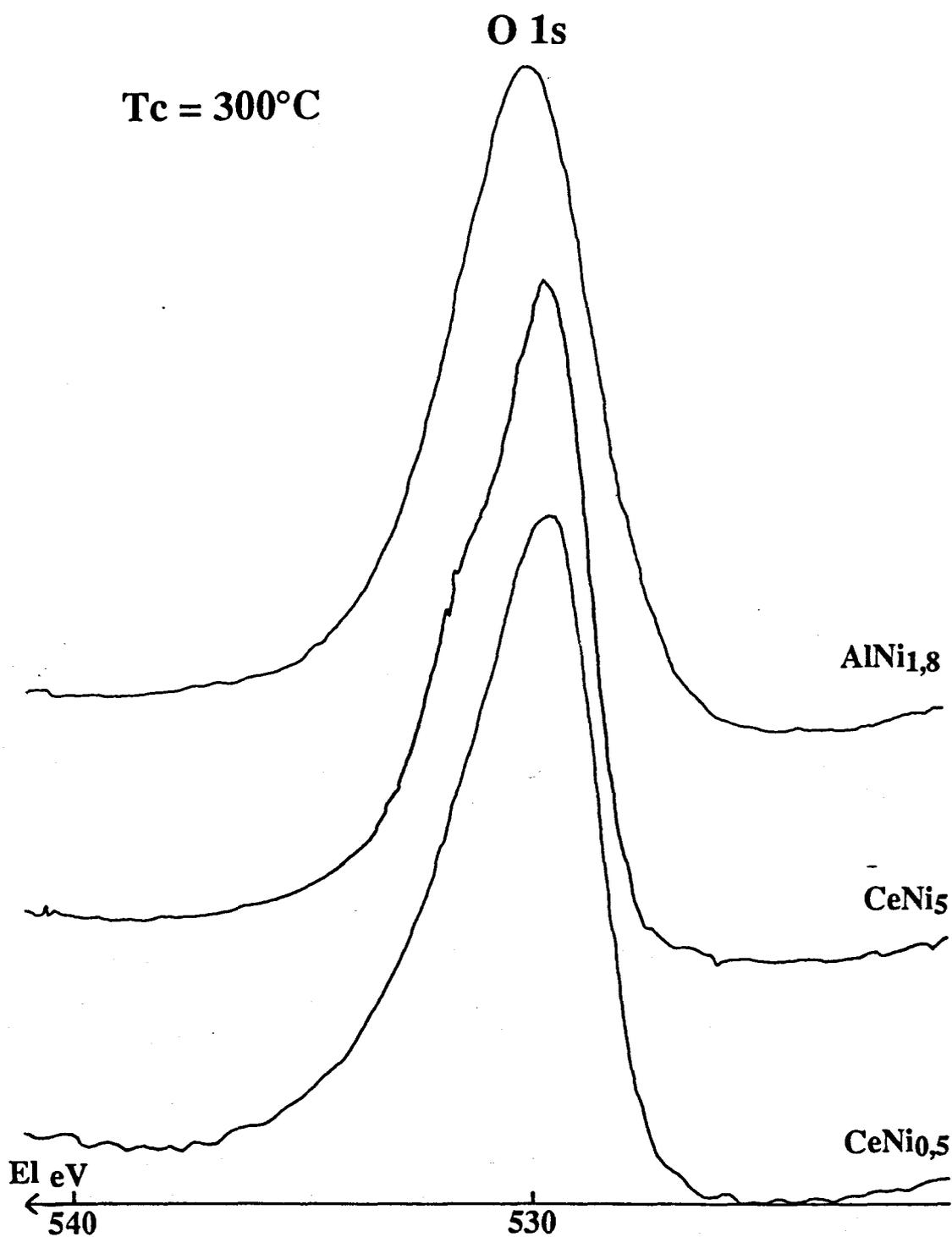


figure (III-45) Spectres XPS de l'oxygène dans trois solides calcinés à 300°C

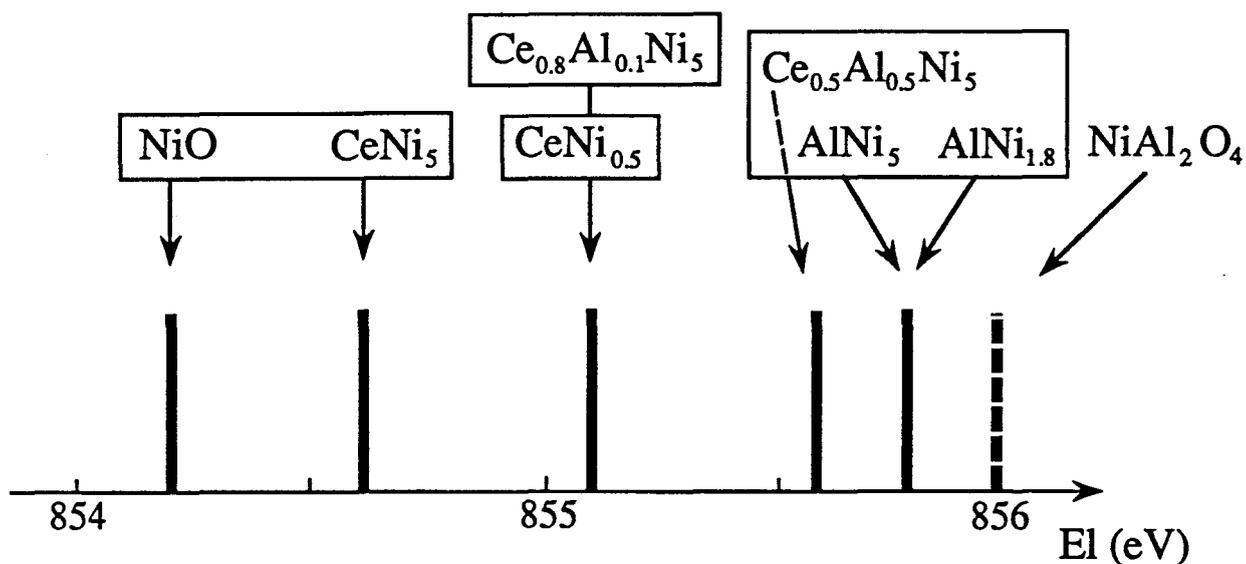


figure (III-46) Energie de liaison (El) de la raie Ni2p3/2 pour tous les solides

La justification de cette répartition des solides est donc basée, à la fois sur les valeurs de E_b et l'allure de la raie Ni2p3/2.

La figure (III-43) illustre l'évolution de ces deux critères sur des composés de deux catégories.

2-4 Discussion de la nature des espèces de surface

- Le solide $CeNi_{0.5}$ possède des espèces nickel particulières présentant des caractères différents des ions Ni^{2+} en site octaédrique. On peut affirmer qu'il s'agit certainement d'un nickel en forte interaction avec les ions Ce^{4+} . L'insertion de nickel en solution solide dans la cérine est en accord avec un tel comportement.

- Au contraire, le composé $CeNi_5$, à teneur élevée en nickel, offre de grandes similitudes avec NiO , et si l'on soupçonne par la technique XRD, la coexistence de nickel de type NiO et de nickel inséré dans la cérine, les caractéristiques des spectres restent fortement imprégnées par la première espèce.

- Pour les échantillons $AlNi_{1.8}$ et $AlNi_5$, les caractéristiques du spectre Ni2p3/2 sont proches de celle de Ni^{2+} dans $NiAl_2O_4$.

Ni^{2+} et Al^{3+} semblent donc intimement liés, même si Ni^{2+} n'apparaît pas en toute

rigueur comme un nickel de type aluminat, où par exemple le rapport d'intensités sat/pp est fort différent de celui de NiO [22]. Cette phase pourrait donc être une phase de type spinelle très mal organisée, et précurseur de la phase spinelle visible en XRD à très haute température. La coexistence d'une phase de type NiO n'est cependant pas exclue.

- Dans les composés ternaires, l'espèce nickel évolue en fonction de la teneur en aluminium, elle peut être plus ou moins de type Ni^{2+} dans NiO ou associée à des ions Al^{3+} dans une pseudo spinelle, dont on voit également l'apparition à très haute température par XRD dans $Ce_{0.5}Al_{0.5}Ni_5$.

A ce stade, la technique XPS ne peut argumenter en faveur d'une phase nickel insérée dans la cérine.

Pour les composés à teneur élevée en aluminium, les énergies de liaison des raies Al_{2s} et Al_{2p} sont plus faibles que celles observées classiquement dans Al_2O_3 , confirmant l'absence de cette phase. Elles sont peut-être à relier à une interaction nickel-aluminium. Peu de travaux ont été effectués sur la caractérisation de l'aluminium dans un aluminat de nickel; des auteurs [26] rapportent cependant une énergie de Al_{2s} à 119.3 eV dans une matrice spinelle, très proche de leur valeur obtenue dans une matrice alumine (119 eV).

III-I-D-3 PROPORTION DES ESPECES DANS LES PRECURSEURS OXYDES

Dans le cas de $CeNi_5$ et des composés ternaires, les raies du nickel 2p et 3s interfèrent respectivement avec les raies 3d et 4d du cérium. Des corrections ont été apportées pour tenir compte de la contribution réelle de chaque élément. Les calculs de rapports atomiques ont été menés à la fois à partir des zones spectrales ($Ni_{2p_{3/2}} + Ce_{3d}$) et ($Ni_{3p} + Ce_{4d}$). La ligne de base du niveau Ce_{4d} étant moins soumise à fluctuations, les valeurs du rapport Ni/Ce tirées des pics (Ni_{3p}, Ce_{4d}) sont celles retenues dans le tableau (III-47).

Pour les composés contenant de l'aluminium, les raies Al_{2s} et Ni_{3s} ainsi que Al_{2p} et Ni_{3p} ont des énergies de liaison très voisines, une même raie contient donc deux composantes, voire trois dans le cas des ternaires où les raies Ce_{4d} , Al_{2s} et Ni_{3s} se chevauchent. Les contributions réelles de chaque élément se sont avérées difficiles à calculer, tant par la complexité des raies que par le choix arbitraire de l'allure du fond spectral, en particulier pour Ce_{3d} . Pour obtenir des rapports Al/Ni satisfaisants, le recours à deux autres méthodes a été adopté:

a) La simulation par ordinateur permet de décomposer un pic et d'estimer ses diverses composantes, la mesure de leurs aires donnant alors accès à un rapport stoechiométrique de surface. Un exemple de simulation du pic (Al_{2s}, Ni_{3s}), fig(III-48), concerne $AlNi_5$.

solides	Ni/Ce (massique)	Ni/Ce (XPS)	Ni/Al (massique)	Ni/Al (AUGER)	Ni/Al simulation
CeNi ₅	5	5.8	-	-	-
AlNi ₅	-	-	5	2.4	2.3
Ce _{0.5} Al _{0.5} Ni ₅	10	10.2	10	2.5	2.3
Ce _{0.8} Al _{0.1} Ni ₅	6.25	6	10	nd	nd
CeNi _{0.5}	0.5	0.6	-	-	-
AlNi _{1.8}	-	-	1.8	0.8	0.9

tableau (III-47) Composition de surface des solides à l'état oxyde

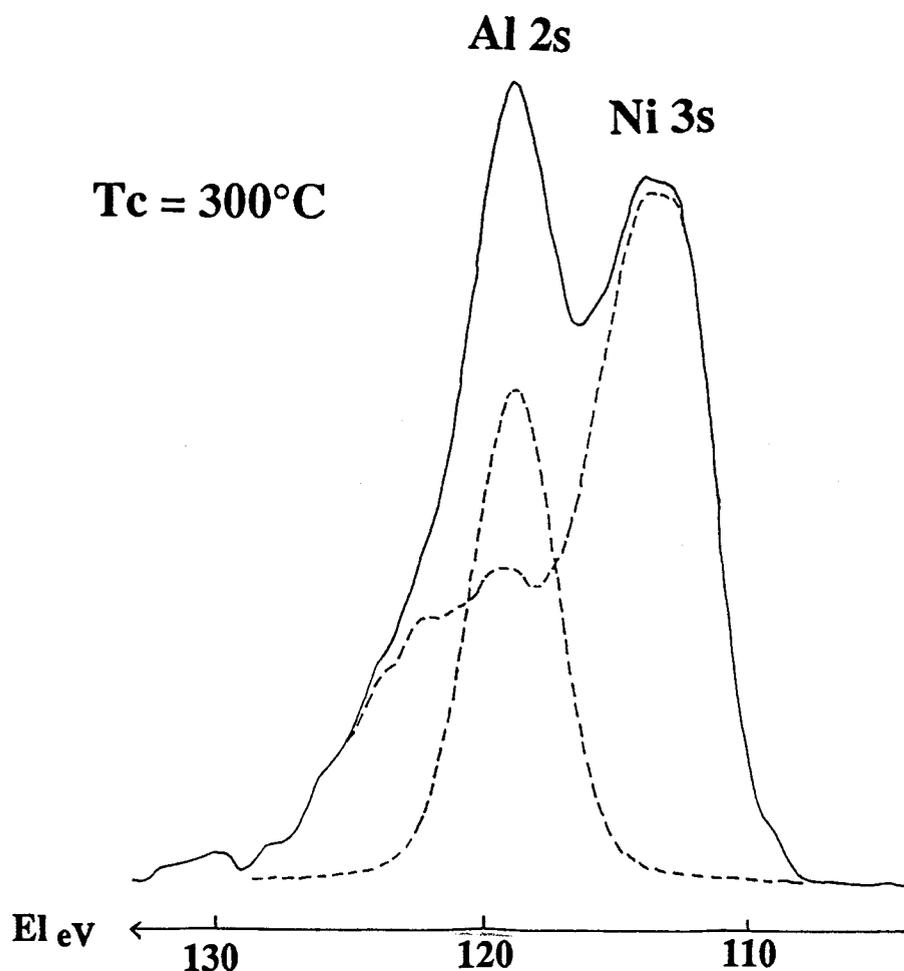


figure (III-48) Décomposition par simulation de la raie (Al2s, Ni3s) dans AlNi₅ calciné à 300°C

b) La spectroscopie Auger-Auger peut également fournir les rapports atomiques Ni/Al. Deux façons d'accéder au rapport d'intensités sont possibles: l'une à partir de la mesure de la hauteur des pics Auger, l'autre à partir de la mesure de l'aire de l'aile négative des pics, fig(III-49). Dans ces deux cas, les relations entre le rapport d'intensités mesuré et le rapport atomique ont été établies à partir des résultats de [27] et sont les suivantes:

$$nAl/nNi = 3.70 IAl/INi \text{ (mesure de la hauteur)}$$

$$nAl/nNi = 3.1 IAl/INi \text{ (mesure de l'aire)}$$

L'application de ces deux méthodes a donné lieu à des rapports atomiques Ni/Al quasi identiques (à ± 0.2 près).

Les valeurs de compositions de surface en nickel et aluminium (tableau III-47) issues de l'utilisation des deux techniques précédentes se recoupent bien, confirmant ainsi la fiabilité de ces deux méthodes, et en particulier, de l'analyse semi-quantitative AUGER.

Si les compositions en nickel et cérium (tableau III-47) sont peu éloignées des rapports massiques attendus, on constate par contre, un net enrichissement en aluminium des couches superficielles, deux fois supérieur pour $AlNi_5$ et $AlNi_{1.8}$, quatre fois dans le cas de $Ce_{0.5}Al_{0.5}Ni_5$. Dans le solide $Ce_{0.8}Al_{0.1}Ni_5$, aucun pic Auger n'a pu être relevé, tout comme aucune composante XPS relative à l'aluminium n'avait pu être mise en évidence. La quantité d'aluminium présente, même en raison d'un enrichissement en surface, est trop faible pour être détectée sur cet échantillon.

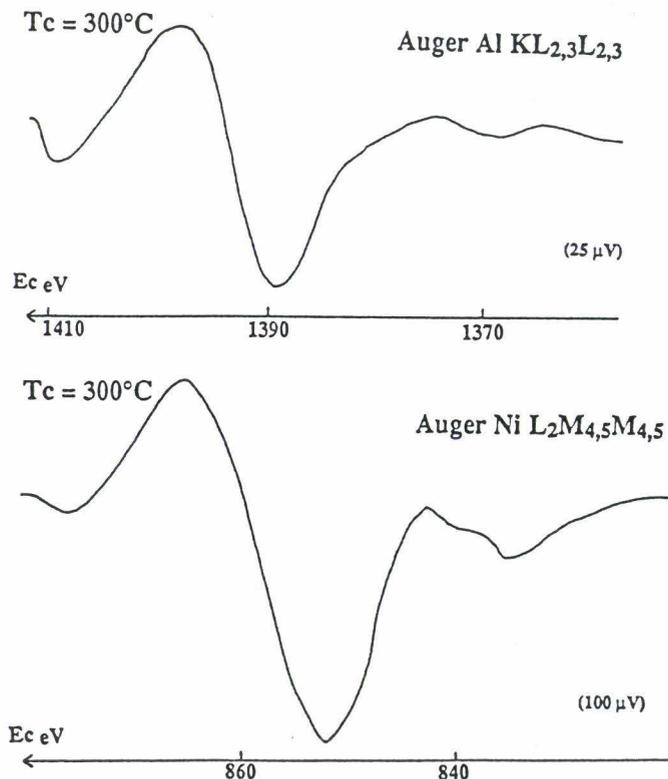


figure (III-49) Raies AUGER de l'aluminium et du nickel dans $AlNi_5$ calciné à $300^\circ C$

III-I-D-4 CONCLUSION

Les analyses semi-quantitatives mettent en évidence que:

- Les rapports Ni/Ce de surface sont proches de ceux obtenus en masse par analyse chimique.
- Pour les solides contenant de l'aluminium, hormis $Ce_{0,8}Al_{0,1}Ni_5$ pour lequel cet élément n'est pas détecté, la surface est nettement enrichie en aluminium.

Les résultats XPS et AUGER, portant en particulier sur l'analyse de l'espèce nickel, permettent de classer les solides en deux familles et deux solides distincts:

- $CeNi_{0,5}$, auquel l'insertion complète des ions Ni^{2+} dans la cérine confère des caractéristiques particulières.
- $Ce_{0,8}Al_{0,1}Ni_5$, où c'est la faible quantité d'aluminium qui permet d'isoler ce solide.
- NiR et $CeNi_5$ forment la première famille de solides. L'existence d'espèces nickel en solution solide dans $CeNi_5$ semble alors masquée par la majorité des espèces nickel cristallisant dans une phase NiO "libre".
- Les solides à forte teneur en aluminium, $AlNi_x$ et $Ce_{0,5}Al_{0,5}Ni_5$, deuxième famille de composés, dont les caractéristiques sont issues de la forte interaction nickel-aluminium. Cette interaction peut avoir lieu dans le cadre de l'insertion soit d'aluminium dans l'oxyde de nickel ou de nickel dans une phase Al_2O_3 . Les teneurs élevées en aluminium n'excluent pas l'existence d'une phase amorphe de caractéristiques spectrales proches de la phase spinelle $NiAl_2O_4$ aux côtés de la phase NiO non stoechiométrique, visible en XRD. Pour ces solides, il est à rappeler que les analyses des pics O1s et Al2p confirment l'absence de phase alumine, même non cristallisée.

III-I-E CONCLUSION DU CHAPITRE III PARTIE I

Toutes les études ont été effectuées dans le but de caractériser les solides calcinés à 300°C, qui se sont révélés les précurseurs les plus intéressants lors des tests catalytiques en hydrogénation.

Pour CeNi_{0.5}, les résultats de l'ensemble des techniques utilisées (thermogravimétrie, XRD, XPS, diffraction électronique) convergent vers l'existence d'une espèce nickel particulière, insérée dans le réseau de la cérine et formant un premier type de solution solide.

Pour CeNi₅, toutes les analyses sont fortement imprégnées des caractéristiques de la phase cristallisée oxyde de nickel. La présence de la solution solide est à envisager avec une incorporation moindre du nickel dans la cérine.

Le calcul des rapports atomiques Ni/Ce mesurés aussi bien en surface que sur une profondeur de 1 micromètre ou en masse sont identiques aux erreurs d'incertitudes près incombant à chaque technique.

Les composés à forte teneur en aluminium, AlNi_x et Ce_{0.5}Al_{0.5}Ni₅, forment un groupe particulier vis à vis de toutes les techniques. L'analyse XRD a montré sans ambiguïté possible l'insertion d'aluminium dans l'oxyde de nickel, donnant lieu à un second type de solution solide. La spectrométrie XPS réfute l'existence d'une phase de type alumine et met en avant une forte interaction nickel-aluminium, compatible avec la présence de cette seconde solution solide, mais également avec une phase de type spinelle non visible en XRD.

La microanalyse effectuée sur AlNi₅ révèle la possibilité d'une certaine inhomogénéité, à l'échelle du micromètre, en accord avec la coexistence des phases de type spinelle et de type NiO précédemment citées. Cependant, à l'échelle de quelques nanomètres, le même échantillon apparaît homogène.

La plupart des techniques (XRD, XPS, microscopie électronique) dévoilent en premier lieu pour les composés ternaires un comportement intermédiaire entre les solides binaires nickel-cérium et nickel-aluminium, qui tend vers celui des AlNi_x avec l'augmentation de la teneur en aluminium.

Pourtant, la phase de type cérine est particulièrement modifiée, ce qui traduit sans nul doute l'impact de la présence d'aluminium sur le réseau de type cérine.

CHAPITRE III
ETUDE DES SOLIDES A L'ETAT
CALCINE

Partie II : Les solides à base de cuivre

III-II-A ETUDE DYNAMIQUE DE LA CALCINATION

III-II-A-1 LA THERMOGRAVIMETRIE

Pour ces échantillons, les thermocalcinations ont été effectuées jusque 800°C sous air reconstitué (20% d'oxygène et 80% d'azote). Le débit utilisé est de 5l/h et la vitesse de montée en température de 100°C/h.

1-1 Analyse des composés de référence

Les courbes de calcination de CeR et CuR apparaissent en figure (III-II-1).

1-1-1 CeR

Lors de la préparation de l'hydroxyde de cérium seul, que l'agent précipitant soit la potasse (KOH) dans les composés à base de nickel, ou la soude (NaOH) dans le cas présent, il n'a aucune influence sur la phase obtenue après séchage de l'hydroxyde: la diffraction de rayons X avait révélé en effet uniquement la présence d'oxyde de cérium dans les deux préparations.

La courbe de la perte de masse peut être découpée en quatre zones:

- de 120 à 280°C: la perte de masse est relativement forte (3.5%) par rapport au total de la masse perdue jusque 800°C (6.5%). Elle doit correspondre à la perte d'eau d'hydratation.

- de 280 à 500°C: la perte de masse est un peu moins accentuée, elle est assimilée à une déshydratation progressive.

- de 500 à 680°C: la perte de masse est encore ralentie, nous sommes ici dans le pseudo-palier.

- à partir de 680°C: le palier est atteint.

1-1-2 CuR

Pour ce solide, la courbe de calcination se divise en trois parties.

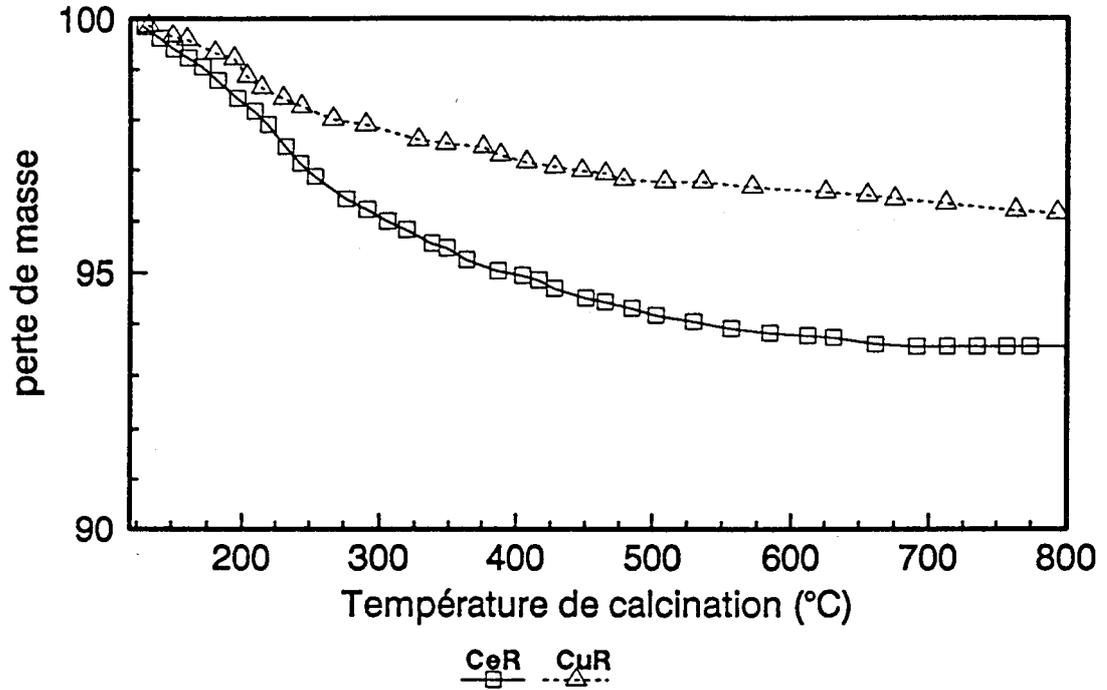
- de 120 à 250°C: la perte de masse est la plus conséquente.

- de 250 à 450°C: la perte continue d'être régulière avec toutefois une pente moins

accentuée.

- de 450 à 800°C: La perte faiblit mais sans toutefois atteindre de palier.

figure (III-II- 1) Calcination de CeR et CuR



1-1-3 conclusion

Conformément à l'étude de la diffraction des RX sur les solides séchés qui a montré que les transformations hydroxydes-oxyde (de cuivre ou de cérium) avaient lieu lors du séchage en étuve, les pertes de masse sont relativement faibles et essentiellement attribuables à la perte d'eau.

1-2 Les solides CeCux

Les courbes de calcination de quatre solides ($x=0.2, 0.5, 1, 2$) sont représentées sur la figure (III-II-2).

Les dernières parties de courbes à partir de 550°C sont à peu près similaires, elles

se présentent sous la forme de palier ou pseudo-palier, celui ci étant tout de même moins net pour l'échantillon de plus faible teneur en cuivre.

La première partie de courbe peut être détaillée. Les échantillons pour lesquels $x=0.2, 0.5,$ et 1 ont des comportements proches, les changements de pente sont simplement plus marqués avec l'augmentation de la teneur en cuivre. On observe donc:

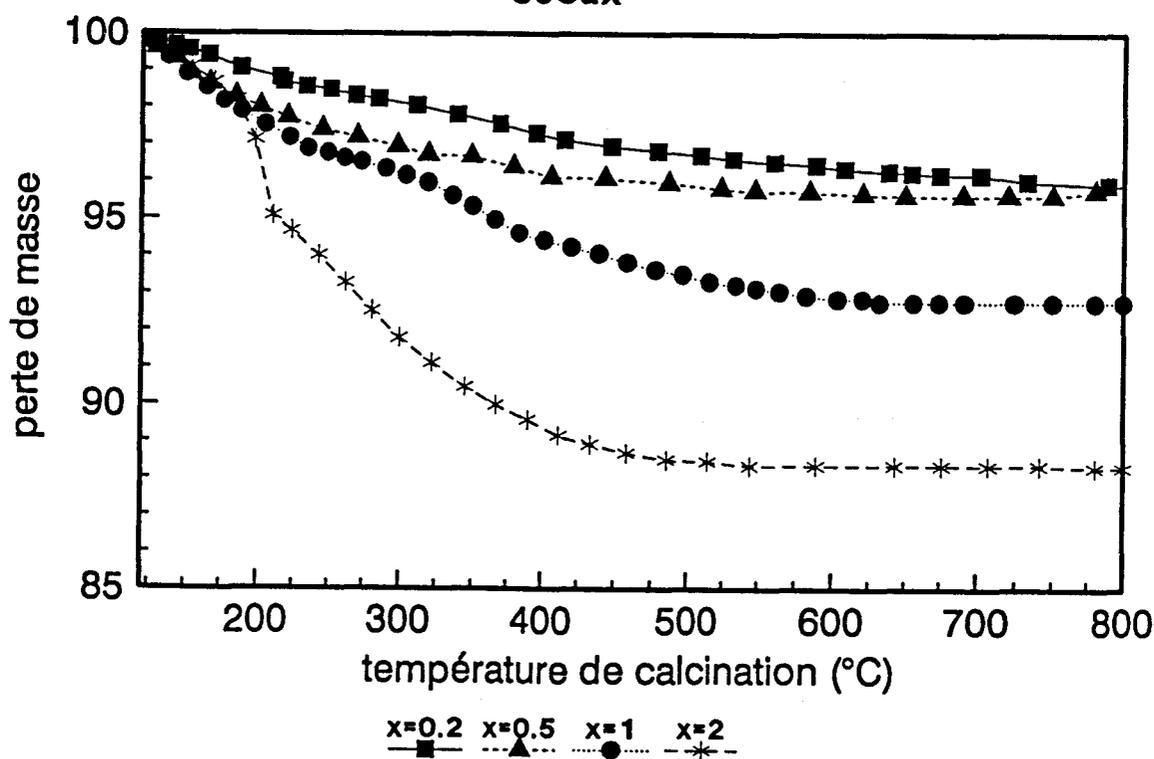
- une première zone, de pente relativement importante.
- un affaiblissement de cette pente.

- une pente à nouveau plus forte, sur une gamme très courte de température pour $CeNi_{0.2}$ et $CeNi_{0.5}$, où l'on peut même parler de rupture de pente, celle ci se situant vers $380^{\circ}C$. Pour $CeNi_1$, le point d'inflexion est à environ $340^{\circ}C$.

Dans $CeNi_2$, on distingue trois zones en première partie de courbe.

- une perte de masse similaire à celle visualisée dans $CeCu_1$ de 120 à $200^{\circ}C$, en relation avec une perte d'eau de cristallisation.
- un perte très accentuée, visible dans aucune autre courbe de 200 à $220^{\circ}C$.
- une diminution de la pente, qui reste très importante cependant de 220 à $420^{\circ}C$.

figure (III-II-2) Calcination des solides
 $CeCu_x$



1-3 discussion sur l'ensemble des thermogrammes

Les spectres de diffraction des $CeCu_{0.2}$ et $CeCu_{0.5}$ séchés, qui présentaient uniquement la phase cérine sont en accord avec l'allure générale du thermogramme de CeR, même si la perte de masse finale est plus importante (5.6%) pour CeR que pour les échantillons (environ 4%).

L'observation d'une phase supplémentaire à la cérine par DRX dans $CeCu_1$ séché peut sans doute expliquer, l'allure un peu différente de la courbe qui doit voir l'apparition d'oxyde de cuivre. Dans $CeCu_2$, l'hydroxyde de cuivre initialement présent doit se transformer en oxyde cuivrique en grande partie entre 200 et 220°C, le thermogramme est ensuite à rapprocher de celui de CuR.

III-II-A-2 LA DIFFRACTION DES RAYONS X

Les calcinations "in situ" de $CeCu_{0.5}$ et $CeCu_1$ sont maintenant suivies par XRD. Les courbes sont représentées en figure (III-II-3 et 4) respectivement. Les conditions de calcination sont identiques à celles utilisées lors de la thermogravimétrie.

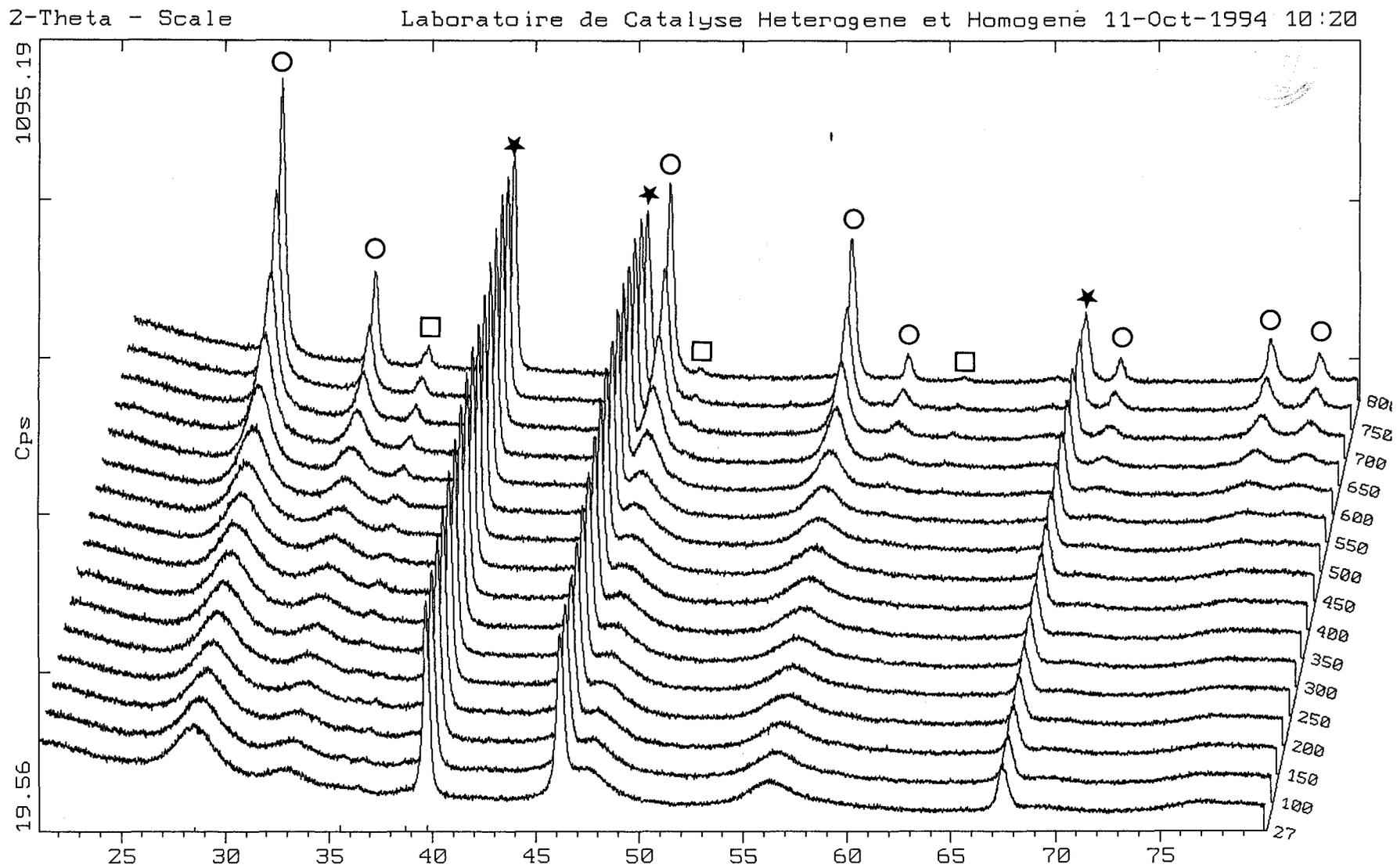
2-1 description de l'évolution des spectres de diffraction

2-1-1 $CeCu_{0.5}$ (fig III-II-3)

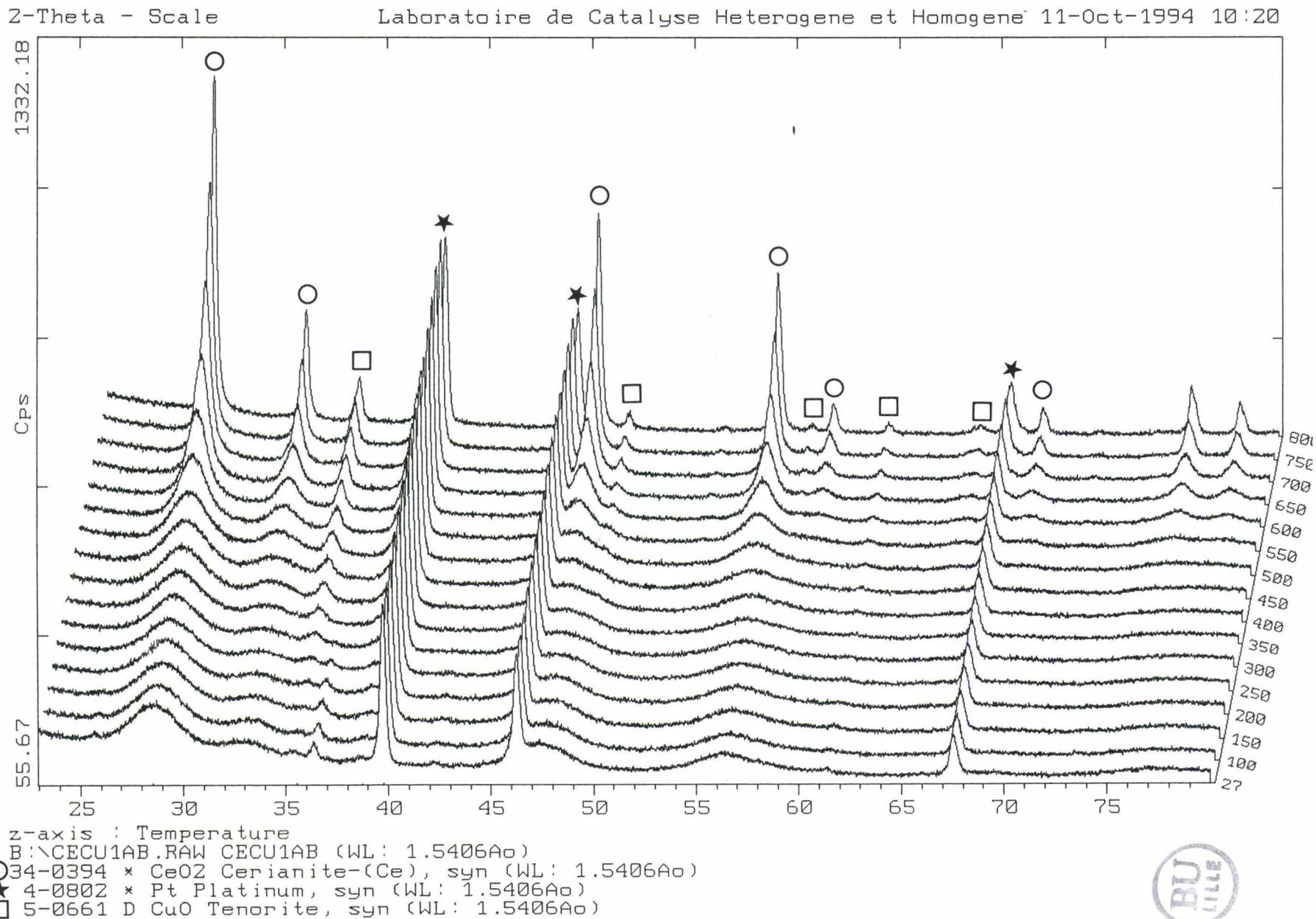
La phase CeO_2 semble la seule présente initialement, de très faibles raies sortent cependant du bruit de fond et pourraient être attribuables à l'espèce cuivre. La phase CuO ne commence à apparaître clairement qu'après 350°C; les raies très larges de l'oxyde de cérium s'affinent à partir de 550°C, l'amélioration de la cristallisation est alors régulière. Au contraire, la phase d'oxyde cuivrique ne montre qu'une faible évolution de ses pics de diffraction.

2-1-2 $CeCu_1$ (fig III-II-4)

En plus de la cérine, deux types de phases relatives au cuivre sont visibles, une sous forme CuO, l'autre mal identifiée (en raison de la faible intensité des pics et de leur nombre réduit), qui est une phase d'hydroxy-nitrate de cuivre, comme nous l'avons vu lors de l'étude

figure (III-II-3) Calcination de CeCu_{0.5} "in situ" suivie par diffraction X

z-axis : Temperature
 B:\CECU05A.RAW CECU05A (WL: 1.5406Ao)
 ○ 34-0394 * CeO₂ Cerianite-(Ce), syn (WL: 1.5406Ao)
 □ 5-0661 D CuO Tenorite, syn (WL: 1.5406Ao)
 ★ 4-0802 * Pt Platinum, syn (WL: 1.5406Ao)

figure (III-II-4) Calcination de CeCu₁ "in situ" suivie par diffraction X

de l'état séché. En effet, cette dernière disparaît complètement dès 350°C, température à laquelle les nitrates sont généralement transformés. La cristallisation de CuO s'améliore de ce fait, et ceci de façon régulière jusqu'à 800°C. L'amélioration de la cristallisation de CeO₂ intervient après 450°C, elle est régulière et du même ordre que celle observée dans CeCu_{0,5} à haute température.

2-2 Comparaison avec les résultats de thermogravimétrie

Pour les deux solides, après 600°C, les thermogrammes atteignent un palier, au moment où les pics de diffraction s'affinent fortement avec l'augmentation de la température. La différence entre les deux thermogrammes se situant entre 200 et 600°C s'explique largement d'une part, par la disparition dans CeCu₁ à 350°C de la phase de type nitrates basiques de cuivre qui conditionne l'amélioration de la phase CuO, et d'autre part par l'affinement plus rapide des pics de CeO₂ dans CeCu₁, ayant lieu dès 450°C.

III-II-B ETUDE STRUCTURALE ET TEXTURALE APPROFONDIE DES SOLIDES CALCINES

Les thermogrammes ont montré que le palier ou pseudo palier de calcination n'était atteint qu'à partir de 450°C. Les températures de calcination étudiées sont donc 400°C, 700 et 800°C, les solides étant calcinés pendant quatre heures dans un réacteur classique.

III-II-B-1 LA DIFFRACTION DES RAYONS X

1-1 Spectres des solides calcinés à 400°C.

La figure (III-II-5) regroupe les spectres de CeR et des composés $CeCu_x$ ($x \leq 0.5$). Les spectres de diffraction des solides $CeCu_x$ ($x > 0.5$) sont pour leur part représentés sur la figure (III-II-6).

En plus de la cérine, seule phase présente dans $CeCu_{0.1}$ et $CeCu_{0.2}$ (fig III-II-5), dans le spectre de l'échantillon $CeCu_{0.5}$, apparaissent très faiblement, sortant à peine du bruit de fond, deux pics attribuables à l'oxyde de cuivre.

Le bruit de fond, et de façon plus marquée, la largeur des raies de diffraction de la cérine vont croissants avec l'augmentation de la teneur en cuivre, sauf pour le solide $CeCu_{0.2}$, comme nous l'avons déjà remarqué lors de l'étude de l'état séché effectuée dans le chapitre II.

D'un point de vue position des pics, ceux ci apparaissent globalement bien placés par rapport à la référence donnée par le fichier JCPDS.

Tous les solides $CeCu_x$ ($x > 0.5$) cristallisent sous deux phases CeO_2 et CuO (fig III-II-6). Là encore, l'augmentation de la teneur en cuivre provoque un accroissement du bruit de fond. La phase d'oxyde de cérium est d'ailleurs très pauvrement cristallisée dans $CeCu_5$. Cependant, il faut noter que l'élargissement des raies de type cérine n'est plus visible par passage de $CeCu_1$ à $CeCu_2$.

Pour tous les échantillons, un léger déplacement des pics de la phase cérine vers les plus hautes valeurs de 2θ est visible, et apparait en particulier sur le pic 111 isolé (figure III-II-7).

Pour les pics de CuO qui sont relativement fins dès le spectre de $CeCu_2$, la largeur à mi-hauteur croît avec l'augmentation de la teneur en cuivre, d'un point de position, ils semblent globalement en accord avec les valeurs du fichier JCPDS. Il est cependant difficile de les caractériser. En effet, les raies sont des doublets, il serait donc nécessaire de les séparer pour discuter plus en avant.

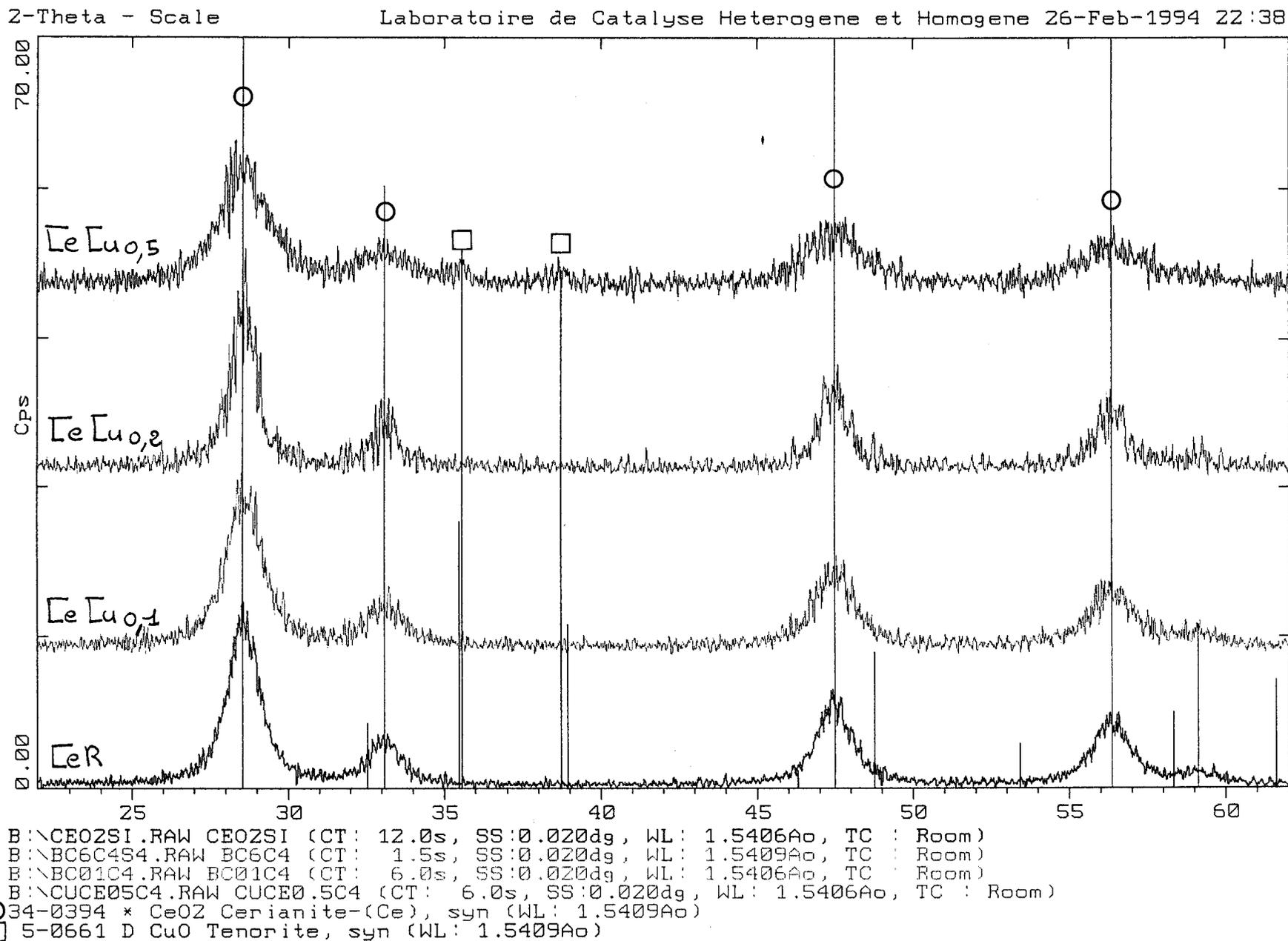
figure (III-II-5) Spectres de diffraction X de CeR et CeCu_x (x ≤ 0.5) calcinés à 400°C

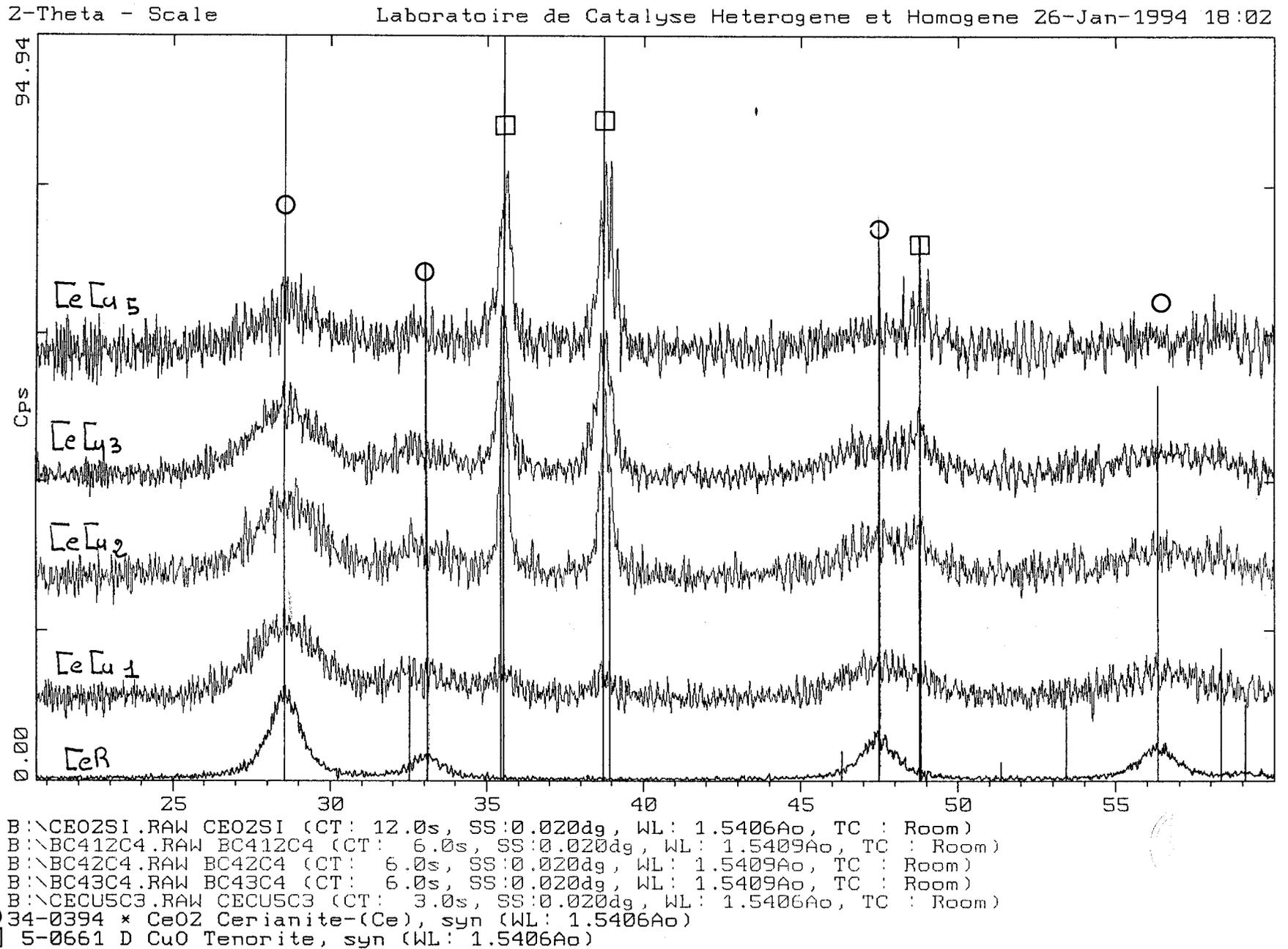
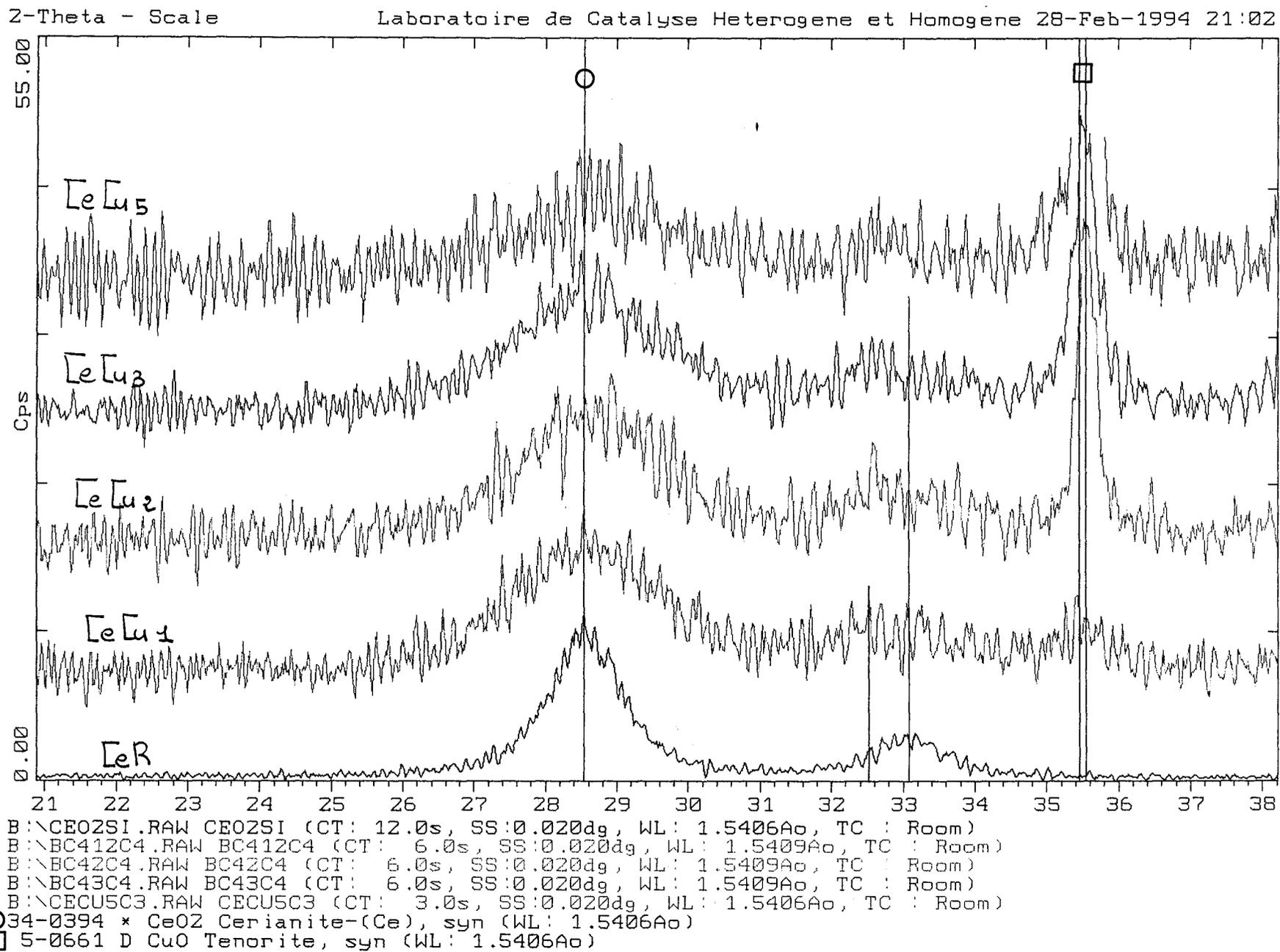
figure (III-II-6) Spectres de diffraction X des solides $CeCu_x$ ($x > 0.5$) calcinés à 400°C

figure (III-II-7) Agrandissement de la figure (III-II-6) centré sur le pic 111 de la cérine



On observe toujours, comme lors de l'étude effectuée dans le chapitre II peu de différences sur l'intensité des pics de la phase CuO entre $CeCu_{0,5}$ et $CeCu_1$, bien que la teneur en cuivre double d'un solide sur l'autre.

Pour les solides à faible teneur, $CeCu_x$ ($x \leq 0.5$), la largeur de raies augmente avec la teneur en cuivre, ce phénomène étant vraisemblablement dû à l'interaction cuivre-cérium et se poursuivant jusque $CeCu_1$. Cependant alors que les déplacements des pics de CeO_2 sont nets pour les fortes teneurs en cuivre, ils n'apparaissent pas si $x \leq 0.5$. Une meilleure cristallisation de la phase de type cérine devrait permettre de voir s'il existe sans ambiguïté possible un déplacement de ces pics pour les faibles teneurs. C'est pourquoi les échantillons $CeCu_x$ ($x \leq 0.5$) ont été calcinés à $800^\circ C$ et étudiés par diffraction X

1-2 Spectres des solides $CeCu_x$ ($x \leq 0.5$) calcinés à $800^\circ C$

La figure (III-II-8) regroupe les spectres de diffraction des composés calcinés à $800^\circ C$.

Les pics de diffraction relatifs à la phase cérine sont tous très fins. et quasi-similaires au premier abord dans les trois composés. La phase CuO, visible dans $CeCu_{0,5}$ l'est nettement moins dans les deux autres solides, où malgré la forte température de calcination, les pics sont à peine visibles.

Cependant, un agrandissement (fig III-II-9) centré en particulier sur le pic 111 de la phase cérine met cette fois en évidence non seulement un déplacement net de ce pic vers les plus grandes valeurs de 2θ et ceci pour les trois solides, mais également un élargissement par passage de $CeCu_{0,1}$ à $CeCu_{0,5}$, $CeCu_{0,2}$ ne semblant toujours pas suivre cette évolution de la largeur de raies.

1-3 Discussion

Les conclusions tirées de l'étude des solides à l'état séché et relatives à la phase cérine se confirment. Des ions cuivriques pourraient s'insérer dans cette phase provoquant un certain désordre dans la maille cristalline, visible par l'accroissement du bruit de fond, l'augmentation de la largeur de raies jusque $CeCu_1$, et le déplacement de ces raies visibles en particulier pour les solides à forte teneur en cuivre calcinés à $400^\circ C$. Les spectres de diffraction des solides de faible teneur calcinés à $800^\circ C$ révèlent un déplacement des pics de la phase de type cérine vers les plus hautes valeurs de 2θ .

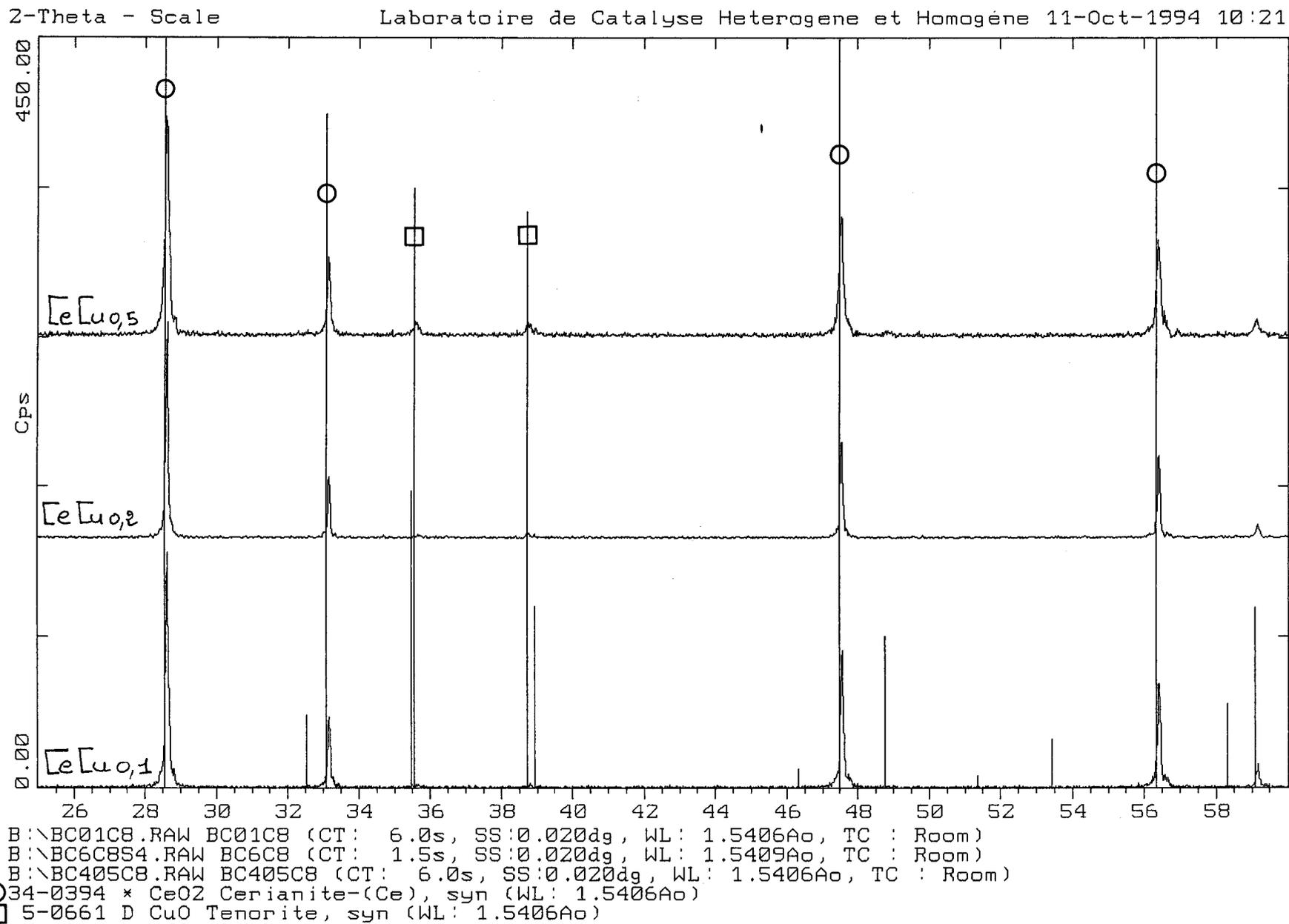
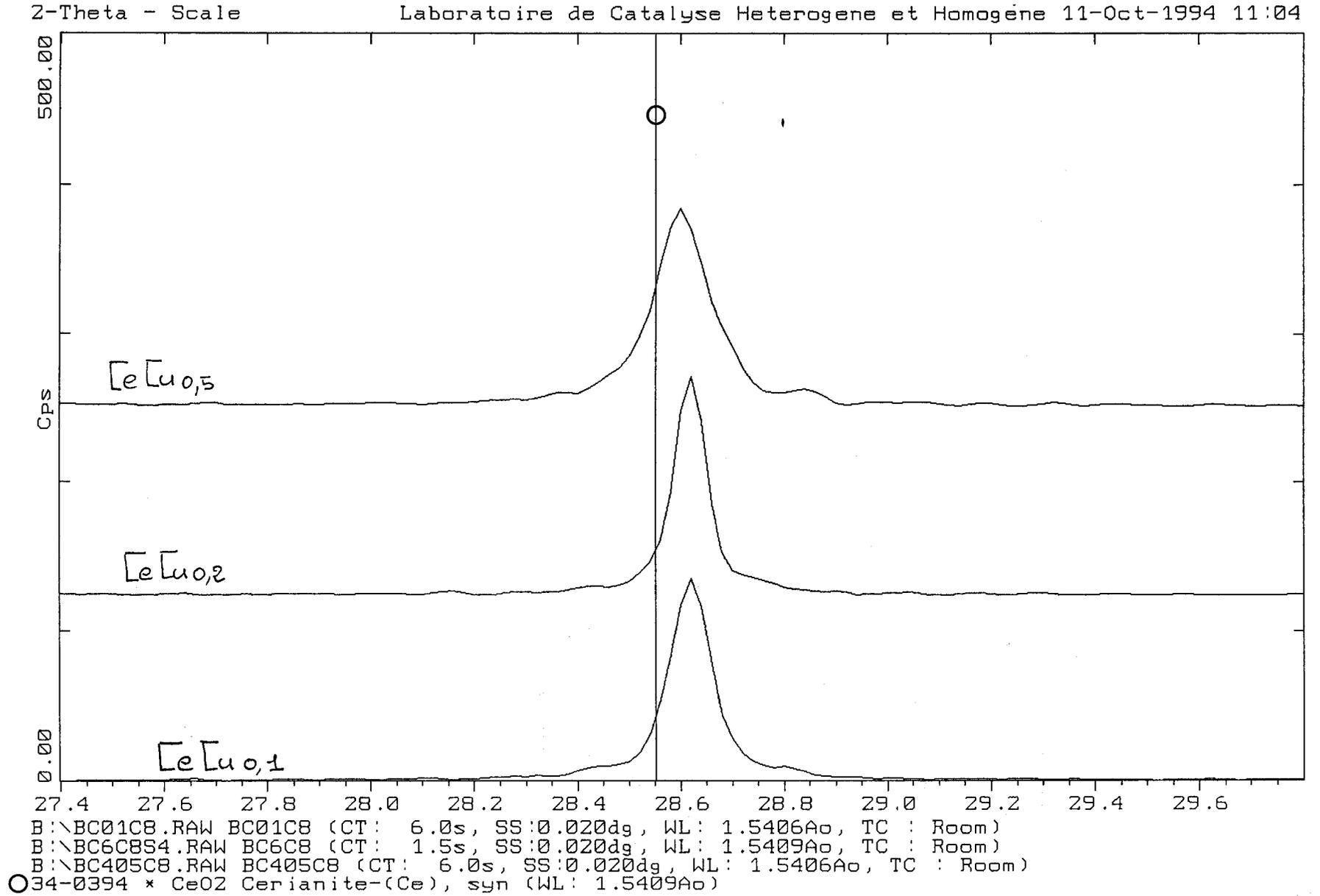
figure (III-II-8) Spectres de diffraction X des solides CeCu_x ($x \leq 0.5$) calcinés à 800°C 

figure (III-II-9) Aggrandissement de la figure (III-II-8) centré sur le pic 111 de la cériane



L'insertion des espèces cuivre dans la phase CeO_2 croît donc vraisemblablement jusque CeCu_1 , même si, dès le rapport $\text{CeCu}_{0,5}$, aux côtés de la solution solide est présente une phase oxyde de cuivre libre.

Ces résultats sont à rapprocher d'une étude antérieure sur des composés CeNi_x ($0.1 \leq x \leq 7$) [10], où l'existence d'une solution solide de nickel dans la cérine avait été mise en évidence pour tous les composés, ceux de plus forte teneur (pour $x \geq 0.5$) contenant également une phase NiO libre.

III-II-B-2 LES AIRES SPECIFIQUES

Le tableau (III-II-10) regroupe les aires spécifiques des solides calcinés à 400°C . Le tableau (III-II-11) s'intéresse aux solides calcinés à 700°C .

solides	CeR	CeCu _{0,1}	CeCu _{0,2}	CeCu _{0,5}	CeCu ₁	CeCu ₂	CeCu ₃	CuR
A.S	97	136	80	100	105	87	28	8

tableau (III-II-10) Aire spécifique (A.S) en m^2/g des solides calcinés à 400°C .

solides	CeR	CeCu _{0,1}	CeCu _{0,2}	CeCu ₁	CeCu ₂	CeCu ₃
A.S	12	27	12	44.5	28	5.1

tableau (III-II-11) Aire spécifique (A.S) des solides calcinés à 700°C

A 400°C , pour une teneur $x \leq 2$ en cuivre dans les CeCu_x , seul $\text{CeCu}_{0,1}$ bénéficie d'une augmentation conséquente de l'aire par rapport à celle de CeR, sinon la variation des aires spécifiques est faible et les valeurs sont proches de l'aire déterminée pour CeR. L'ajout de cuivre à ces teneurs a donc peu d'impact sur la valeur des aires, même si on semble noter un affaiblissement de cette aire en fonction de l'augmentation de la teneur

Avec l'augmentation de la température de calcination, toutes les valeurs des aires diminuent fortement et passent cette fois par un maximum pour l'échantillon CeCu_1 . CeR et $\text{CeCu}_{0,2}$ présentent encore des valeurs identiques. L'échantillon de plus forte teneur en cuivre étudié, CeCu_3 possède à nouveau l'aire la plus faible.

Pour la réelle signification des résultats, il est nécessaire de garder à l'esprit que certains solides contiennent du sodium, dont une des propriétés est de remonter en surface avec l'augmentation de la température de calcination. Des travaux dans la littérature [28] mentionnent également le rôle du sodium sur la diminution des aires spécifiques.

III-II-C ANALYSE DE SURFACE

Le composé $CeCu_{0,5}$ a été choisi pour être étudié par XPS. D'une part, sa teneur en cuivre ($Ce/Cu = 0.5$) le rapproche du $CeNi_{0,5}$ à teneur équivalente en cation métallique, d'autre part, des caractéristiques particulières ont pu être révélées par l'observation des spectres de diffraction. En effet, une partie du cuivre qui n'apparaît pas sous forme CuO par XRD pour le solide calciné à $400^{\circ}C$ pourrait se trouver en solution solide dans la cérine, de manière analogue à ce qui se passe pour le nickel dans le composé $CeNi_{0,5}$.

Afin d'examiner une surface "propre", le solide est recalciné sous air "in situ" pendant quatre heures à $400^{\circ}C$.

III-II-C-1 GENERALITES SUR L'ANALYSE XPS DU CUIVRE

1-1 Raie $2p_{3/2}$ du cuivre

Le photopic d'électrons $2p_{3/2}$ présente diverses formes bien caractéristiques. Dans le cas où ne sont présentes que les espèces $Cu(I)$ ou $Cu(0)$, le photopic de l'électron $2p_{3/2}$ n'est constitué que d'un pic principal étroit. Le pic $Cu_{2p_{3/2}}$ caractéristique de l'ion cuivrique comporte une raie principale (pp) et une raie satellite (sat) juxtaposée à la précédente, à plus basse énergie cinétique, traduisant le processus nommé "shake-up".

La raie satellite témoigne de la présence de cuivre dans un état d'oxydation II, mais une exploitation plus fine peut apporter des informations sur le type de symétrie de l'ion engagé dans un oxyde donné. Ainsi le rapport de l'intensité du pic satellite à l'intensité du pic principal informe sur l'environnement des ions Cu^{2+} .

1-2 Raie Auger du cuivre

Comme nous l'avons vu pour les composés à base de nickel, l'électron Auger possède une énergie indépendante de l'énergie initiale utilisée pour la photoémission, les raies Auger sont par conséquent caractérisées par les énergies cinétiques correspondantes. La position du maximum de la raie Auger $CuL_3M_{4,5}M_{4,5}$ du cuivre permet dans certains cas de différencier des espèces cuivre ayant les mêmes énergies de liaison pour le niveau $2p_{3/2}$.

III-II-C-2 NATURE DES ESPECES DE SURFACE DANS CeCu_{0.5}

2-1 Le cérium

La première investigation a consisté à vérifier qu'il n'existait pas d'évolution des raies de cérium correspondant à une réduction partielle sous le faisceau de RX, comme dans le cas de la cérine seule. L'analyse et les commentaires sur ce solide de référence n'ont pas été repris car ils sont tout à fait similaires à ceux précédemment effectués dans le cadre des solides à base de nickel.

Il semblerait donc que le cérium associé à un cation métallique (cuivre ou nickel) n'ait plus le même comportement et soit en quelque sorte protégé de la transformation induite par les RX.

L'analyse du niveau 3d du cérium (fig III-II-12) est en accord avec la présence d'ions Ce⁴⁺ de l'oxyde de cérium. L'allure du spectre et les positions des pics (tab III-II-13) sont semblables (à ± 0.2 eV) à celles trouvées dans les divers composés à base de nickel. Là encore, il est difficile de trancher entre un spectre à 6 ou 8 composantes, selon les deux formes proposées dans la littérature.

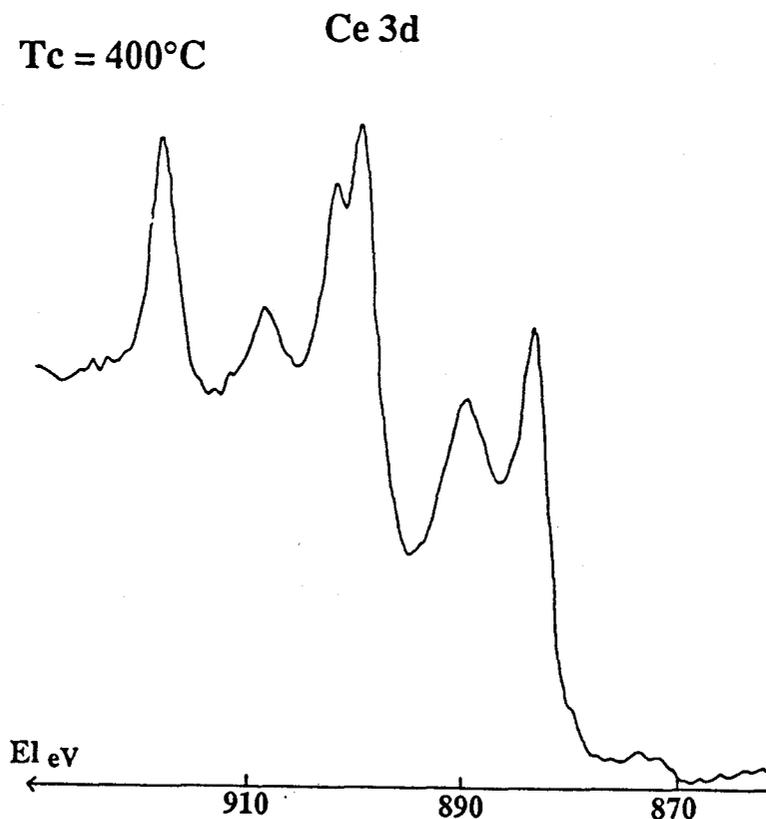


figure (III-II-12) Spectre XPS du cérium dans CeCu_{0.5} calciné à 400°C

u'''	u''	u'	u	v'''	v''	v'	v
917.6	908.3	nd	901.6	899.4	889.8	nd	883.4

nd: non déterminé

tableau (III-II-13) Energie d'électrons (en eV) des raies observées dans le spectre 3d du Ce^{4+} du composé $CeCu_{0,5}$

2-2 Le cuivre

Le spectre de la raie $Cu2p_{3/2}$ (fig III-II-14) comporte un pic principal et un pic satellite associés. Conformément aux données de la littérature (tableau III-II-15), le cuivre se trouve donc sous forme Cu^{2+} .

Les caractéristiques spectrales du pic $Cu2p_{3/2}$ sont les suivantes:

$$E_l(\text{pp}) = 934.4 \text{ eV}$$

$$I(\text{sat})/I(\text{pp}) = 0.47$$

$$\text{largeur à mi-hauteur}(\text{pp}) = 3.9 \text{ eV}$$

$$E_c(\text{raie Auger } CuL_{3M_{4,5}M_{4,5}}) = 917 \text{ eV, (fig III-II-16)}$$

L'ion cuivrique dans $CeCu_{0,5}$ présente des caractéristiques très légèrement différentes de celles observées pour un ion Cu^{2+} dans une matrice oxyde de cuivre.

Il est bien sûr également différent d'un ion Cu^{2+} dans une phase $Cu(OH)_2$ (tableau III-II-15). De plus, l'analyse du niveau $O1s$ (fig III-II-17) dont la valeur d'énergie de liaison est de 529.8 eV, ainsi que la forme de ce pic qui ne comporte pas d'épaulement aux plus hautes valeurs d'énergie de liaison, confirme la présence d'oxygène uniquement sous la forme O^{2-} , en tant qu'oxygène du réseau.

La diffraction des RX alliée à la thermogravimétrie avaient suggéré la présence de cuivre en partie sous forme de solution solide dans la cérine. Il semble bien que cette hypothèse ne soit pas contredite par les résultats d'analyse de surface, même si l'XPS n'est pas en mesure de donner pour notre étude la quantité de cuivre présente sous cette forme insérée.

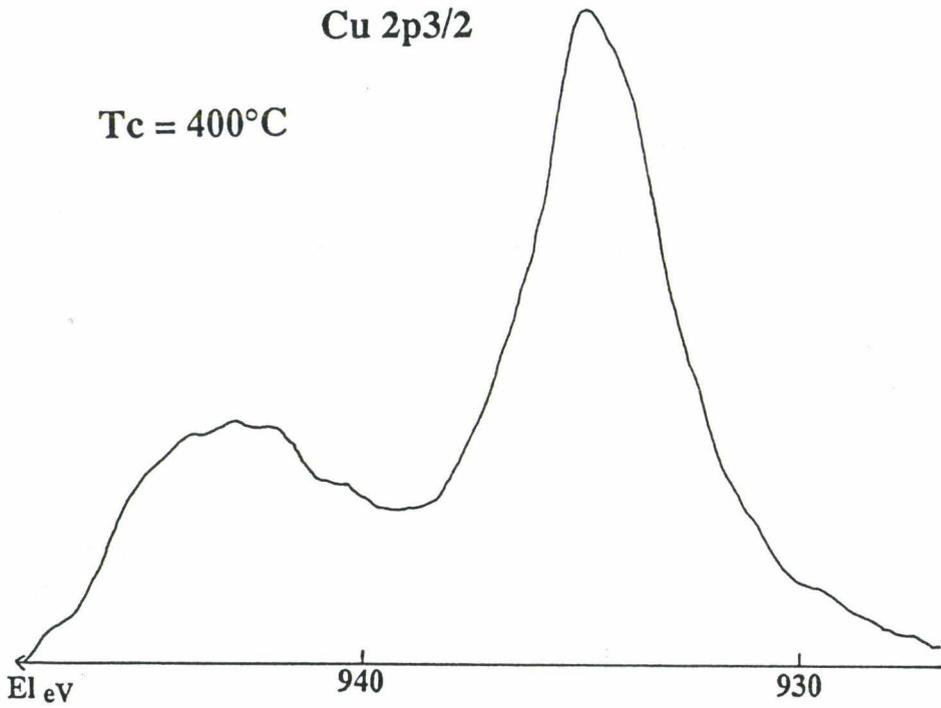


figure (III-II-14) Spectre XPS du cuivre dans $\text{CeCu}_{0.5}$ calciné à 400°C

Etat d'oxydation	Energies (eV)			
	Cu2p3/2	CuL ₃ M _{4,5} M _{4,5}	sat/pp	références
Cu	932.67	918.65	0	[29]
	932.6	918.8	0	[30]
	932.7	918.6	0	[31]
Cu ⁺ (Cu ₂ O)	932.6	916.6	0	[32]
	933.1	916.2	0	[33]
	932.7	916.6	0	[31]
Cu ²⁺ (CuO)	933.8	917.9	0.55	[32]
	933	917.9		[34]
	933.8	917.6	0.55	[31]
Cu ²⁺ (Cu(OH) ₂)	935.2	915.9	0.74	[35]

tableau (III-II-15) Principales caractéristiques spectrales du cuivre sous différents états d'oxydation.

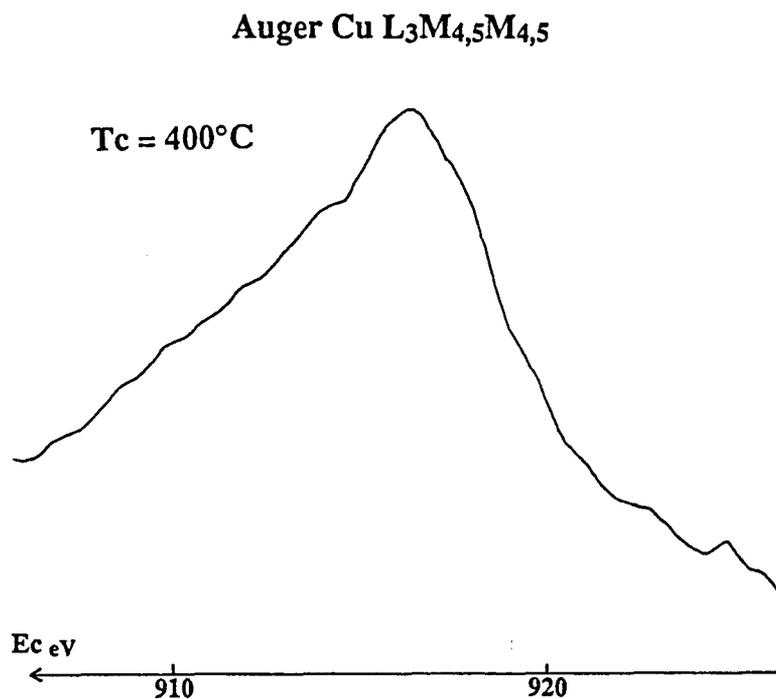


figure (III-II-16) Raie auger du cuivre dans $\text{CeCu}_{0.5}$ calciné à 400°C

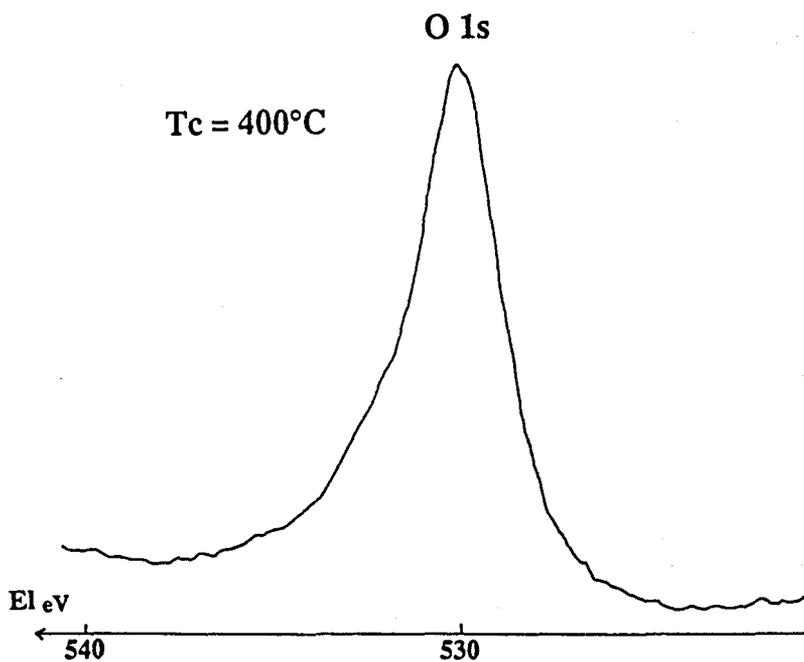


figure (III-II-17) Spectre XPS de l'oxygène dans $\text{CeCu}_{0.5}$ calciné à 400°C

III-2-C-3 REPARTITION DES ESPECES DE SURFACE DANS $\text{CeCu}_{0.5}$

Les calculs des rapports atomiques ont été menés à la fois à partir des zones spectrales ($\text{Cu}2p_{3/2} + \text{Ce}3d$) et ($\text{Cu}3p + \text{Ce}4d$). La première zone conduit à un rapport $\text{Cu}/\text{Ce} = 0.47$, effectif dans les 10-20 premiers angströms; au delà le rapport Cu/Ce a une valeur de 0.25, obtenue par l'analyse de la deuxième zone spectrale considérée. Comme nous l'avions remarqué pour les composés à base de nickel, il est vrai que la ligne de base de la raie spectrale $\text{Ce}3d$ est difficile à déterminer avec précision. Toutefois, l'incertitude sur la valeur du rapport Cu/Ce que pourrait entraîner un choix particulier de ligne de base est loin d'expliquer une valeur du rapport Cu/Ce passant du simple au double.

Au vu de cette importante variation que nous cherchons à expliquer, les rapports d'espèces émettrices d'électrons $\text{Cu}2p_{3/2}$ et $\text{Cu}3d$ d'une part, $\text{Ce}3d$ et $\text{Ce}4d$ d'autre part ont été calculés. Les résultats donnent:

$$n(\text{Ce}3d)/n(\text{Ce}4d) = 0.96 \quad n(\text{Cu}2p_{3/2})/n(\text{Cu}3p) = 1.78$$

L'espèce cuivre ne possède pas la même densité d'atomes selon la profondeur d'analyse. La variation de composition de surface en fonction de cette profondeur d'analyse est donc imputable à l'espèce cuivre.

Un modèle d'empilement de couches (fig III-II-18) tenant compte des variations de concentration en cuivre enregistrées peut alors être proposé:

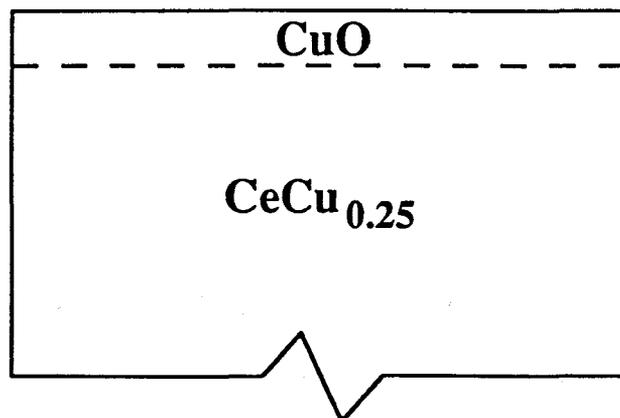


figure (III-II-18) Modèle d'empilement de couches dans le solide $\text{CeCu}_{0.5}$

Ainsi sur 100 Å, correspondant à la valeur totale de la profondeur analysée par XPS, la contribution de CuO en extrême surface (fig III-II-18) apparaît négligeable et le rapport Cu/Ce trouvé est de 0.25. Par contre, une analyse en plus faible profondeur, de 10 à 20 Å prend largement en compte la présence de ce CuO et fait augmenter le rapport Cu/Ce jusque 0.47. Ce dernier résultat est curieusement pratiquement égal à la composition en masse obtenue par l'analyse CNRS de l'échantillon CeCu_{0.5}.

III-II-C-4 CALCUL DE L'ÉPAISSEUR DE COUCHE DE CUO

Afin de compléter ce modèle d'empilement des couches, des essais de calculs de l'épaisseur de la couche de CuO ont été entrepris.

L'hypothèse est la suivante: la composition telle que Cu/Ce = 0.25 est homogène sur toute la profondeur d'analyse XPS et l'écart à cette composition est dû à la ségrégation de CuO en extrême surface.

Le modèle d'une couche d'épaisseur d de CuO à la surface du solide nous conduit à la relation suivante:

$$\frac{I_{Cu2p3/2}}{I_{Ce3d}} = \frac{I_{CuO}^{\infty} \cdot [1 - \exp(-d/\lambda_{Cu}^{CuO})]}{I_{Ce}^{\infty} \cdot [\exp(-d/\lambda_{Ce}^{CuO})]}$$

L'ensemble des calculs est détaillé en annexe 2.

Aux valeurs d'énergies cinétiques utilisées, 550-580 eV, le libre parcours moyen λ_{Cu} (ou λ_{Ce}) est estimé à 12 Å.

A partir des valeurs des intensités et des énergies cinétiques déduites de l'analyse des spectres, nous obtenons dans le cadre de cette hypothèse une épaisseur de la couche d très proche de 1 Å. Cette valeur de 1 Å n'a pas de réalité chimique, mais il est tout à fait envisageable d'avoir par exemple une couche de CuO d'épaisseur 10 Å répartie sur un dixième de la surface de l'échantillon.

III-II-C-5 COMPARAISON AVEC LES VALEURS DONNEES PAR LA CHIMIE

Pour être sûr de la réalité du modèle proposé, donc d'une part, de l'incorporation en masse du cuivre, et d'autre part de la possibilité d'avoir effectivement une très faible épaisseur de CuO en surface, il est intéressant de calculer une valeur approchée de l'épaisseur que l'on trouverait si la quantité totale d'oxyde de cuivre contenue dans

l'échantillon se déposait en surface.

Partant d'une cérine calcinée à 400°C et d'aire spécifique égale à $97 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, la teneur en cuivre telle que $\text{Cu}/\text{Ce} = 0.5$ impose une couche d'oxyde de cuivre d'épaisseur égale à 4 Å.

Cette valeur quatre fois plus élevée que l'épaisseur statistique de CuO trouvée précédemment, est en accord avec une insertion majoritaire de cuivre dans la masse. Ce cuivre, comme tend à le prouver l'ensemble des techniques de caractérisations utilisées se trouve en partie dans le réseau de la cérine et en partie sous forme d'oxyde cuivrique en extrême surface.

III-II-D CONCLUSION

Les solides à base de cuivre et de cérium préparés par coprécipitation admettent tout comme les solides à base de nickel et de cérium une insertion de cations métalliques dans la phase cérine, vraisemblablement croissante avec l'augmentation de la teneur en cuivre, du moins jusqu'au rapport $\text{Ce}/\text{Cu} = 1$.

Les analyses de surface effectuées sur le composé $\text{CeCu}_{0.5}$ montrent qu'une faible couche de CuO recouvre en partie un solide de composition $\text{CeCu}_{0.25}$; ceci recoupe tout à fait les résultats de diffraction de rayons X, à savoir que parallèlement à la solution solide, il existe dans CeCu_x une phase oxyde de cuivre cristallisée dès $x = 0.5$.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

- [1] J. Rathousky, A. Zukal, J. Starek, *Applied Catalysis A*, **94**, 167, (1993).
- [2] O. Clause, B. Rebours, E. Merlin, F. Trifiro, A. Vaccari, *J. Catalysis*, **133**, 231, (1992).
F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, *Catal. Today*, **11**, 173, (1991).
- [3] E.C. Kruissink, L. L. Van Reijen, *J. Chem. Soc. Far. Trans. I*, **77**, 649, (1981).
- [4] H.G.J. Lansink Rotgerink, H. Bosch, J.G. Van Ommen, J.R.H. Ross, *Applied Catalysis*, **27**, 41, (1986).
- [5] D.C. Puxley, I.J. Kitchener, C. Komodromos, N.D. Parkyns in "*Préparation of Catalyst III*", G.Poncelet, P. Grange, P.A. Jacobs (eds), Elsevier, Amsterdam, 254, (1983).
- [6] E.B.M. Doesburg, P.H.M. de Korte, H. Shaper, L.L. Van Reijen, *Applied Catalysis*, **11**, 155, (1984).
- [7] G. Busca, V. Lorenzelli, V.S. Escibano, *Chem. Mat.*, **4**, 595, (1992).
- [8] C. Binet, A. Jadi, J.C. Lavalley, *J. Chim. Phys.*, **89**, 1779, (1992).
- [9] J.L. Duplan, H. Praliaud, *Applied Catalysis*, **67**, 325, (1991).
- [10] G. Wrobel, M.P. Sohier, A. D'Huysser, J.P. Bonnelle, *Applied Catalysis A*, **101**, 73, (1993).
- [11] A.R. Gonzalez-Elipe, J.P. Holgado, R. Alvarez, G. Manuera, *J. Phys. Chem.*, **96**, 3080, (1992).
- [12] T.L. Barr "*Quantitative Surface Analysis of Materials*", ASTM STP 643, N.S. McIntyre, Ed., American Society for Testing and Materials, 83, (1978).

- [13] P.G. Harisson, D.A. Creaser, B.A. Wolfindale, M.A. Morris, in "*Catalysis Surface Characterisations*", T.J. Dines, and Al., Eds, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 261, (1992).
- [14] T. Tin, Y. Zhou, G.J. Mains, J.M. White, *J. Phys. Chem.*, **91**, 5931, (1987).
- [15] H.Y. Zhu, T. Hirata, *J. Materials Science Letters*, **12**, 749, (1993).
- [16] A. Laachir, V. Perrichon, A. Badri, J. Lamotte, E. Catherine, J.C. Lavalley, J.E. Fallah, L. Hilaire, L. Le Normand, E. Quéméré, G.N. Sauvion, O. Touret, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87**, 1601, (1991).
- [17] J.Z. Shyu, K. Otto, W.L.H. Watkins, G.W. Graham, R.K. Belitz, H.S. Gandhi, *J. Catalysis*, **114**, 23, (1988).
- [18] E. Ramaroson, J.F. Tempère, M.F. Guilleux, F. Vergand, H. Roulet, G. Dufour, *J. Chem. Faraday Trans.*, **88**, 1211, (1992).
- [19] P. Burroughs, A. Hamnett, A.F. Orchard, G. Thornton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1686, (1976).
- [20] E. Paparazzo, *Surf. Science Letters*, **234**, L 253, (1990).
- [21] S. Narayanan, K. Uma, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **84** (2), 521, (1988).
- [22] C.P. Li, A. Proctor, D.M. Hercules, *Applied Spectroscopy*, vol **38**, **6**, 880, (1984).
- [23] M. Pinabiau, thèse Lille, (1987)
- [24] E. Paparazzo, *Surface and Interface Analysis*, **12**, 115, (1988).
- [25] T.E. Madey, C.D. Wagner, A.J. Joshi, *J. Electr. Spectrosc. and Relat. Phenom.*, **10**, 359, (1977).
- [26] R.B. Shalvoy, B.H. Davis, *Surf. and Interface Analysis*, vol **2**, **1**, 11, (1980).
- [27] R. Payling, *J. Electron Spectrosc.*, **37**, 225, (1985).

- [28] F. M. Z. Zotin, L. Tournayan, J. Varloud, V. Perrichon, R. Frety, *Applied Catalysis A, General*, **98**, 99, (1993).
- [29] M.P. Seah, M.T. Antony, in "*Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*", Eds D. Briggs, M.P. Seah, J. Wiley and sons Ltd, (1983).
- [30] C.J. Powell, N.E. Erickson, T. Jach, *J. Vac. Science Technol.*, **20**, 625, (1982).
- [31] Alain Rives, thèse Lille, (1993).
- [32] C.D. Wagner, in "*Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*", Eds D. Briggs, M.P. Seah, J. Wiley and sons Ltd, (1983).
- [33] J. Haber, T. Machej, L. Ungier, J. Ziolkowski, *J. Solid State Chem.*, **25**, 207, (1978).
- [34] J.M. Machefert, A. D'Huysser, M. Lenglet, J. Lopitiaux, D. Delahaye, *Mat. Res; Bull.*, **23**, 1379, (1988).
- [35] S.W. Gaarenstroom, N. Winograd, *J. Chem. Phys.*, **67**, 3500, (1977).

CHAPITRE IV
ETUDE DES SOLIDES A L'ETAT
REDUIT

IV-A LA REDUCTION " IN SITU". ETUDE PAR THERMOGRAVIMETRIE ET DRX.

Cette étude est divisée en trois grandes parties qui concernent les composés de référence, les composés de type $CeMe'_x$ ($Me' = Ni, Cu$), les composés à base d'aluminium et de nickel, $MeNi_x$ ($Me = Ce, Al$).

Les échantillons de chaque groupe sont analysés par les deux techniques thermogravimétrie et diffraction de RX, le diffractomètre étant muni de la chambre haute température permettant les traitements "in situ".

Les composés à base de nickel et de cuivre sont préalablement calcinés à 300 et 400°C respectivement, avant d'être réduits "in situ". Les réductions sont toutes effectuées sous hydrogène pur (5l/h), la vitesse de montée en température étant de 100°C/h.

IV-A-1 LES COMPOSES DE REFERENCE

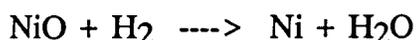
1-1 La thermoréduction

1-1-1 NiR

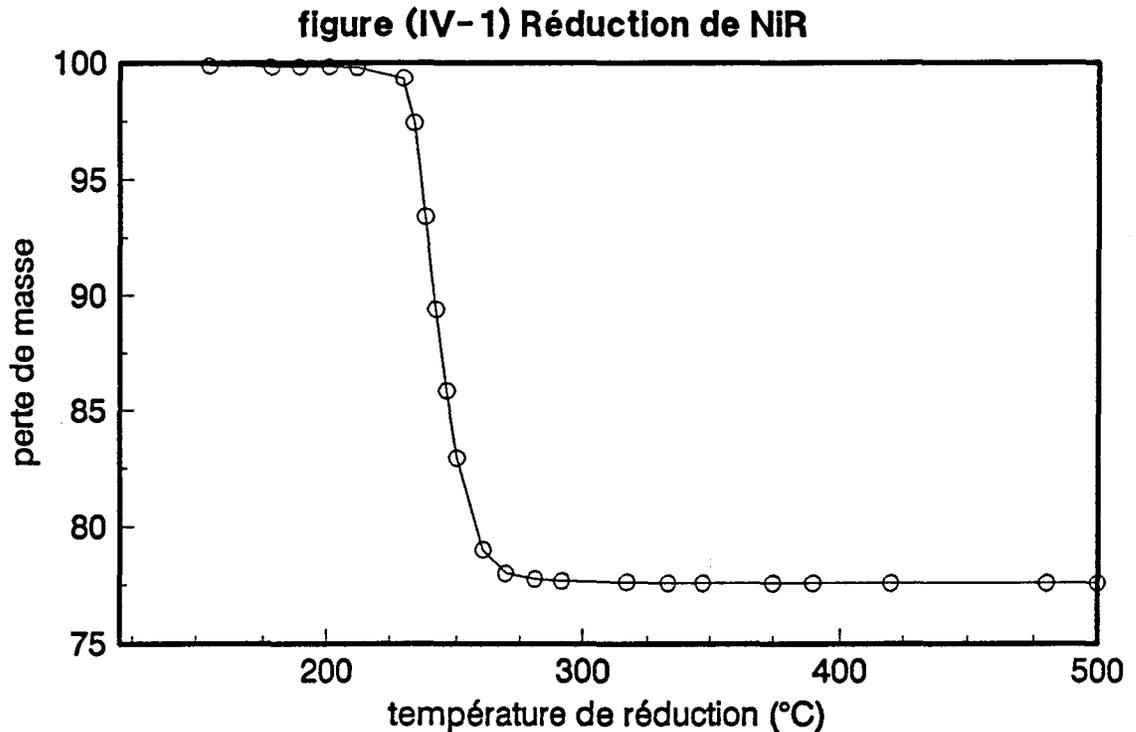
Le thermogramme (fig IV-1) se divise en trois parties très nettes:

- jusque 230°C, on observe une perte de masse quasi-nulle
- de 230 à 260°C, la perte de masse est très importante et correspond vraisemblablement à la réduction du nickel
- après 260°C, un palier indique l'absence de transformation du composé.

L'équation de réduction du nickel,



conduit à une valeur théorique de perte de masse de 21.4%, en bon accord avec la perte de masse de 22.5% observée sur le graphe. La légère supériorité de la valeur expérimentale s'explique par une faible deshydratation visible dans la première partie de la courbe de thermogravimétrie.

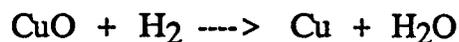


1-1-2 CuR

Son thermogramme (fig IV-2) se divise également en trois domaines bien distincts, où les pertes de masse sont attribuées aux mêmes phénomènes que ceux observés dans NiR:

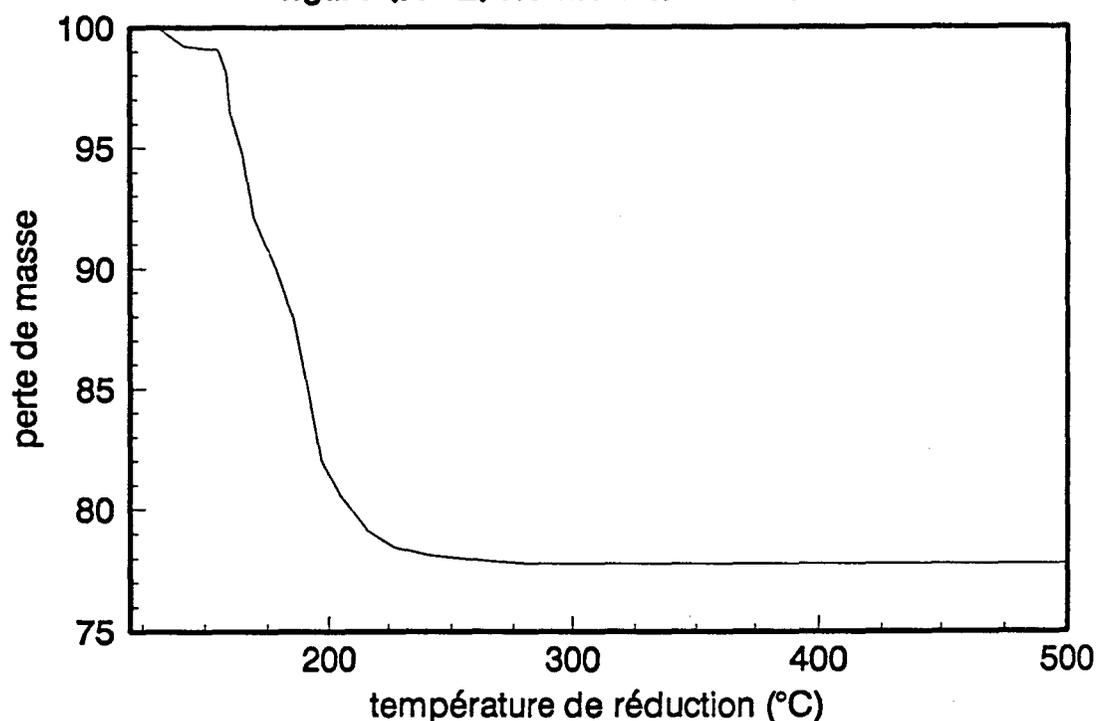
- Jusque 160°C, la perte de masse très faible est à relier à une déshydratation.
- De 160 à 220°C, la perte de masse importante est certainement due à la réduction de l'oxyde de cuivre, avancée par rapport à celle du nickel.
- Après 220°C, le palier est atteint.

L'équation de réduction du cuivre,



entraîne une perte de masse théorique de 20%. La perte expérimentale d'environ 22% est en bon accord avec cette valeur.

figure (IV-2) Réduction de CuR



1-1-3 CeR

Cet échantillon a été étudié de façon approfondie par rapport à la suite de ce travail qui porte sur l'étude des composés de type $CeMe'_x$ (§ IV-A-2). D'une part, deux températures de calcination ont été envisagées, 300 et 400°C, pour se rapprocher des conditions de calcination utilisées pour les solides à base de nickel et de cuivre. D'autre part, les figures (IV-3) et (IV-4) relatives aux solides calcinés à 300 et 400°C respectivement, comportent en plus des courbes de thermogravimétrie (courbes noires) relativement complexes, les dérivées de ces courbes (courbes grises) afin de permettre une analyse plus facile. Les réductions sont effectuées jusque 900°C.

Les deux courbes sont divisibles en 5 domaines:

- jusque 180°C, un premier domaine de perte de masse relativement importante, centrée sur 110 ou 95°C, et correspondant sans doute à une perte d'eau adsorbée sur les échantillons.

- une deuxième zone se situe autour de 300°C, on y observe une brusque perte de masse.

figure (IV-3) Réduction de CeR calciné à 300°C

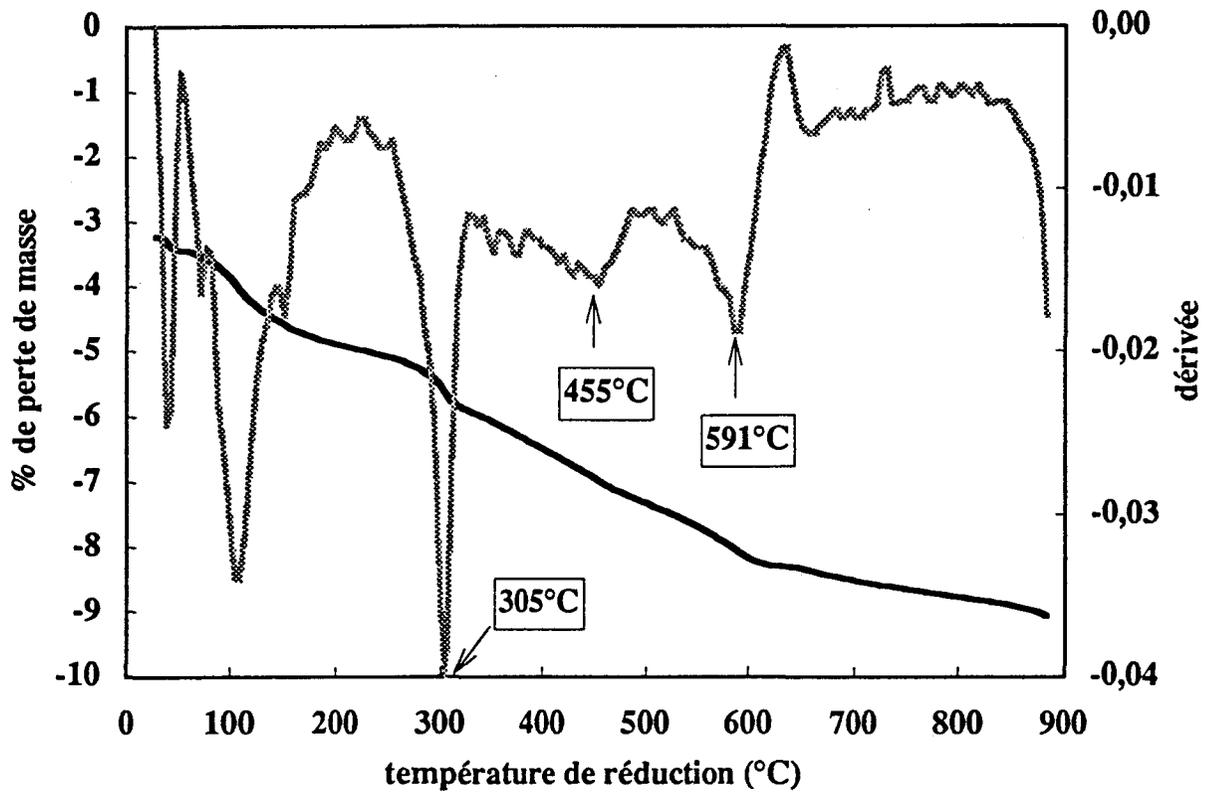
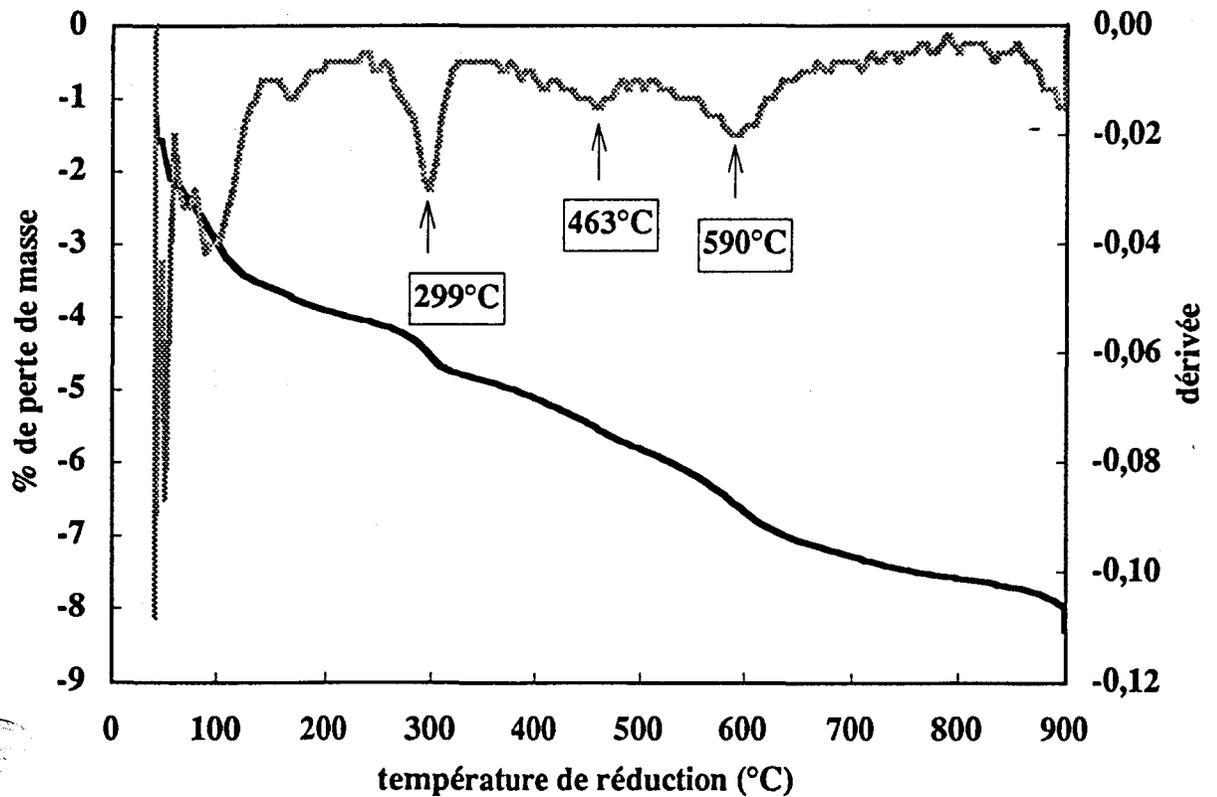


figure (IV-4) Réduction de CeR calciné à 400°C



- la perte de masse reste ensuite relativement forte et continue jusque 580°C, mais dans les deux cas, on note cependant un léger accident de pente autour de 460°C.

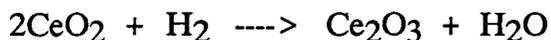
- A 590°C, apparaît une nouvelle rupture de pente menant à une perte de masse plus faible et même à un palier de courte durée (sur 30°C) dans le cas de CeR calciné à 300°C.

- vers 900°C, la perte de masse n'est toujours pas achevée et semble au contraire s'accroître.

D'une manière générale, peu de différences apparaissent dans les thermogrammes de CeR calciné à 300 ou 400°C. Elles sont surtout notables lors de la déshydratation de l'échantillon, dans la première zone. Toutes les ruptures de pente dans les courbes de thermogravimétrie, visibles sur les courbes dérivées ont lieu quasiment aux mêmes températures pour les deux solides, mais se trouvent plus marquées pour CeR calciné à 300°C.

La perte de masse globale est de 8% pour CeR calciné à 400°C contre 9% pour CeR calciné à 300°C. Toutefois en ne tenant pas compte de la perte de masse de la première zone, attribuée à la perte d'eau, la perte de masse globale tombe à 4% dans les deux cas.

La réduction de la cérine suivant l'équation



mène à une perte de masse théorique de 4.6%. Malgré l'imprécision des taux de déshydratation initiale, il semble que cette valeur ne soit pas atteinte à 900°C pour nos deux échantillons.

Cette remarque est en accord avec l'allure des thermogrammes qui, à 900°C, semble tendre vers une perte de masse plus importante.

A ce stade, il est difficile d'aller plus en avant pour l'interprétation des courbes, sans le recours à d'autres techniques d'analyses.

1-2 La diffraction de RX

Conformément aux règles d'utilisation du diffractomètre, dans un souci de sécurité, les échantillons ne sont pas réduits à une température supérieure à 800°C. L'utilisation de la chambre haute température entraîne pour tous les spectres, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, l'apparition de raies attribuables au platine, issues de la diffraction du porte-échantillon.

1-2-1 NiR

Les spectres de diffraction de la réduction de NiR sont relevés en figure (IV-5). Lors de la réduction, la phase NiO initialement présente se transforme en nickel métallique entre 220 et 260°C, qui correspond exactement au domaine de forte perte de masse dans la courbe de thermoréduction. A partir de 260°C, seul le spectre du nickel métallique est visible et l'augmentation de la température de réduction s'accompagne uniquement d'un affinement régulier des raies de diffraction.

1-2-2 CuR

Sur la figure (IV-6), le spectre initial à 27°C présente toutes les raies caractéristiques de CuO; cette phase disparaît entre 150 et 250°C, en excellent accord avec les résultats de thermoréduction. La cristallisation de cette phase est immédiate, les pics évoluent en effet très peu jusque 800°C.

1-2-3 CeR

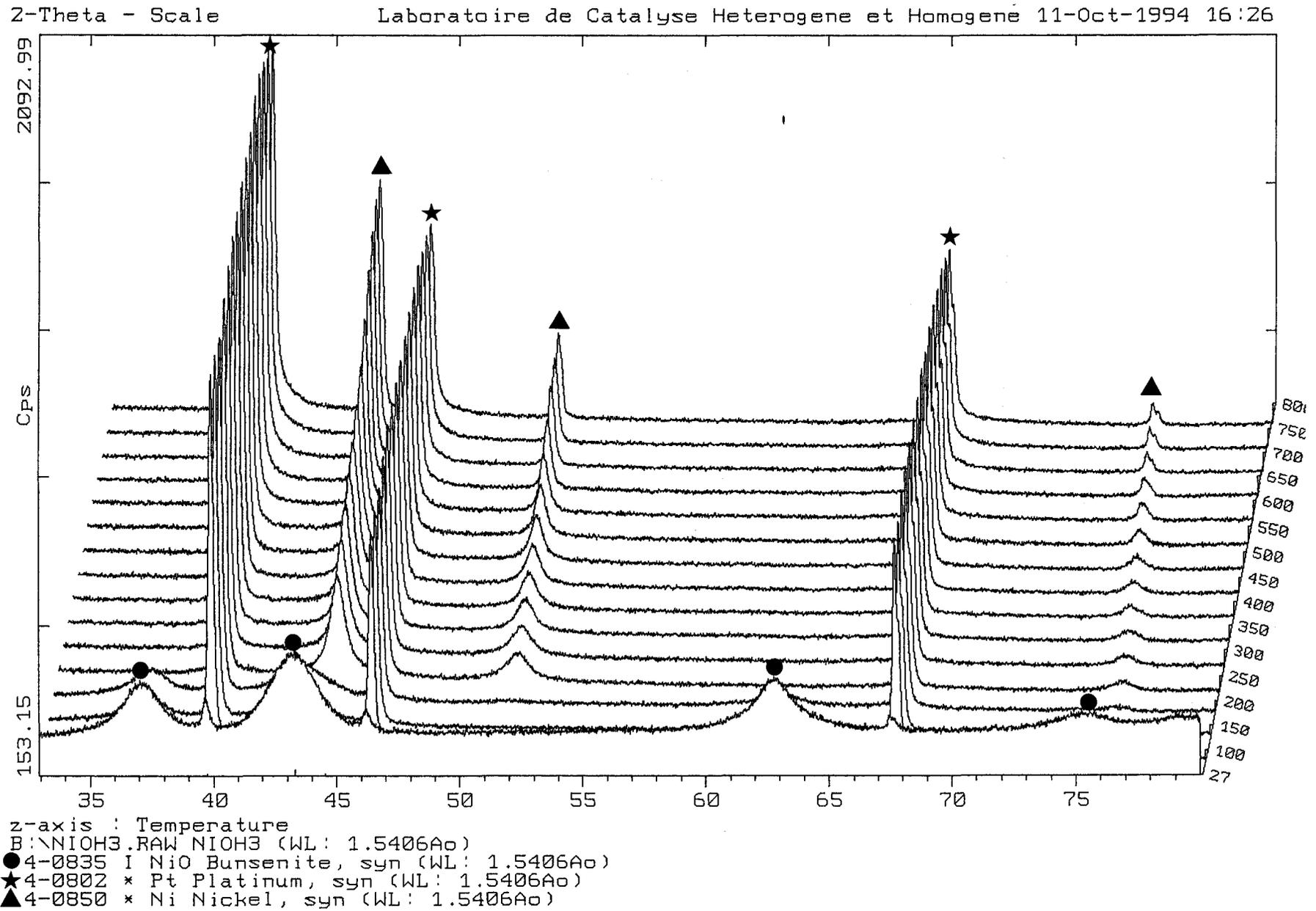
De manière globale, lors de la réduction de CeR calciné à 300 ou 400°C (fig IV-7 et IV- 8 respectivement), on n'observe ni disparition, ni apparition de nouvelles raies mais essentiellement un léger affinement des pics de la phase CeO₂ présente lors de l'état calciné. Le sesquioxyde Ce₂O₃ de structure hexagonale n'est donc pas obtenu.

Cependant, un examen plus attentif montre qu'il existe au cours de l'augmentation de température un déplacement des raies de la phase de type cérine vers les plus faibles valeurs de 2θ . Ainsi, pour des températures supérieures à 600°C, les pics 220 (initialement situés vers 47.5°) et 400 (initialement situés vers 69.5°) dans les graphes (IV-7) et (IV-8) viennent se confondre avec les pics de platine voisins sortant d'après les valeurs du fichier JCPDS à 46.243, et 67.454° respectivement.

a) Déplacement des raies

En première approche, un déplacement du spectre de la phase cérine vers les plus petits 2θ est principalement visible par passage de 575 à 600°C pour CeR calciné à 300°C, et par passage de 600 à 625°C pour CeR calciné à 400°C, ce phénomène étant plus marqué pour les pics sortant à des positions élevées en 2θ . Un agrandissement centré sur le pic (311) de la cérine (fig IV-9) permet de constater l'évolution très irrégulière de déplacement du pic en fonction de la température.

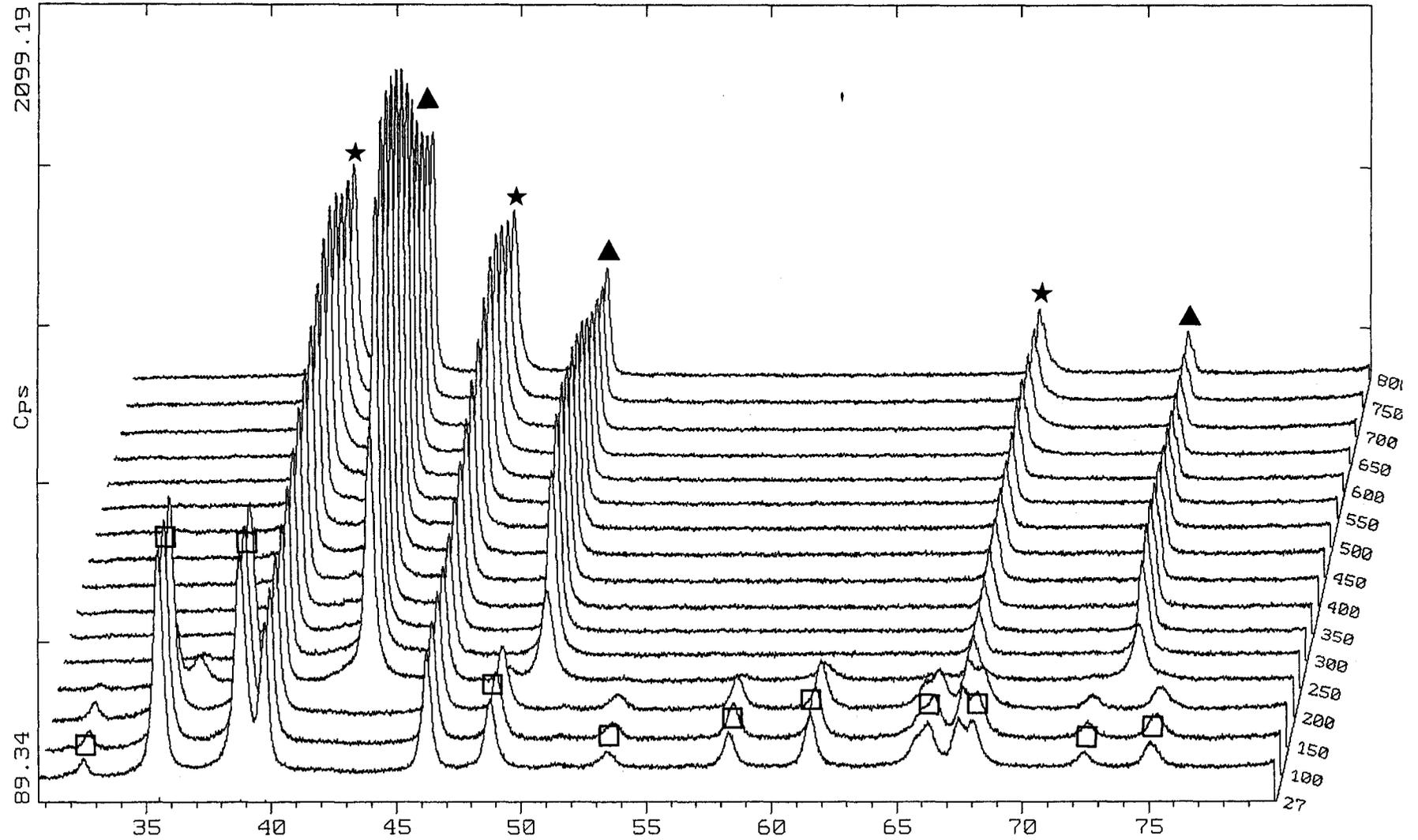
figure (IV-5) Réduction "in situ" de NiR suivie par diffraction X



2-Theta - Scale

Laboratoire de Catalyse Heterogene et Homogene 11-Oct-1994 16:34

figure (IV-6) Réduction "in situ" de CuR suivie par diffraction X



z-axis : Temperature

B:\CUR.RAW CUR (WL: 1.5406Ao)

□ 5-0661 D CuO Tenorite, syn (WL: 1.5406Ao)

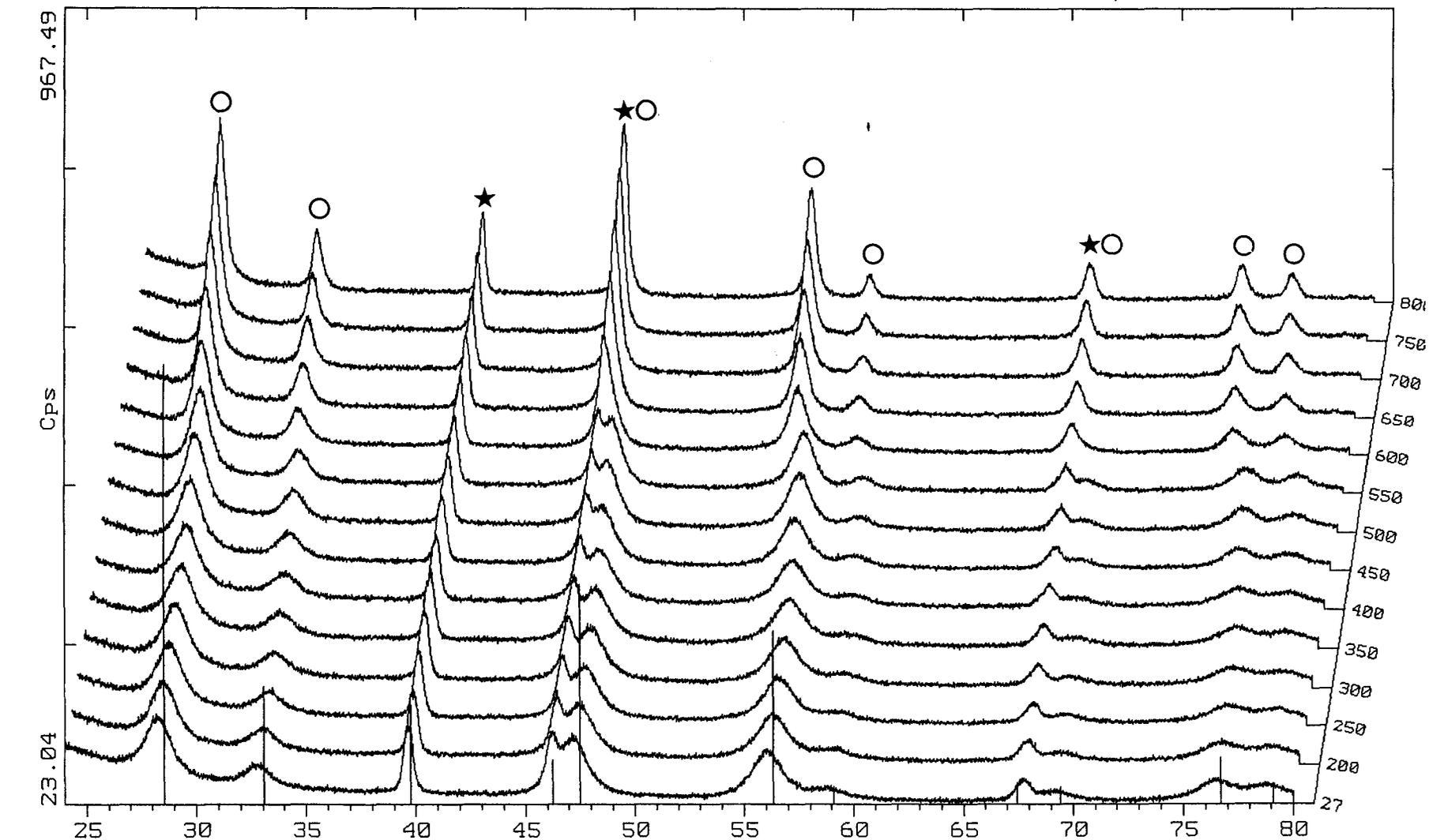
★ 4-0802 * Pt Platinum, syn (WL: 1.5406Ao)

▲ 4-0836 * Cu Copper, syn (WL: 1.5406Ao)

2-Theta - Scale

Laboratoire de Catalyse Heterogene et Homogene 30-Jun-1994 19:49

figure (IV-7) Réduction "in situ" de CeR calciné à 300°C suivie par diffraction X



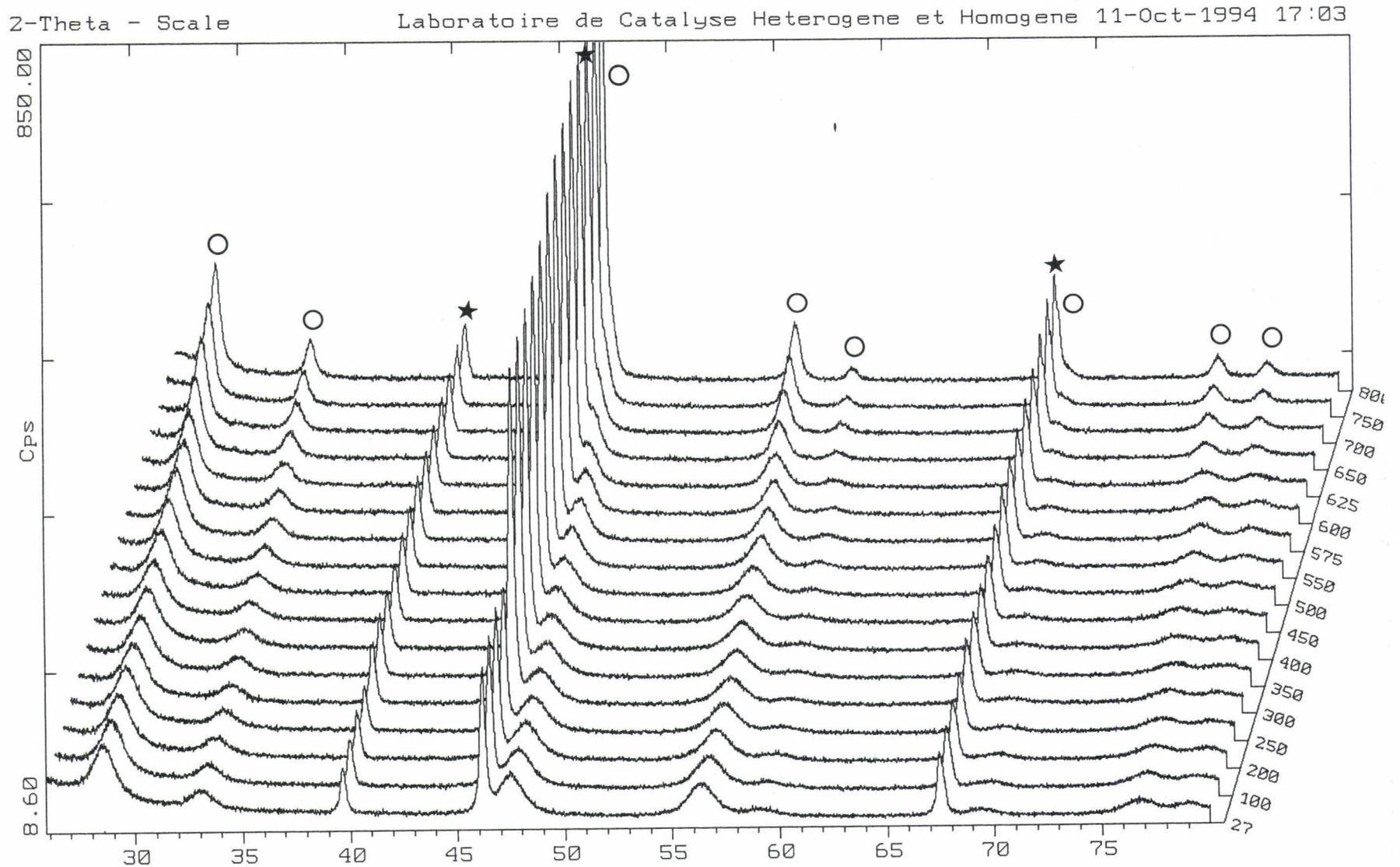
z-axis : Temperature

B:\CEO2H4.RAW CEO2H4 (WL: 1.5406Ao)

○ 34-0394 * CeO2 Cerianite-(Ce), syn (WL: 1.5406Ao)

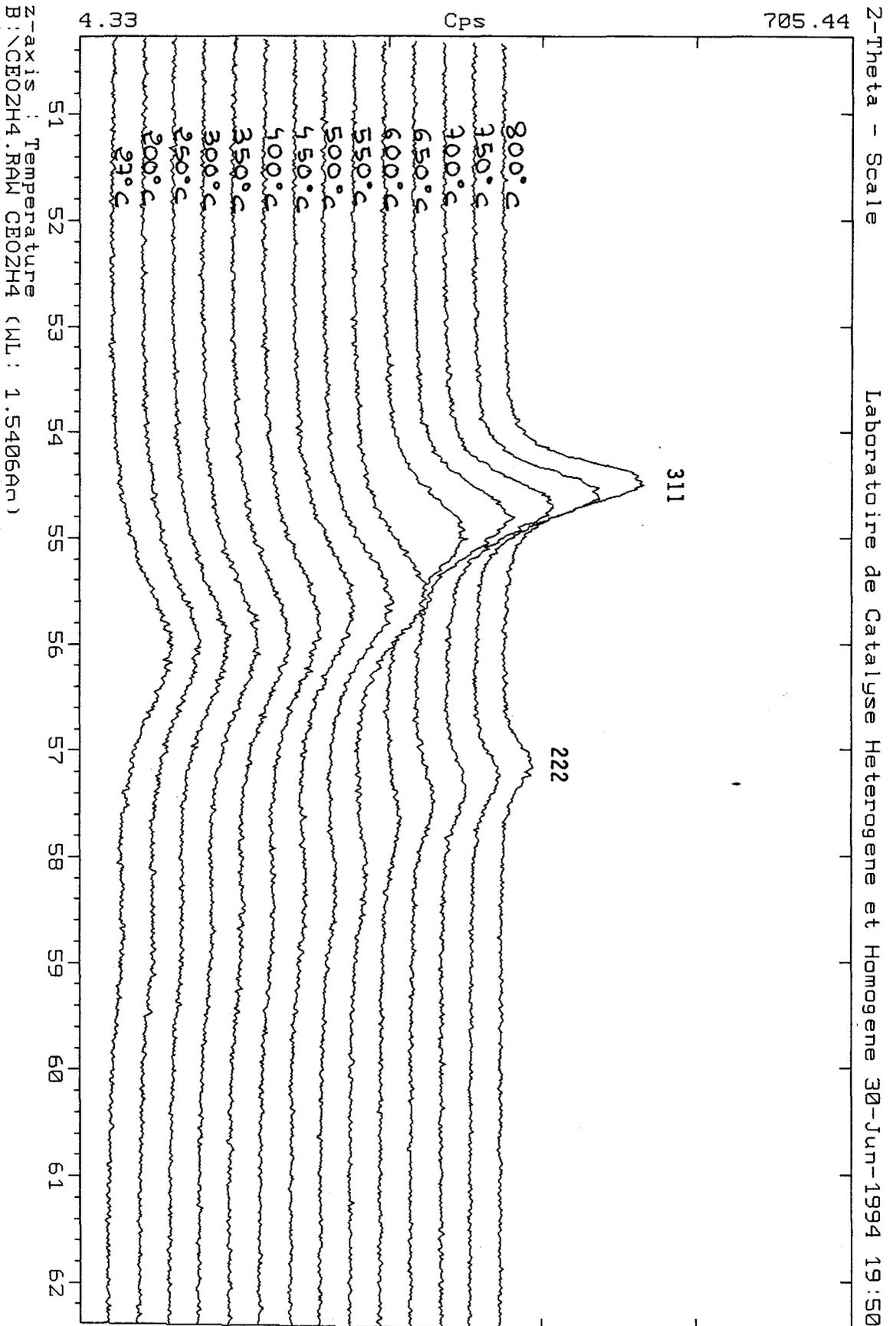
★ 4-0802 * Pt Platinum, syn (WL: 1.5406Ao)

figure (IV-8) Réduction "in situ" de CeR calciné à 400°C suivie par diffraction X



z-axis : Temperature
 B:\CE02H3.RAW CE02H3 (WL: 1.5406Ao)
 ○ 34-0394 * CeO2 Cerianite-(Ce), syn (WL: 1.5406Ao)
 ★ 4-0802 * Pt Platinum, syn (WL: 1.5406Ao)

figure (IV-9) Aggrandissement de la figure (IV-7) centrée sur le pic 311 de la cérine



En complément à cette intéressante observation, nous avons décidé de suivre l'évolution de position des pics de "cérine" sur toute la gamme de température étudiée.

Pour ce faire, un étalonnage de l'évolution des positions des raies de platine (fig IV-10) avec la température a été effectué et a conduit à des variations similaires à celles précédemment trouvées lors du suivi de la calcination "in situ" par XRD.

Dans un deuxième temps, les pointés des pics de cérine sont effectués et corrigés de l'erreur systématique due à la dilatation du porte-échantillon lors de l'augmentation de température.

Puis, pour chaque pic (hkl), la différence $\Delta(2\theta)$ entre sa position dans le spectre initial effectué à 27°C et sa position dans un spectre à une température de réduction Tr est portée sur un graphe en fonction de la température de réduction Tr.

Comme nous l'avons constaté dans le chapitre III lors de l'étude "in situ" par diffraction, la soustraction spectre à spectre des positions corrigées des déplacements dus à la température est un moyen de s'affranchir de la plupart des autres paramètres pouvant entraîner des déplacements de raies.

Les graphes (IV-11) et (IV-12), $\Delta(2\theta)=f(\text{Tr})$, ayant trait à CeR calcinée à 300 ou 400°C ne reflètent donc que l'évolution de position due à la nature du solide. Ils indiquent que lorsque $\Delta(2\theta)$ est positif, les pics de diffraction considérés se déplacent vers les plus petits 2θ , et inversement.

Ces graphes ont la même allure pour CeR calciné à 300 ou 400°C et de façon générale à l'intérieur d'un même graphe, les déplacements des pics (111), (200) et (311) suivent les mêmes évolutions; les pics sortant à plus haute valeur de 2θ présentent simplement sur toute la gamme de température des déplacements plus conséquents. Grossièrement, les graphes se décomposent en trois domaines qui sont les suivants:

- une première zone de 27 à 350°C ou 400°C, où les pics ne se déplacent quasiment pas ou très peu vers les plus grands 2θ (zone I).

- une deuxième zone (zone II) correspondant en fait à la première vague de déplacement vers les plus petits 2θ , étalée de 350-400°C à environ 550-575°C.

- enfin une troisième zone (zone III) où apparaît une deuxième vague de déplacement où celui-ci est particulièrement important sur 50°C, puis s'affaiblit tout en restant conséquent.

figure (IV-10) déplacement sous hydrogène des rales du platine en présence d'un composé

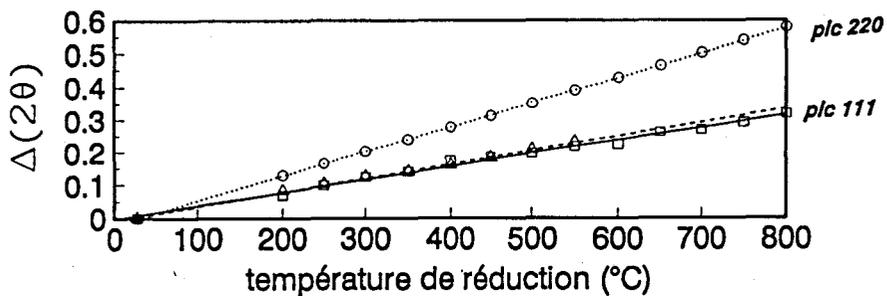


figure (IV-11) Déplacement des rales de CeR calciné à 300°C lors de la réduction in situ

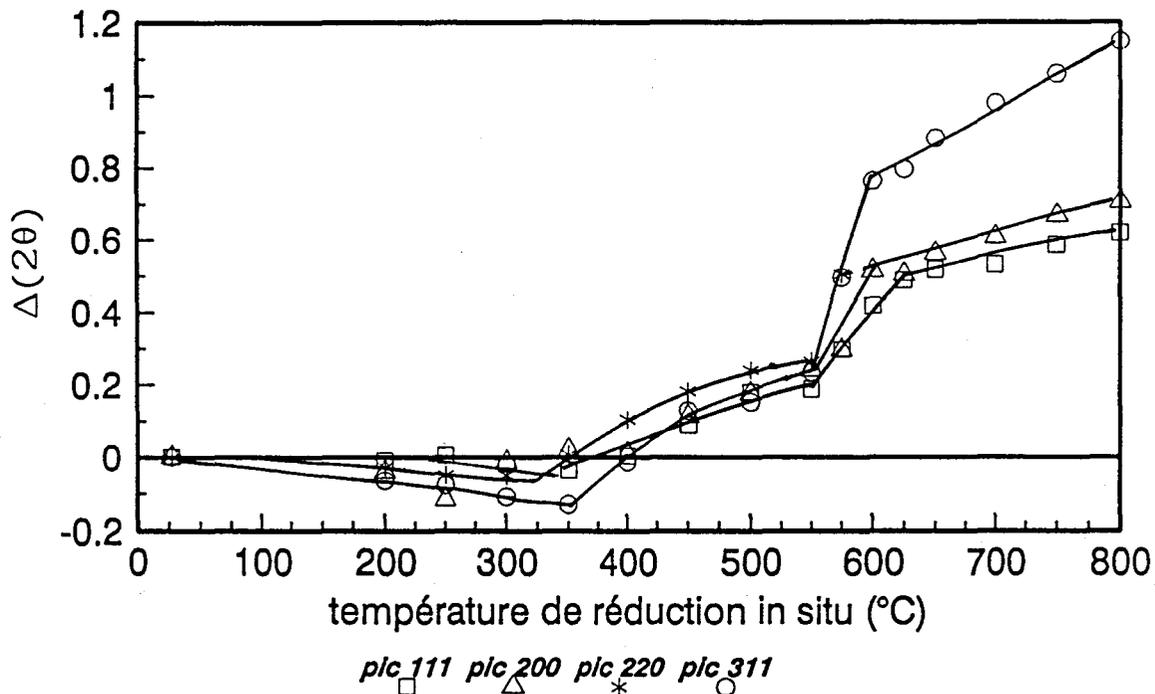
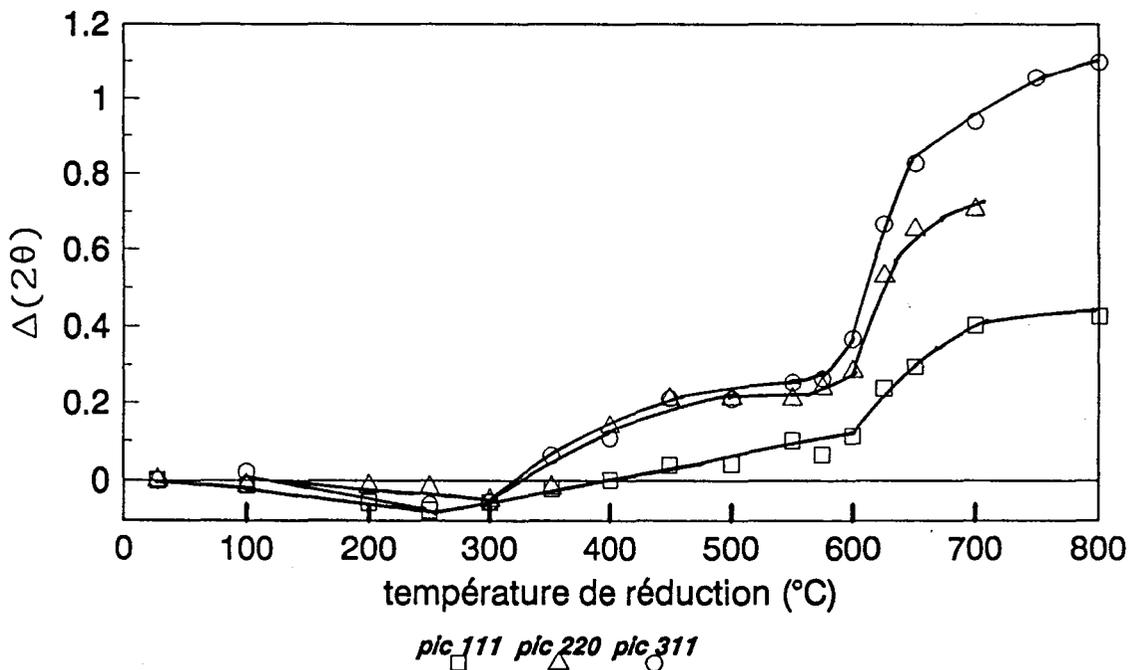


figure (IV-12) Déplacement des rales de CeR calciné à 400°C lors de la réduction in situ



Ainsi, la représentation graphique permet d'observer finement les déplacements des pics avec la température de réduction. Il faut cependant préciser l'incertitude $\Delta(2\theta)$ sur les pointés de pics qui évolue en fonction de la température :

- de 27 à 400°C, $\Delta(2\theta) = 0.1^\circ$
- de 400 à 600°C, $\Delta(2\theta) = 0.06^\circ$
- de 600 à 800°C, $\Delta(2\theta) = 0.03^\circ$

On peut d'ores et déjà noter l'importance de l'incertitude dans la zone I, ainsi que la diminution des déplacements des pics lorsque l'échantillon a été préalablement calciné à plus haute température.

Par contre, toutes les raies évoluent dans le même sens au delà de 400°C, et les valeurs limites de déplacements sont identiques pour les deux autres zones aux erreurs de pointés près. Cependant, les mêmes phénomènes de brusques variations de déplacements ont lieu avec de légères différences de température entre le solide calciné à 300 ou 400°C. Notamment une faible avance apparaît en faveur de CeR calciné à 300°C: apparition de la deuxième vague vers 550°C par rapport à 575°C-600°C pour CeR calciné à 400°C d'une part, rupture de pente observée vers 600°C pour l'un et 650°C pour l'autre solide, d'autre part. Après 750°C, une amorce vers un pseudo palier est uniquement visible pour les déplacements des pics de CeR calciné à 400°C.

b) Comportement de CeR au delà de 550°C

Outre l'évolution remarquable de position des raies de cérine au cours de la réduction, il semblerait qu'en plus, des déformations de ces pics existent dans la zone de brusque déplacement autour de 600°C.

Dans un premier temps, ces déformations nous sont apparues comme légères, et entre deux prises de spectres à 25°C d'écart, seul un faible changement de profil de raie semblait visible, comme le montre par exemple sur la figure (IV-7) les pics de type cérine, sortant aux plus hautes valeurs de 2θ , par passage de 575 à 625°C.

Cependant, en fin de manipulation, le spectre trouvé à 27°C (fig IV-13) est un spectre double, qui présente à la fois les raies de la cérine et les raies relatives à un autre composé dont les pics sortent à plus bas angle de diffraction. D'autre part, la superposition du spectre de la cérine calcinée à 800°C "in situ" et réduite à 800°C "in situ" sur la figure (IV-13) confirme sans nul doute que la cérine évolue sous hydrogène, chaque pic de diffraction du composé cérine calciné étant déplacé vers les plus faibles valeurs de 2θ . Il serait alors raisonnable de penser qu'un composé provenant de la réduction de la cérine et présentant également la structure fluorine se forme entre 550 et 600°C.

La présence de deux phases à 27°C peut s'expliquer en considérant que le composé existant à 800°C sous atmosphère réductrice est relativement instable et s'est, pour une part réoxydé en redonnant l'oxyde de cérium initial. En effet, malgré toutes les précautions prises, une microfuite n'est pas complètement exclue. La nouvelle phase, issue de la phase cérine, ne semble en différer que par une expansion du paramètre de maille. Curieusement, son diagramme de diffraction à 27°C se positionne entre celui de la cérine et celui d'un hydrure de cérium $CeH_{2.53}$ [1] préparé à partir de cérium métal par Tellefsen et al et référencé dans le fichier JCPDS (39-0819).

Un examen de la phase présente à 800°C a alors été effectué. Les valeurs de déplacement sont quasi équivalentes pour CeR calciné à 300 ou 400°C (mais semblent se stabiliser uniquement pour CeR calciné à 400°C), et sont les suivantes:

0.65° pour le pic 111

0.70° pour le pic 200

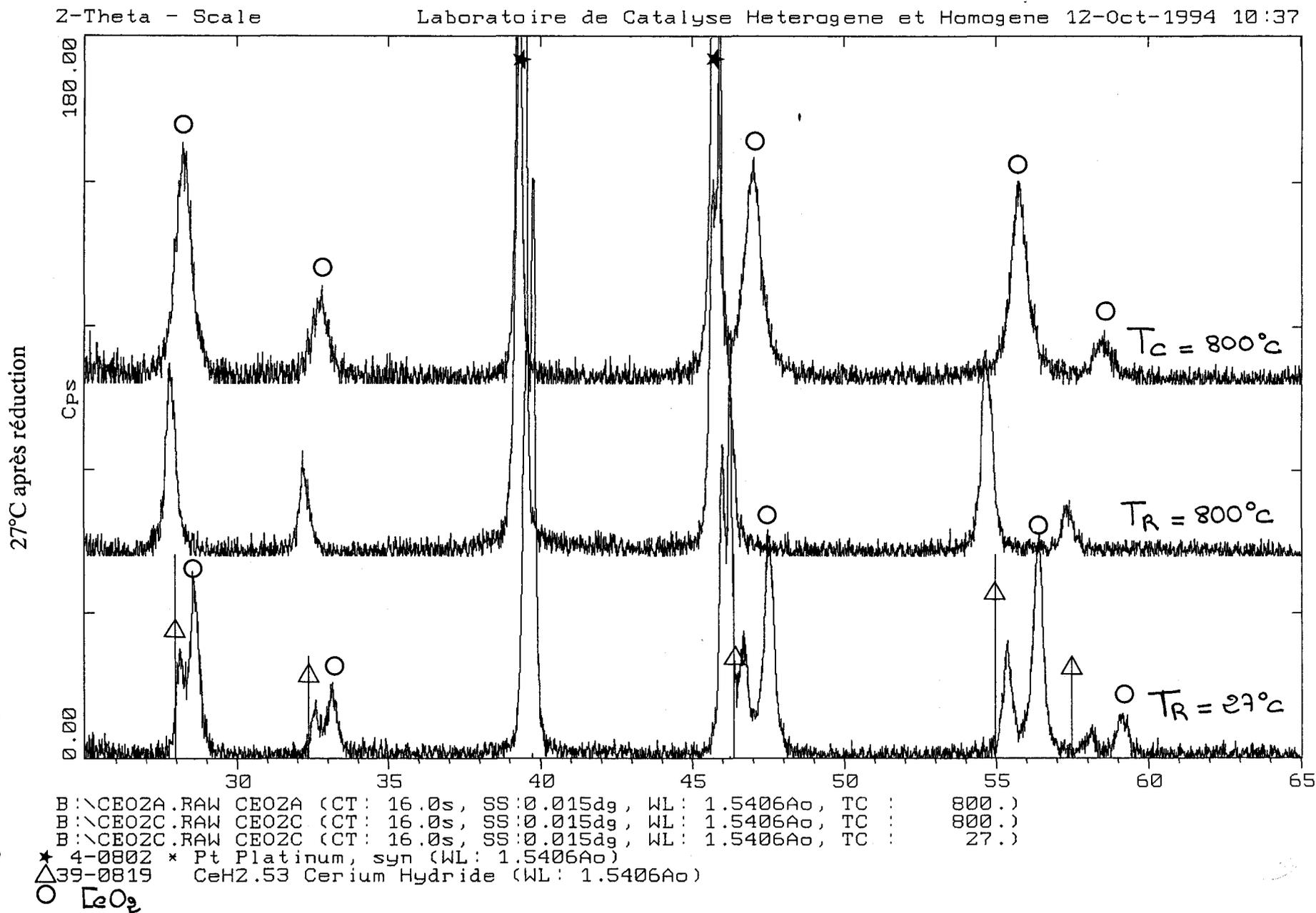
1.12° pour le pic 311

Ces valeurs ont été relevées pour plusieurs séries de spectres et moyennées, la précision sur les déplacements peut être estimée à 0.1°.

Le déplacement du pic 220 ne peut être généralement mesuré car ce pic de la phase initiale de type cérine placé à 47.478° d'après le fichier JCPDS vient se confondre avec le pic 200 de platine voisin à 46.243°.

En considérant, comme nous l'avons vu lors de l'étude des composés calcinés, qu'initialement CeR calciné à 300 ou 400°C se trouve dans les positions données par le fichier JCPDS pour CeO_2 , et en soustrayant à ces positions les déplacements relevés à

figure (IV-13) Spectres de diffraction de CeR traité "in situ": Tc = 800°C, Tr = 800°C et à



800°C, les positions approximatives des pics de diffraction de la nouvelle phase présente à 800°C sont:

27.90° pour le pic 111
 32.40° pour le pic 200
 55.20° pour le pic 111

Ces valeurs sont véritablement très proches des positions de la phase $CeH_{2.53}$, hydrure de cérium (tableau IV-14).

pic (hkl)	111	002,200	202,220	113,311
2θ	27.964	32.363	46.358	54.971

tableau (IV-14) Positions des pics de diffraction de la phase $CeH_{2.53}$ (JCPDS 39-819)

Cette phase de type tétragonale possède des paramètres a et c voisins (5.543 et 5.561 Å respectivement) qui expliquent que les pics 002 et 200, 202 et 220, 113 et 311 sortent aux mêmes valeurs.

1-3 Discussion des résultats obtenus par les deux techniques

Pour les deux composés de référence, NiR et CuR, les techniques de thermoréduction et XRD sont en parfait accord, et conduisent à la formation attendue de nickel et de cuivre métallique respectivement.

Pour les composés CeR, calcinés à 300 ou 400°C, les résultats de thermoréduction et XRD sont beaucoup plus surprenants.

En aucun cas, la phase Ce_2O_3 n'est atteinte. La structure de base reste de type fluorine.

D'autre part, il est frappant de constater que les domaines de températures de plus fortes pertes de masse correspondent:

- pour 300°C à la zone I dans laquelle les variations $\Delta(2\theta)$ sont faibles, voire inexistantes.

- pour 460°C à l'expansion de maille qui apparait dans la zone II.

- pour 590°C à la rupture de pente attribuée à un changement de phase (zone III).

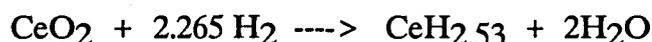
Compte-tenu de la faible amplitude des variations $\Delta(2\theta)$ relevées dans la zone I et de l'incertitude sur ces valeurs, ainsi que de la légère différence qui existe entre CeR calcinée à 300 et 400°C, nous ne discuterons pas en détail des modifications dans ce domaine.

Il est par contre assez curieux d'observer dans la zone II qu'à une perte de masse, essentiellement attribuable à la perte d'ions oxygène, correspond une expansion de la maille cérique.

Une explication possible serait que parallèlement à la création de vacances anioniques, il y ait réduction de Ce^{4+} en Ce^{3+} de rayon ionique supérieur à celui de Ce^{4+} (1.07 Å comparé à 0.9 Å). Une autre possibilité serait d'envisager l'incorporation d'hydrogène parallèlement à l'extraction d'oxygène. Le solide formé en cours de réduction serait alors du type CeO_xH_y , phase oxyde contenant de l'hydrogène que nous nommerons oxhydrure.

Dans la zone III, les positions des pics attribuables à une nouvelle phase sont proches des positions de la phase hydrure de cérium, $CeH_{2.53}$. Cependant, il est difficile d'imaginer avoir soustrait l'ensemble de l'oxygène du réseau de la phase CeO_2 initiale.

La thermogravimétrie réfute d'ailleurs cette hypothèse. La transformation de cérique en hydrure de cérium suivant l'équation:



provoquerait une perte de masse de 17%, en complet désaccord avec ce que nous observons.

On peut d'ailleurs remarquer que le changement de phase détecté vers 600°C se poursuit continuellement au delà de cette température.

1-4 Confrontation des résultats obtenus pour CeR avec les données bibliographiques

Pour tenter de comprendre les différents phénomènes, un aperçu des travaux déjà effectués sur la cérique est résumé ci-après.

1-4-1 Données bibliographiques

La cérique est un composé fort intéressant ce qui explique l'abondance de littérature à son sujet. Son rôle important dans les catalyseurs de post combustion 3 voies a déjà été souligné pour le maintien de l'aire spécifique de l'alumine à haute température, et l'augmentation de la dispersion du platine ou du palladium [2,3]. Cependant son rôle ne s'arrête pas là; en effet la cérique est un composé connu pour s'éloigner de sa stoechiométrie

CeO₂ en particulier sous atmosphère réductrice à haute température en formant de l'oxyde de cérium non stoechiométrique CeO_{2-x} [4]. Cette propriété induit donc une capacité à stocker et à libérer de l'oxygène, très intéressante dans le domaine des catalyseurs de post combustion [5], mais aussi pour celui des électrolytes solides [6].

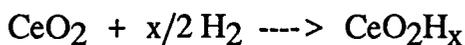
La transformation $\text{CeO}_{1.5} + 0.25 \text{O}_2 \rightarrow \text{CeO}_2$ est plus favorable énergétiquement que la formation de Ce₂O₃. C'est pourquoi la cérine tend à rester dans sa structure fluorine initiale [7], où les ions O²⁻ occupent les sites tétraédriques dans le réseau cubique faces centrées formé par les ions Ce⁴⁺. Le composé non stoechiométrique CeO_{2-x} est formé par la création de vacances anioniques dans un réseau stable d'ions cérium sous les deux états Ce⁴⁺ et Ce³⁺ [8]. A haute température (>680°C), x apparaît comme une variable continue dans une gamme telle que $2 \geq 2-x \geq 1.72$ [9]; à basse température, la cérine forme une série discrète de composés non stoechiométriques.

L'oxygène mobile dans une cérine calcinée à 800°C et d'aire spécifique inférieure à 10 m² a été mesuré en fonction de la température par TPR [10]. Yao et Yao ont montré les premiers que la présence de deux pics en TPR était attribuée à l'existence de deux types d'ions oxygènes dans CeO₂: un anion oxygène de surface attaché à un Ce⁴⁺ de surface et qui peut être réduit à 500°C, un anion oxygène de la masse lié à deux Ce⁴⁺ et qui est réduit à 750°C.

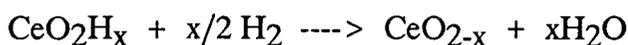
Des analyses de susceptibilité magnétique [11] sur des oxydes de cérium de grande aire spécifique (115 m²/g) ont montré que cette distinction entre la réduction superficielle et celle en masse était difficile à apprécier.

De nombreuses études en TPR admettent généralement la présence de deux pics, apparaissant selon les conditions de manipulation, soit vers 500 et 800°C, soit vers 600°C et à une température supérieure à 800°C: par exemple les travaux de Barrault [12] en TPR sur la cérine présentent une consommation d'hydrogène qui commence à partir de 500°C, avec un maximum centré autour de 620°C, et un second maximum plus large centré autour de 800°C. Certains auteurs [13] observent également l'existence d'un pic supplémentaire, plus faible vers 400-500°C, généralement sous la forme d'un épaulement du pic suivant.

Fierro et al. [14] ont déterminé qu'une large quantité d'hydrogène est incorporé dans l'oxyde de cérium lors de sa réduction, ce qui produit l'extraction des ions oxygène de la maille et modifie les propriétés de l'oxyde. Par thermogravimétrie, ces auteurs observent un gain de poids jusqu'à 250°C qu'ils attribuent à une incorporation d'hydrogène:



puis le phénomène de réduction proprement dit intervient au travers de la réaction:



créant une perte de masse.

Le suivi de la réduction par H-RMN et IR leur a indiqué que l'incorporation d'hydrogène à des températures inférieures à 400°C est un phénomène de masse, donc que l'hydrogène diffuse dans la cérine. Pour des températures supérieures à 400°C, ils supposent qu'une extraction des ions O^{2-} via l'hydrogène a lieu, menant à 500°C au composé $CeO_{1.9}$.

Tournayan et son équipe [15] ont étudié le stockage de l'hydrogène dans la cérine; Les mesures en TPR et TPD ont montré que plus la température de réduction est élevée (jusque 600°C), plus le stockage d'hydrogène est important et plus la désorption de cet hydrogène est facile.

Des études d'adsorption de l'acétonitrile [16] ont montré que pour des températures de réduction inférieures à 400°C, la réduction de la cérine s'accompagne d'une hydroxylation de la surface, donc d'une diminution des sites O^{2-} . Pour des températures supérieures à 400°C, la déshydroxylation de la surface régénère partiellement les sites O^{2-} , crée des lacunes oxygène et rend les cations réduits Ce^{3+} accessibles à l'adsorption.

Ces travaux indiquent que le traitement réducteur à 400°C provoque la réduction superficielle $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$; une étude récente [11], en particulier, montre que celle-ci débute vers 200°C quelle que soit la surface spécifique de l'échantillon, mais ne s'achève que vers 400°C. Une composition stable $CeO_{1.83}$, sans qu'elle apparaisse par XRD, est atteinte pour une température inférieure à 650°C, seuil qui doit être franchi pour réduire d'avantage l'oxyde. Ces auteurs [11] sont en accord avec l'interprétation de Fierro sur la formation d'espèces de type bronzes pour expliquer le stockage de l'hydrogène.

Yamaguchi et al. [17] ont observé par XRD l'effet de la réduction de la cérine, celle-ci étant d'abord traitée à une température donnée sous une pression d'hydrogène de 10 torrs, puis évacuée à la même température. Les spectres de diffraction de la cérine soumise à des températures inférieures à 700°C correspondent au spectre classique de la structure fluorite CeO_2 . Par contre, le spectre de l'échantillon traité à 800°C présente un épaulement sur chaque pic de diffraction à plus bas angle, cette tendance s'accroît à 1000°C par l'observation du dédoublement de chaque pic. Ils attribuent le dédoublement du spectre à la présence d'une nouvelle phase $CeO_{1.812}$ dont la structure dérive de la structure fluorite et n'en diffère que par 6 atomes d'oxygène manquants. Cette phase nommée β d'après les travaux de Bevan [8] possède une structure rhomboédrique, provenant d'une légère distorsion du cube le long de la diagonale [18].

D'autres analyses effectuées par diffraction de RX "in situ" sur la cérine ont été menées par Ozawa et al [19]. La cérine est tout d'abord chauffée sous un mélange azote-oxygène jusqu'à 700°C, puis purgée sous N_2 , la descente s'effectue sous un mélange $CO-N_2$. Les auteurs ont observé les variations de paramètres de la cérine par le biais du déplacement du pic de diffraction (311). Les variations, croissantes et linéaires lors de la

montée en température sous O_2-N_2 en raison de l'expansion thermique, ne le sont plus par retour à la température ambiante sous le mélange réducteur $CO-N_2$ et présentent une brusque variation de paramètre de maille à $600^\circ C$. Lors de l'oxydation de CO , des ions oxygène du réseau de la cérine diffusent vers la surface, et les vacances anioniques créées diffusent vers l'intérieur du solide. Ce phénomène est donc dépendant de la température.

Très récemment, des analyses en TPR [20] mettent l'accent sur le fait qu'après avoir stocké de l'hydrogène jusqu'à environ $530^\circ C$, la cérine relache une partie de cet hydrogène, un nouveau pic de consommation de l'hydrogène apparaissant cependant vers $700^\circ C$. Les auteurs préconisent de relier avec prudence, en particulier pour les solides de grande aire spécifique, le profil de TPR au degré de réduction de la cérine qui stocke de l'hydrogène. La consommation d'hydrogène peut également être faussée par l'hydrogénation de carbonates ou de nitrates provenant de la préparation de la cérine.

1-4-2 Confrontation de nos résultats avec ceux de la littérature

Le technique XRD n'a, à notre connaissance jamais été employée pour suivre la réduction "in situ" sous hydrogène de la cérine. Notre travail qui met en regard les résultats de thermogravimétrie et de diffraction X se place donc de façon originale par rapport à la bibliographie.

Tout en recoupant les analyses en TPR qui montrent l'existence d'un pic de consommation d'hydrogène centré sur $600^\circ C$, nos résultats mettent en évidence la formation à ces températures d'une nouvelle phase cubique issue de la structure fluorine, différente de la phase β rapportée par Bevan et d'un oxyde de cérium sous stoechiométrique Ce_6O_{11} ($CeO_{1.83}$) de structure monoclinique référencé dans le fichier JCPDS (32-196). Après $600^\circ C$, l'expansion continue de la maille est peut-être à relier à l'existence d'une série continue de composés CeO_{2-x} ou à une nouvelle incorporation d'hydrogène.

La zone II dans les graphes $\Delta(2\theta)$ semble correspondre à l'épaulement vers $400-500^\circ C$ du pic de TPR à $600^\circ C$ mentionné par quelques auteurs; elle se comporte également pour nous comme un épaulement de la zone III. Cette zone II pourrait traduire l'insertion d'hydrogène proposée dans la bibliographie, qui serait alors directement visualisée à l'aide de la représentation des déplacements des pics de cérine.

On peut également noter que la zone I correspond à un domaine de température pour lequel certains auteurs observent un début de réduction de la cérine, difficile à visualiser sur la représentation $\Delta(2\theta) = f(T_r)$. Toutefois, en thermogravimétrie, la perte de masse autour de $300^\circ C$ est importante et pourrait correspondre à une réelle réduction de la cérine.

**IV-A-2 INFLUENCE DU NICKEL OU DU CUIVRE SUR LE
COMPORTEMENT DE LA CERINE AU COURS DE LA REDUCTION:
ETUDE DES COMPOSES $CeMe'_x$ ($Me' = Ni, Cu$)**

Sur le modèle précédent, les solides seront tout d'abord examinés par thermoréduction, puis par XRD.

2-1 La thermoréduction

Les graphes (IV-15-16-17) se rapportent aux solides $CeNi_{0.5}$, $CeCu_{0.5}$ et $CeCu_{0.2}$. Ils comportent les thermogrammes des réductions effectuées jusque 800 ou 900°C (courbes noires) ainsi que les courbes dérivées (courbes grises).

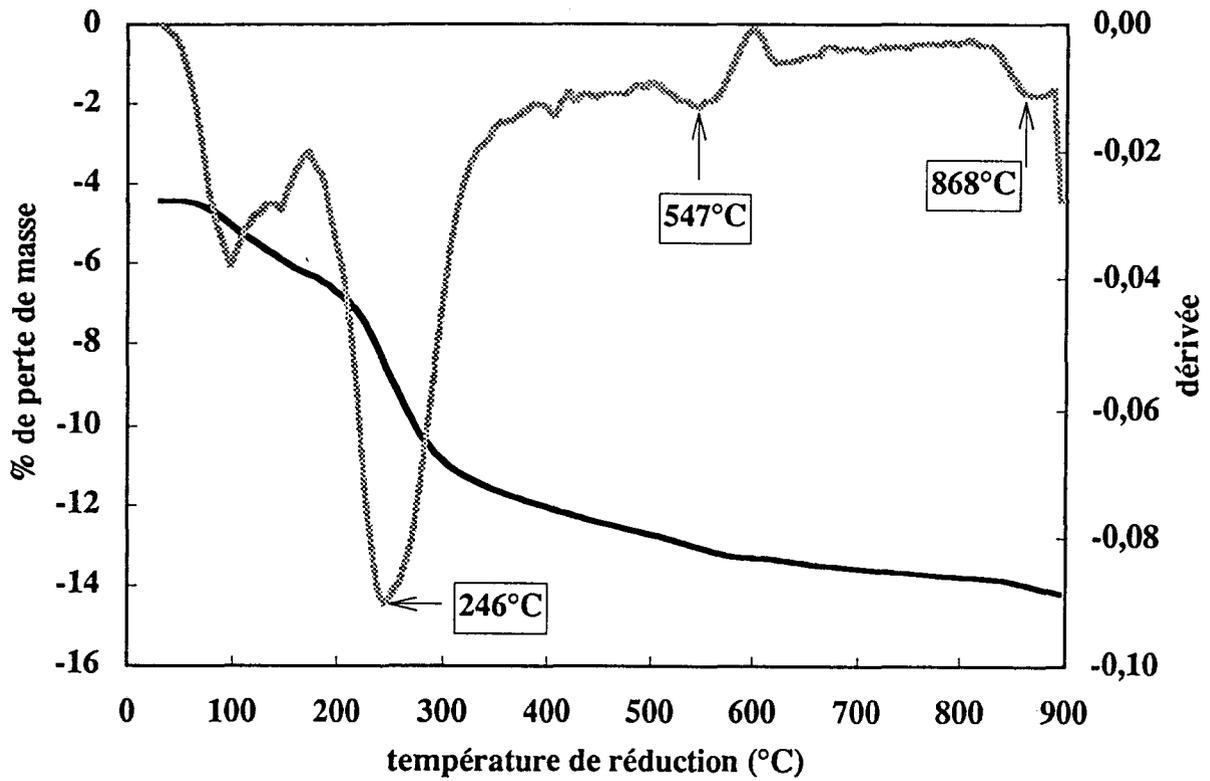
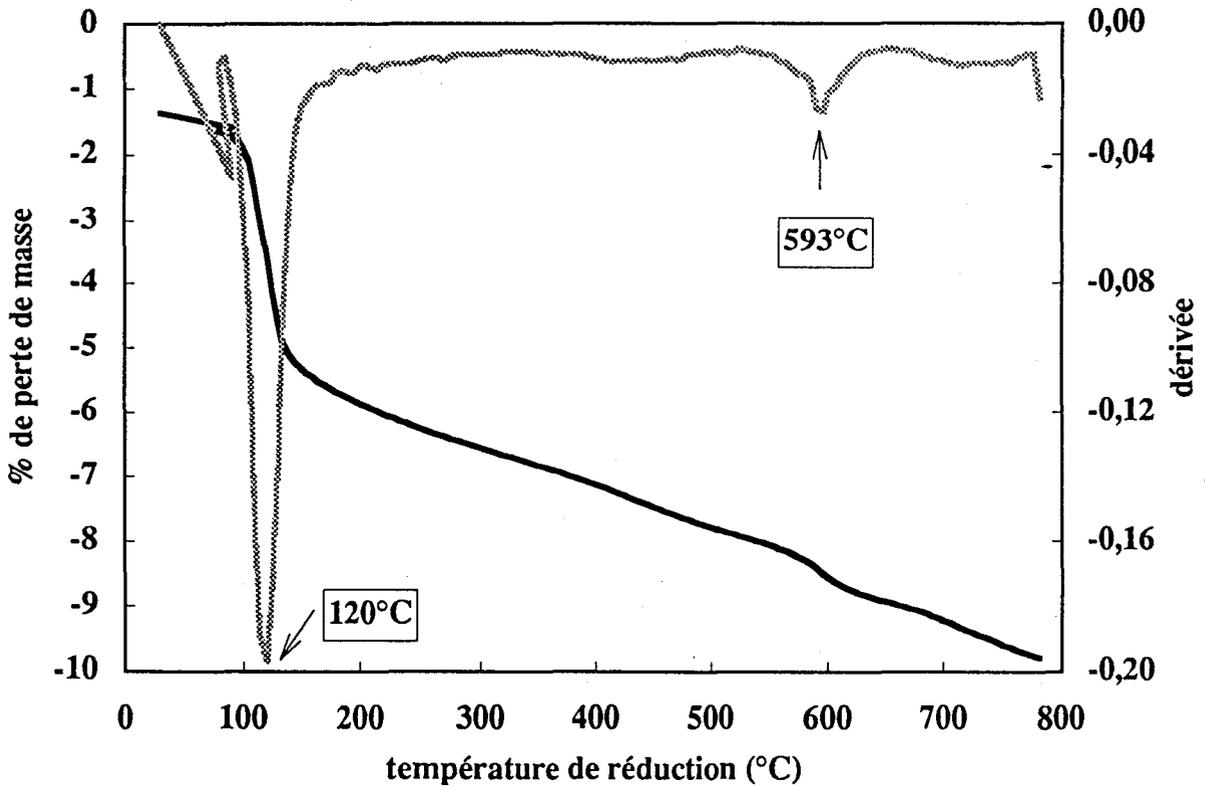
Les thermoréductions des solides $CeNi_5$ (fig IV-19), $CeCu_1$ et $CeCu_2$ (fig IV-20) ne comportent pas les courbes dérivées, les phénomènes apparaissant sur la cérine étant moins marqués du fait de la réduction majoritaire de l'espèce métallique Me' .

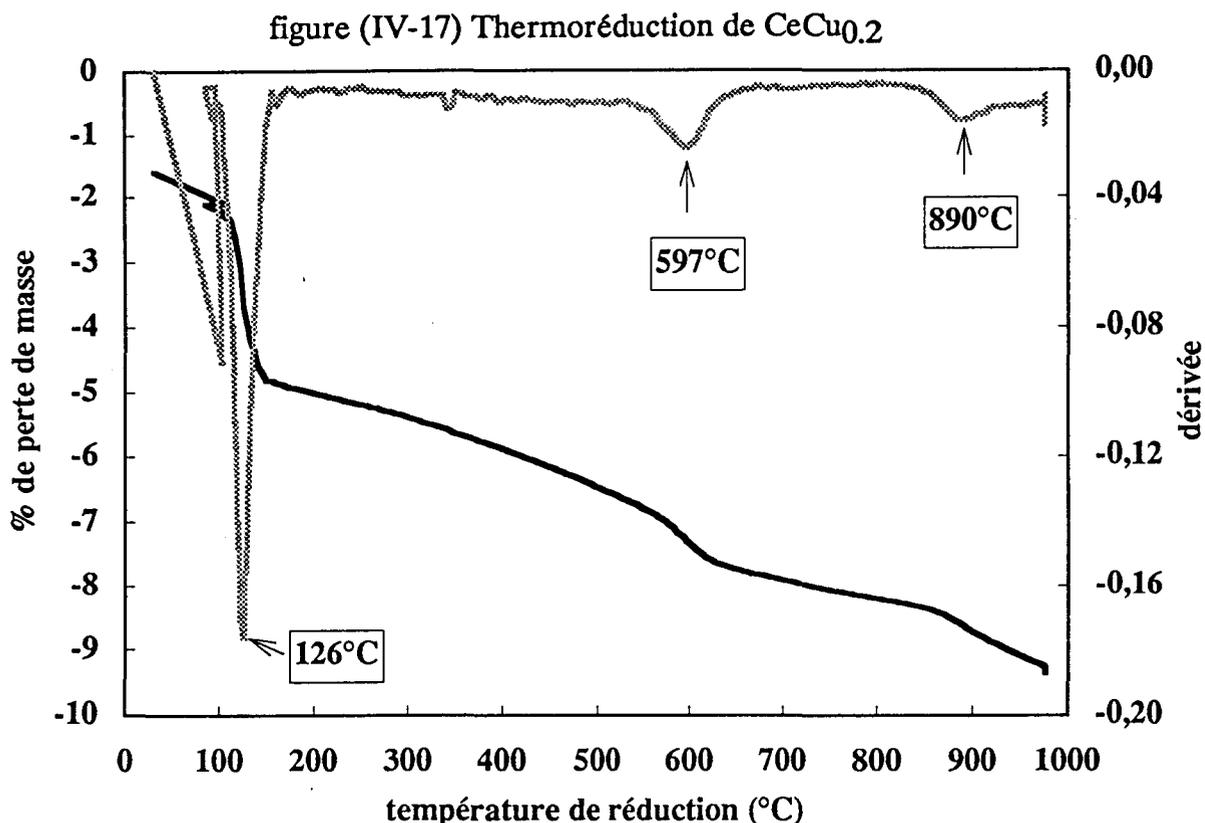
2-1-1 $CeMe'_x$ ($x \leq 0.5$)

Le tableau (IV-18) reprend les températures mises en évidence sur les courbes dérivées sur lesquelles sont centrées les différentes zones de pertes de masse, pour les solides $CeMe'_x$ ($x \leq 0.5$), les composés CeR , NiR et CuR .

CeR ($T_c=300^\circ C$)		305	455	591	-
CeR ($T_c=400^\circ C$)		299	463	590	-
$CeNi_{0.5}$	246	-	-	547	868
NiR	235				
$CeCu_{0.5}$	120	-	-	593	-
$CeCu_{0.2}$	126	-	-	597	890
CuR	180				

tableau (IV-18) Températures ($^\circ C$) sur lesquelles sont centrées les différentes pertes de masse visibles en thermoréduction.

figure (IV-15) Thermoréduction de $CeNi_{0,5}$ figure (IV-16) Thermoréduction de $CeCu_{0,5}$ 



Les thermogrammes des solides se découpent tous en quatre grands domaines. Ce sont essentiellement les deux premières zones qui diffèrent selon les solides. En effet, le premier domaine, attribuable à la perte d'eau est beaucoup plus prononcé dans $CeNi_{0.5}$, calciné uniquement jusque 300°C; le deuxième domaine, zone de forte perte de masse centrée sur 246 et 120°C pour les solides à base de nickel et de cuivre respectivement est vraisemblablement à corrélérer à la réduction des espèces nickel ou cuivre. Les domaines suivants gardent dans les trois cas des allures très proches des thermogrammes de CeR . On observe toujours une brusque perte de masse autour de 590°C, cette température étant cependant nettement avancée (de plus de 40°) pour $CeNi_{0.5}$. Cette avance en température explique peut-être la présence du pic à 868°C, qui n'a pas d'équivalent visible pour CeR . Pour $CeCu_{0.2}$, en plus d'un pic marqué vers 590°C, un autre pic apparaît à 890°C; ce dernier n'a pu être déterminé pour les autres solides, car les thermoréductions n'ont pas été poursuivies à si haute température.

figure (IV-19) Réduction de CeNi5

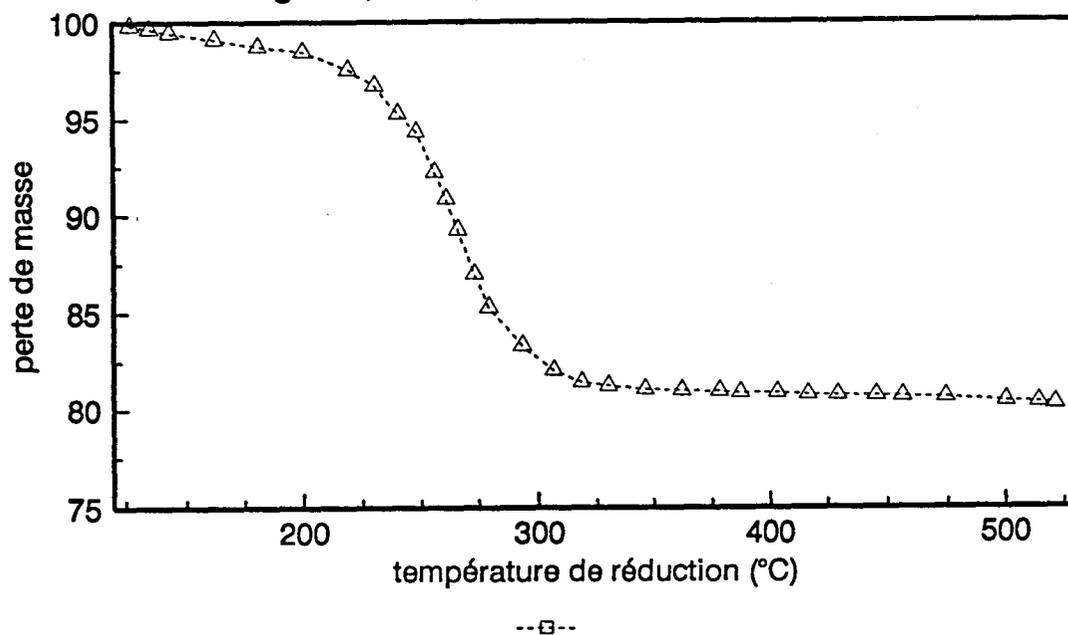
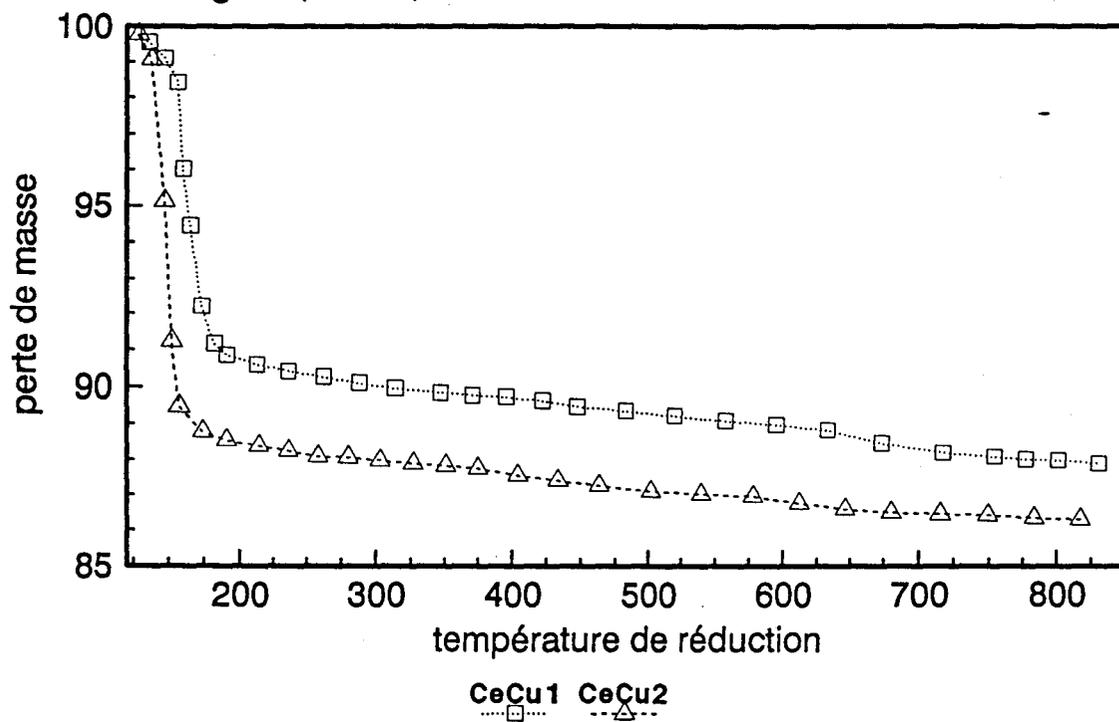


figure (IV-20) Réduction de CeCu1 et CeCu2



2-1-2 $CeMe'_x$ ($x > 0.5$)

Les thermogrammes des solides $CeCu_1$ et $CeCu_2$ présentent des allures de courbes identiques:

- la forte perte de masse entre 120 et 200°C est attribuée vraisemblablement à la réduction de l'espèce cuivre.

- De 200 à 800°C, la perte de masse est beaucoup plus faible et semble plus particulièrement relative à l'évolution de la cérine comme nous l'avons vu précédemment. Dans cette partie de courbe, on note une toujours une rupture de pente vers 600°C, ce phénomène étant moins net en raison de l'augmentation de la teneur en cuivre et donc de la perte de masse dans la première zone.

Le thermoréduction relative à $CeNi_5$ n'a été enregistrée que jusque 500°C. Elle présente donc principalement la partie de courbe s'intéressant à la réduction du nickel, ayant lieu probablement dans la zone de forte perte de masse, entre 210 et 310°C; la courbe semble alors atteindre un palier.

2-1-3 Comparaison avec la thermoréduction de CuR et NiR .

Pour les solides à base de cuivre, la zone de forte perte de masse est avancée d'environ 50°C par rapport à celle enregistrée pour CuR , sauf pour $CeCu_1$, où cette avance bien qu'elle existe toujours semble plus faible (30°C). Dans tout les cas, comme pour CuR , ce domaine s'étend sur 50-60°C.

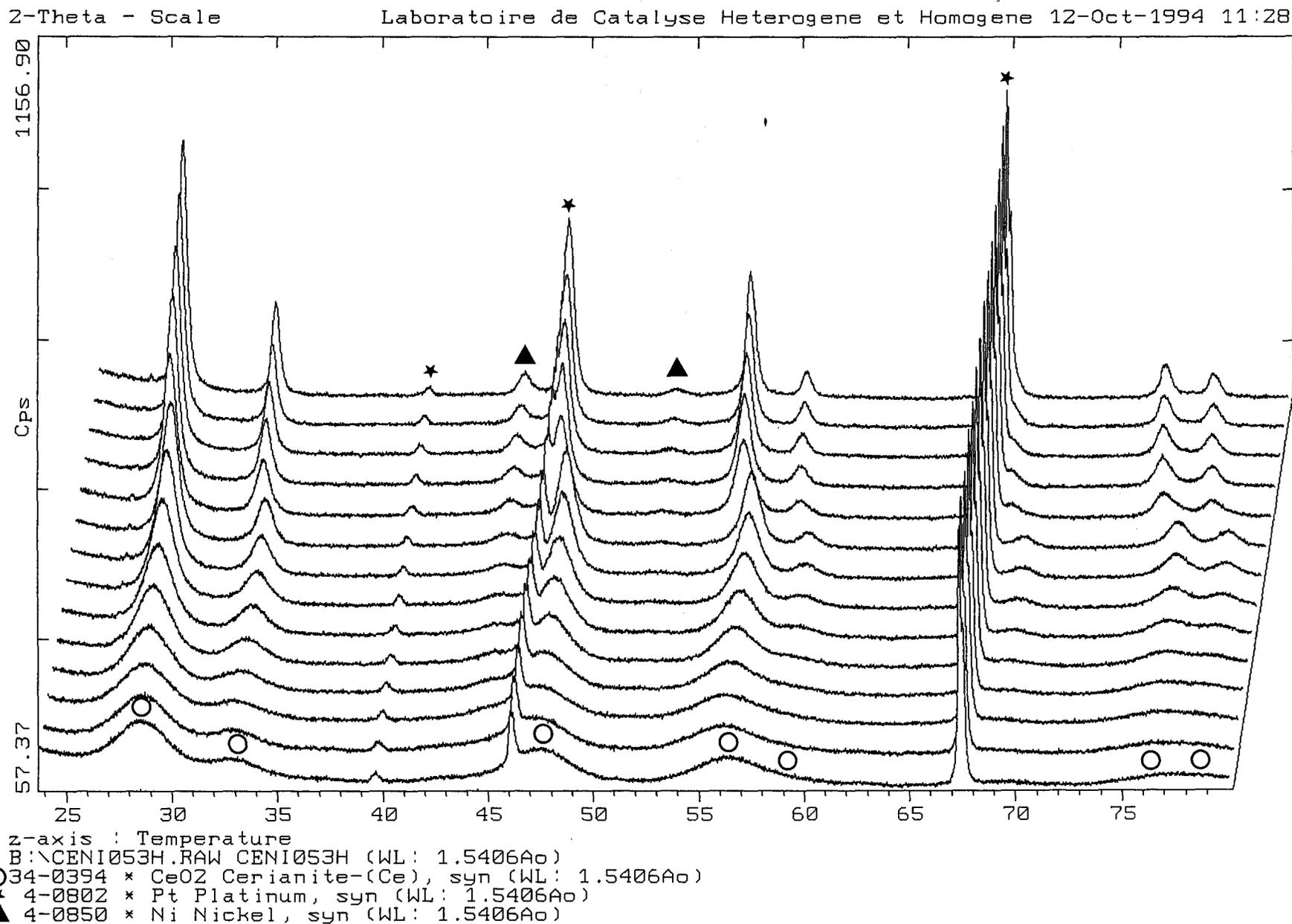
Pour les composés à base de nickel, la zone de forte perte de masse semble débiter avec un léger retard par rapport à celle observée dans NiR , mais s'étale surtout sur une plus large gamme de température.

2-2 La diffraction des RX

2-2-1 Description des spectres expérimentaux

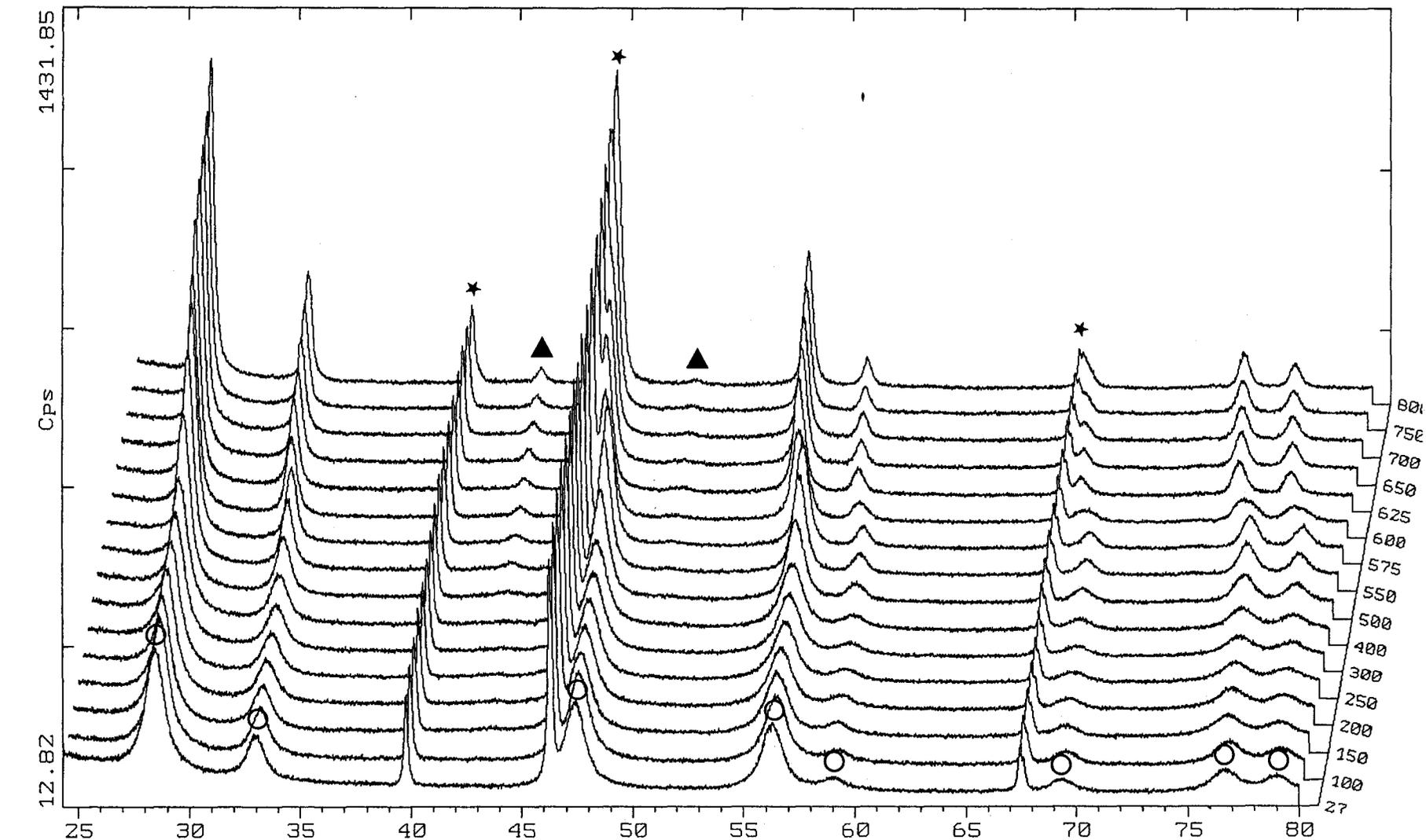
a) $CeNi_{0.5}$ et $CeCu_{0.2}$ (fig IV-21 et IV-22)

Nous avons distingué ces deux solides qui, lors de l'étude de l'état calciné dans le chapitre III n'avaient révélé par diffraction aucune phase NiO ou CuO libre, et donc pour lesquels, la quasi-totalité des cations métalliques est en solution solide dans le réseau de la cérine.

figure (IV-21) Réduction "in situ" de CeNi_{0.5} suivie par diffraction X

Z-Theta - Scale

Laboratoire de Catalyse Heterogene et Homogene 11-Oct-1994 17:20

figure (IV-22) Réduction "in situ" de CeCu_{0.2} suivie par diffraction X

z-axis : Temperature

B:\BC6H1.RAW BC6H1 (WL: 1.5406Ao)

○ 34-0394 * CeO₂ Cerianite-(Ce), syn (WL: 1.5406Ao)

★ 4-0802 * Pt Platinum, syn (WL: 1.5406Ao)

▲ 4-0836 * Cu Copper, syn (WL: 1.5406Ao)

Pour ces deux solides, la seule phase présente initialement est donc la phase de type cérine, composée plus particulièrement de raies larges pour $\text{CeNi}_{0,5}$, en raison de la quantité d'ions Ni^{2+} insérés. L'évolution de la phase cérine est très progressive, du même genre que celle visible dans CeR , sans transformation en Ce_2O_3 , avec en première approche uniquement une diminution lente de la largeur de raies.

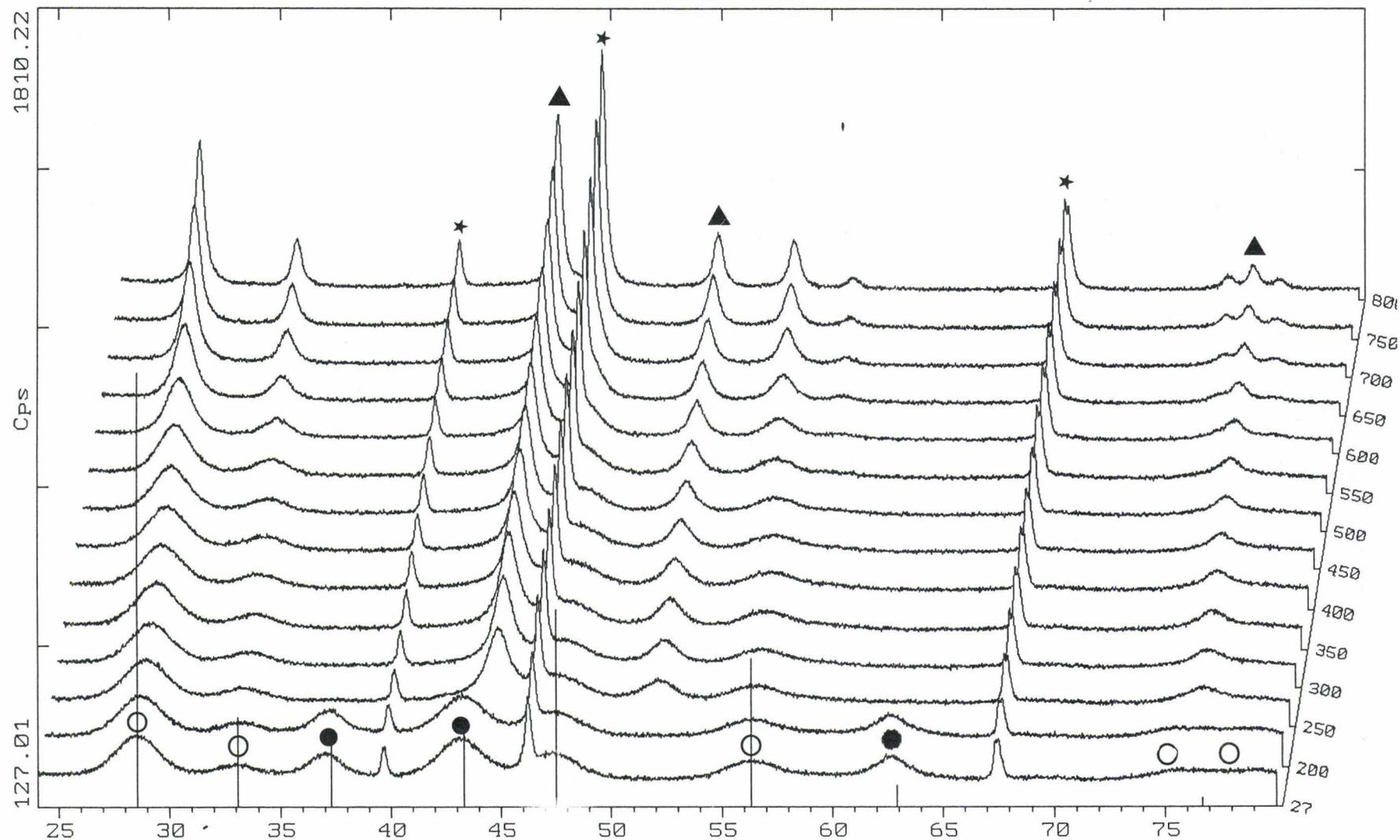
Cependant un examen un peu plus attentif permet encore de noter un décalage de position important entre le spectre pris à 550 et 600°C pour les deux solides. Ce décalage entraîne de plus à 600°C un changement de profil de raies net pour $\text{CeNi}_{0,5}$. Pour $\text{CeCu}_{0,2}$, ce phénomène plus marqué, existant uniquement à 600°C, se présente sous la forme d'une augmentation très importante de la largeur des raies composant le spectre. Chaque pic semble en fait dédoublé et contient vraisemblablement la phase présente avant 600°C et la nouvelle phase, de structure fluorine, apparaissant seule après 600°C et mise en évidence pour CeR .

Il est à signaler que dans ces composés, les phases cristallisées nickel et cuivre apparaissent à 450 et 550°C respectivement.

b) CeNi_5 (fig IV-23) et CeCu_x ($x \geq 0,5$) (fig IV-24,25,26,27)

Pour tous ces échantillons contenant à l'état calciné une phase NiO ou CuO libre, les oxydes libres sont réduits entre 250 et 300°C pour NiO et 150 et 200°C pour CuO . Les pics de la phase nickel sont initialement larges et la cristallisation de cette phase croît avec l'augmentation de la température, alors que pour les composés à base de cuivre, les pics semblent atteindre immédiatement une largeur de raie donnée et ils évoluent ensuite très peu.

Les pics de cérine s'affinent progressivement avec la température de réduction, et on note toujours un changement de phase aux alentours de 600°C. Celui-ci est particulièrement net pour le solide $\text{CeCu}_{0,5}$. Autour de 600°C, les spectres ont été relevés tous les 12° environ afin de mieux visualiser ce phénomène. Le graphe (IV-25) est un agrandissement d'une partie du spectre; ainsi à 587°C, la diminution de la cristallisation du spectre relatif à la phase de type cérine est sans équivoque et se traduit par un élargissement conséquent des raies, où chacune d'entre elles est en fait constituée de deux pics, et ceci sur un domaine de température très étroit.

figure (IV-23) Réduction "in situ" de CeNi₅ suivie par diffraction X

z-axis : Temperature

B:\CENI5C3H.RAW CENI5C3H4 (WL: 1.5406Ao)

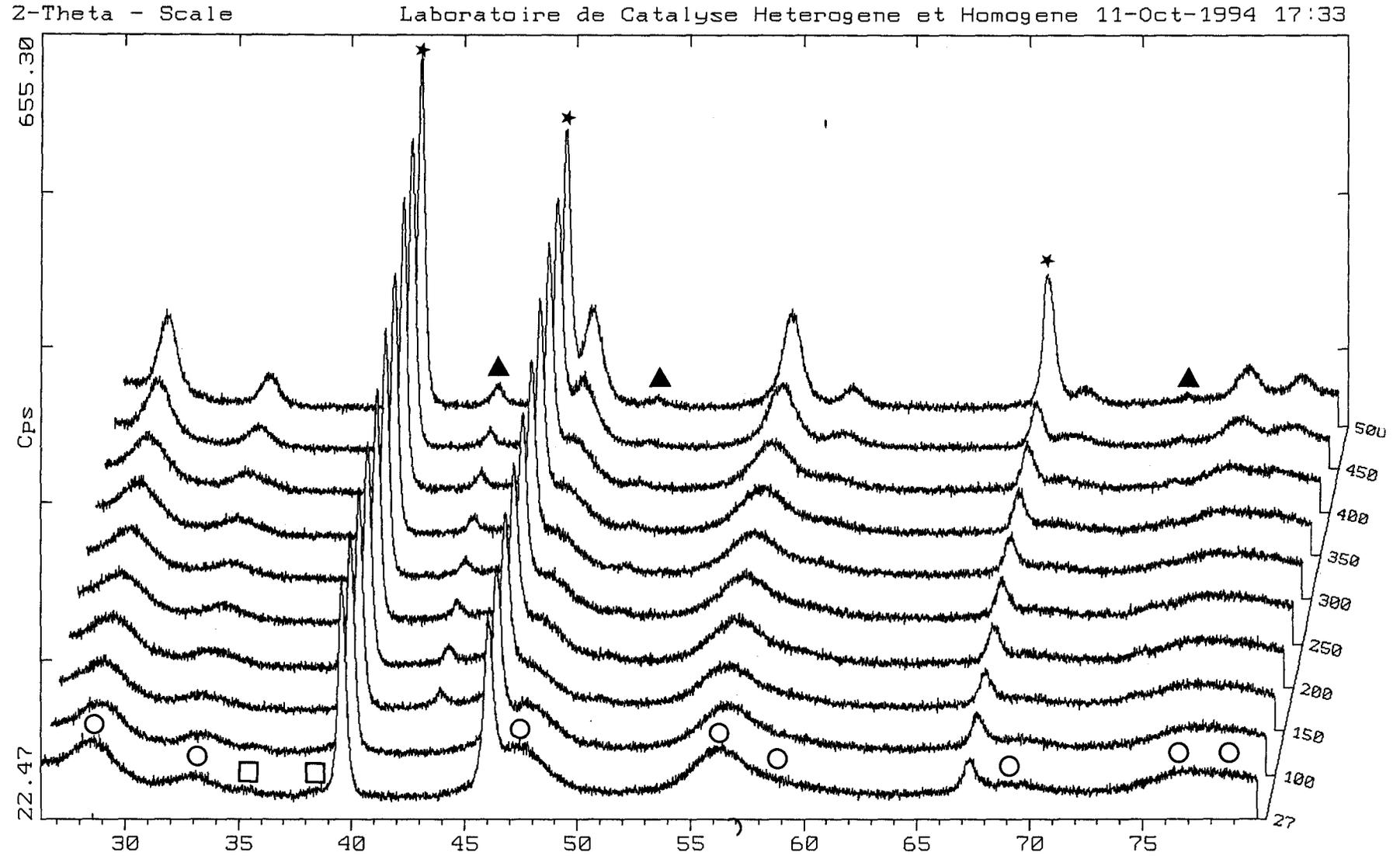
○ 34-0394 * CeO₂ Cerianite-(Ce), syn (WL: 1.5406Ao)

● 4-0835 I NiO Bunsenite, syn (WL: 1.5406Ao)

☆ Pt platine

▲ Ni nickel



figure (IV-24) Réduction "in situ" jusqu'à 500°C de CeCu_{0.5} suivie par diffraction X

z-axis : Temperature

B:\BC05H3.RAW BC05H3 (WL: 1.5406Ao)

○ 34-0394 * CeO₂ Cerianite-(Ce), syn (WL: 1.5406Ao)

□ 5-0661 D CuO Tenorite, syn (WL: 1.5406Ao)

▲ 4-0836 * Cu Copper, syn (WL: 1.5406Ao)

* Platine

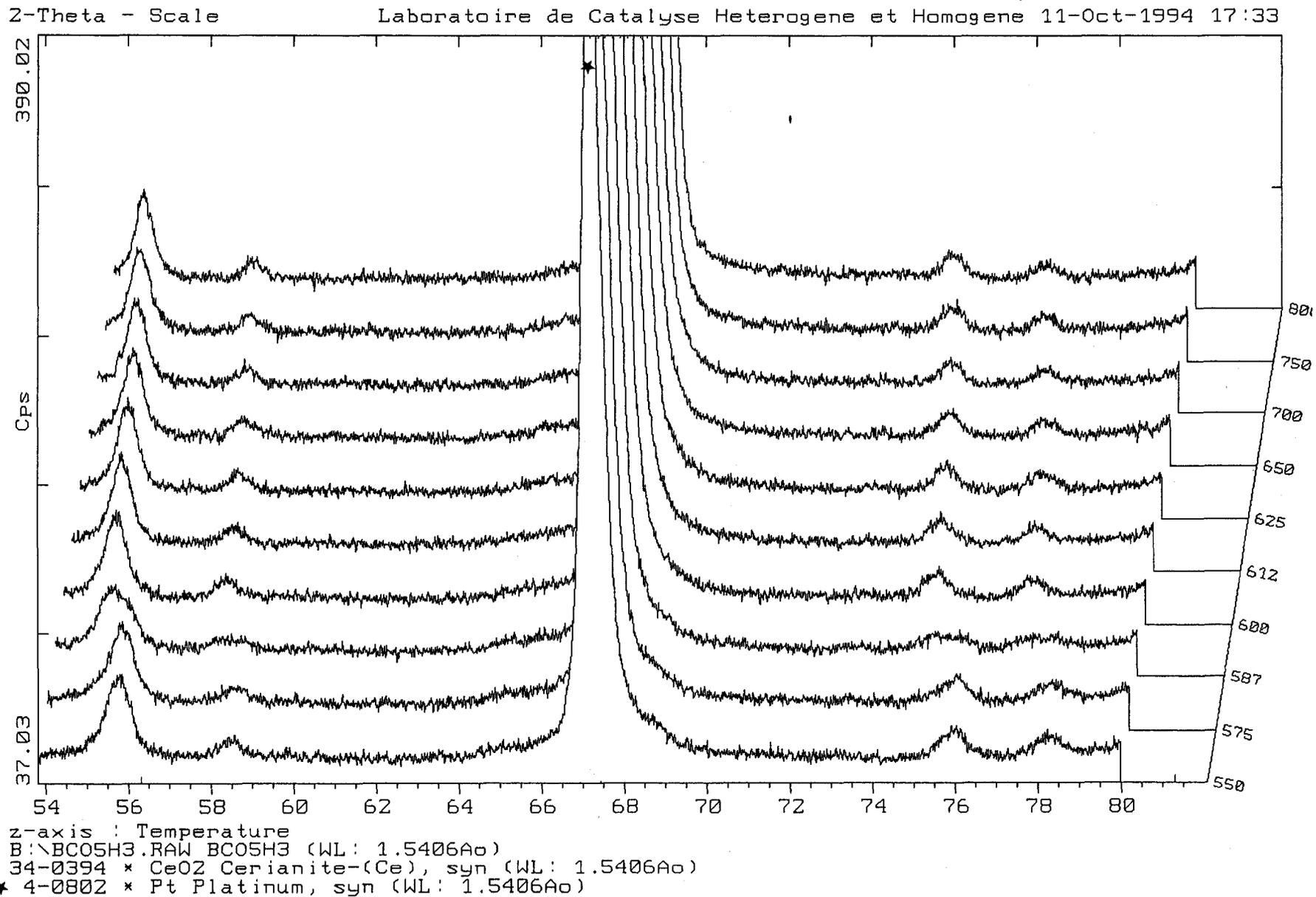
figure (IV-25) Réduction "in situ" à partir de 550°C de CeCu_{0.5} suivie par diffraction X

figure (IV-26) Réduction "in situ" de CeCu1 suivie par diffraction X

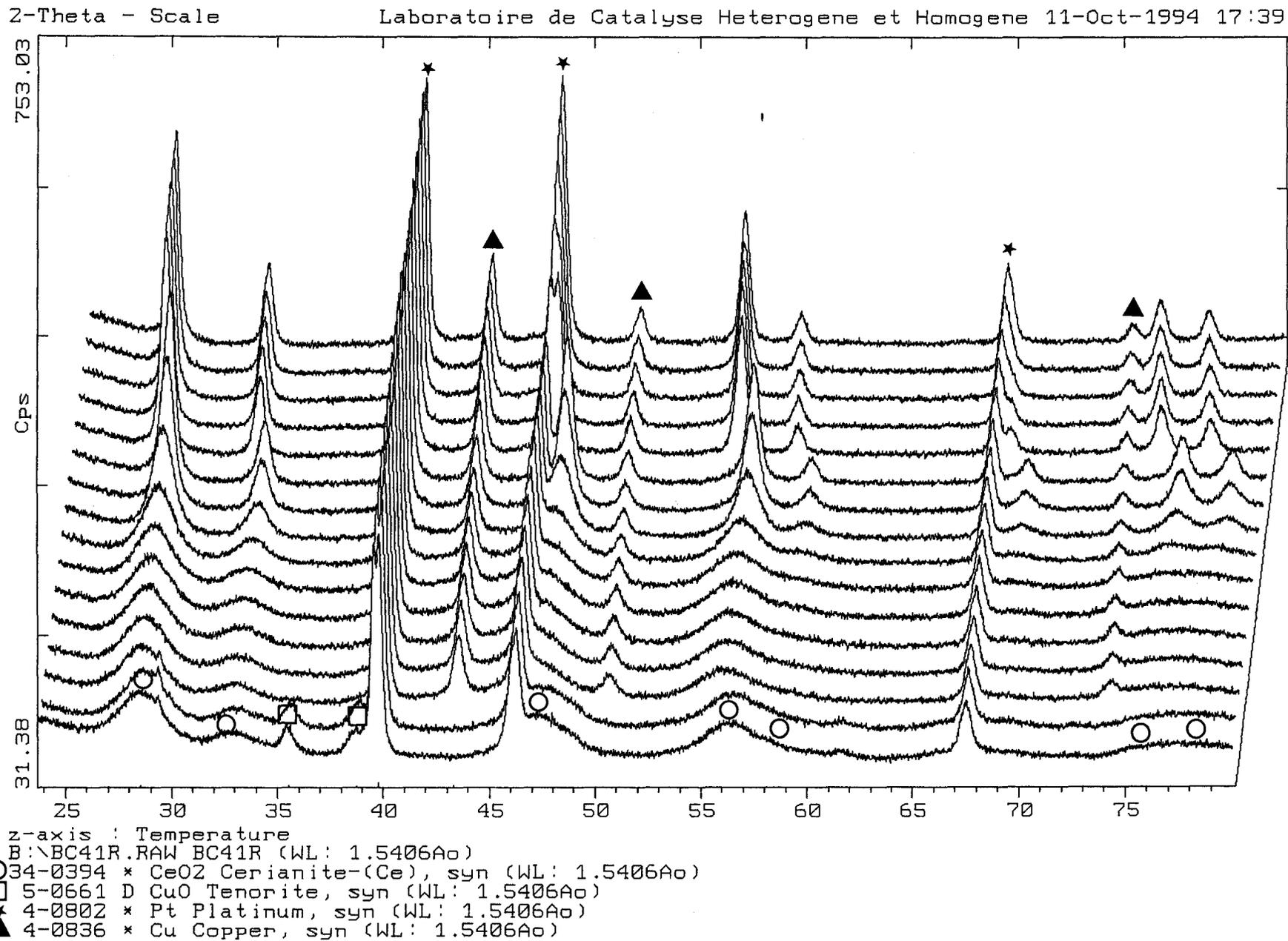
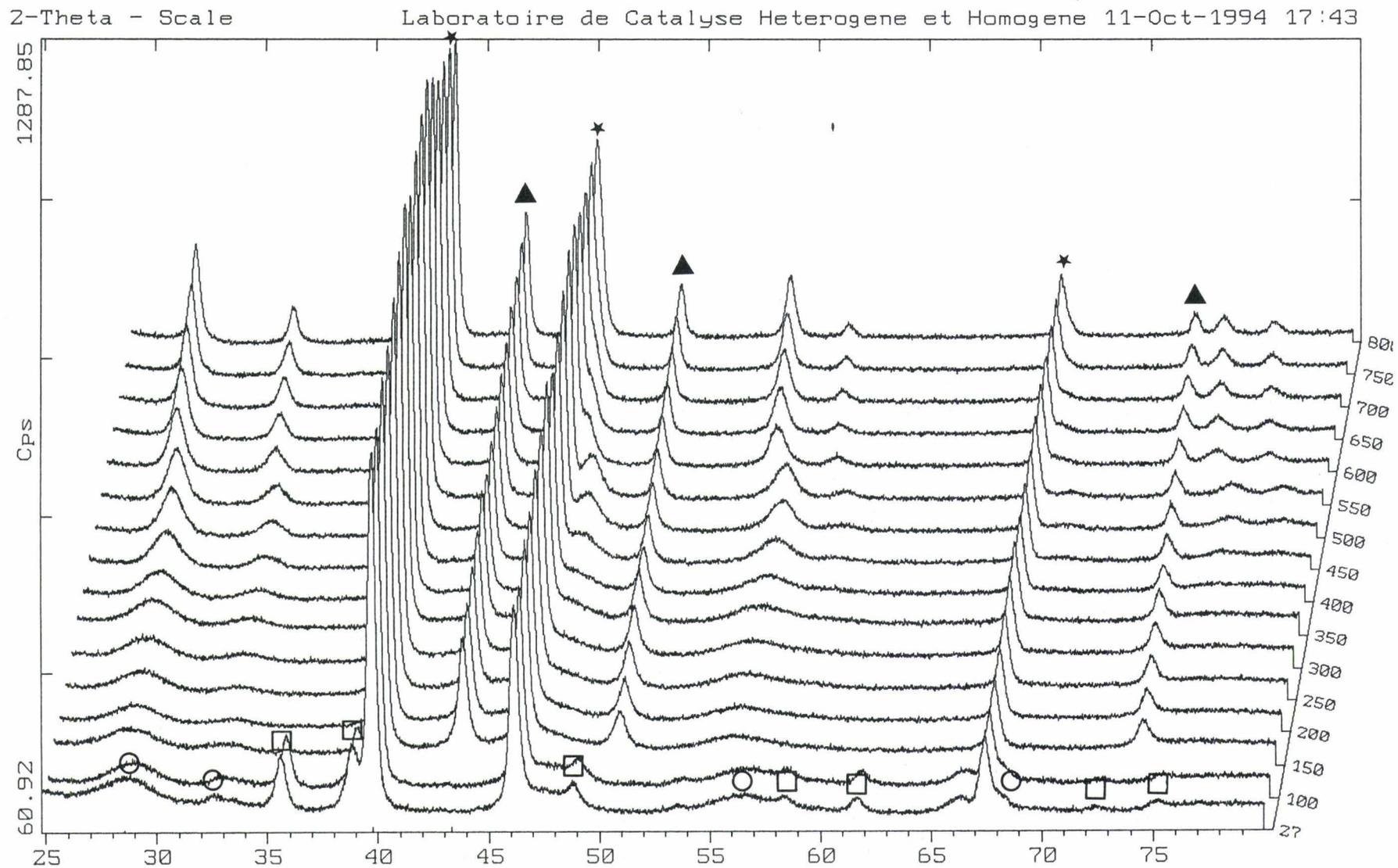


figure (IV-27) Réduction "in situ" de CeCu₂ suivie par diffraction X

z-axis : Temperature
 B:\BC42LR.RAW BC42LR (WL: 1.5406Ao)
 ○ 34-0394 * CeO₂ Cerianite-(Ce), syn (WL: 1.5406Ao)
 □ 5-0661 D CuO Tenorite, syn (WL: 1.5406Ao)
 ★ 4-0802 * Pt Platinum, syn (WL: 1.5406Ao)
 ▲ 4-0836 * Cu Copper, syn (WL: 1.5406Ao)

2-2-2 Evolution des raies de cérine au cours de la réduction

Tous les solides ont globalement un comportement proche de celui des composés CeR, notamment autour de 600°C. Sur le même modèle que celui effectué pour la cérine, les déplacements des pics de cérine en fonction de la température de réduction ont été reportés sur un graphe pour chacun des composés.

a) Les composés à base de nickel

Les graphes (IV-28) et (IV-29) sont relatifs à $\text{CeNi}_{0,5}$ et CeNi_5 respectivement. Le graphe (IV-28) présente deux zones pour les trois pics de diffraction pointés qui ont la même allure de déplacement, celui-ci étant simplement plus marqué pour les pics sortant à plus fort angle de diffraction. La première zone dont le maximum est centré autour de 250-300°C a la forme d'un pic. La deuxième zone présente un déplacement fort important entre 500 et 600°C, après quoi il croît de façon régulière.

Pour CeNi_5 , on ne distingue moins clairement cette première zone possédant un maximum autour de 250°C. Même si le déplacement reste plus important dans la gamme de température 500-600°C, celui-ci croît constamment avec l'augmentation de température, et présente beaucoup moins de fluctuations.

b) Les composés à base de cuivre

Les graphes (IV-30,31,32) relatifs aux solides $\text{CeCu}_{0,5}$, CeCu_1 , CeCu_2 respectivement ont une ressemblance frappante. Ils présentent de 100 à 400°C une première zone de déplacement fort large, qui est elle-même découpée en deux domaines. Cette allure de courbe particulière est très nette dans le graphe relatif à CeCu_1 . La deuxième zone est toujours composée d'un déplacement très important de 550 à 600°C, suivi d'une évolution régulière qui, bien que moindre reste importante.

Pour le solide $\text{CeCu}_{0,2}$ (graphe IV-33), l'intensité de la première vague est très faible, les déplacements étant inférieurs à 0.02°, la deuxième vague est semblable à celle décrite précédemment.

figure (IV-28) Déplacement des raies de CeO_2
dans $\text{CeNi}_{0.5}$ lors de la réduction in situ

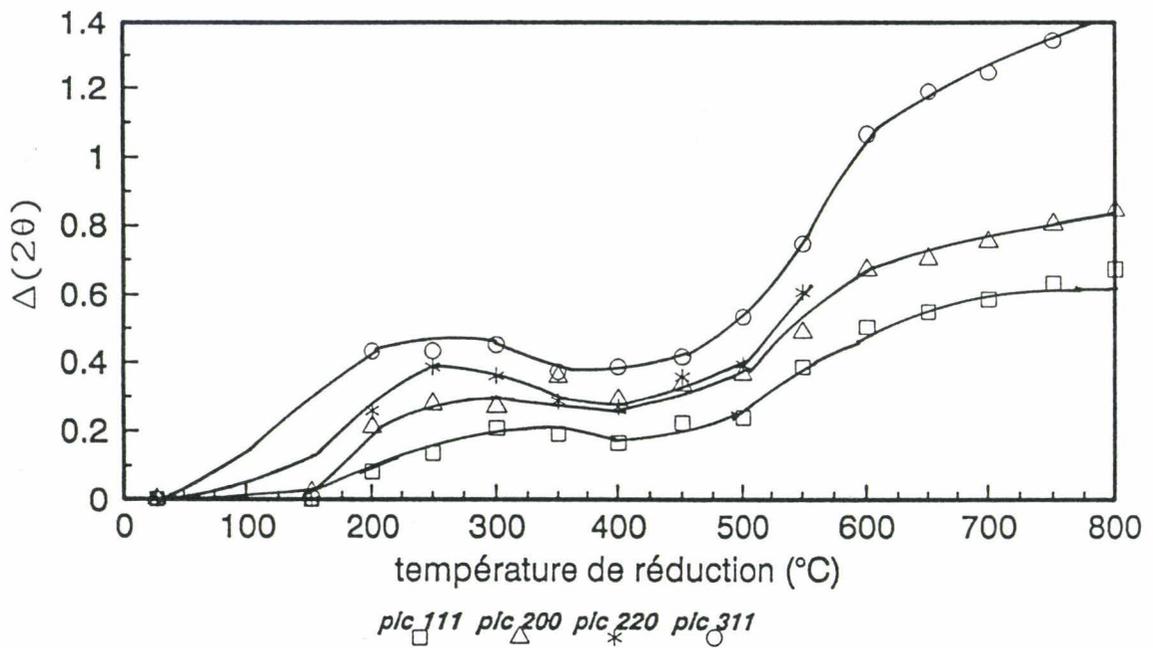


figure (IV-29) Déplacement des raies de CeO_2
dans CeNi_5 lors de la réduction in situ

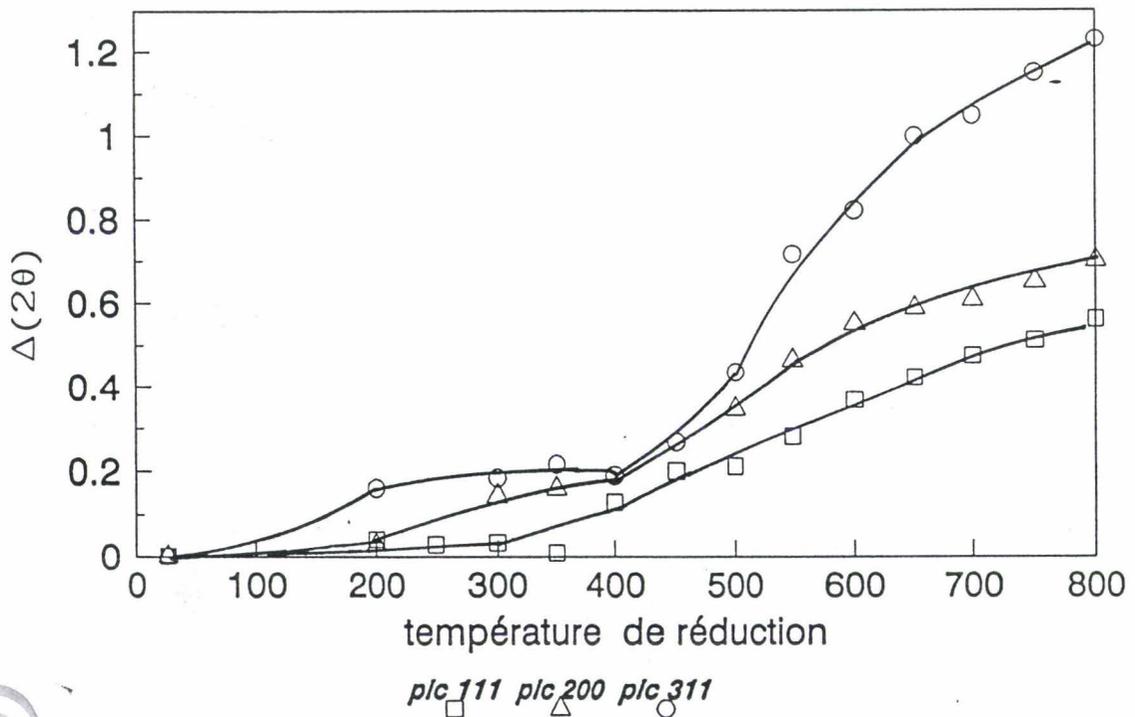


figure (IV-30) Déplacement des raies de CeO_2
dans $CeCu_{0.5}$ lors de la réduction in situ

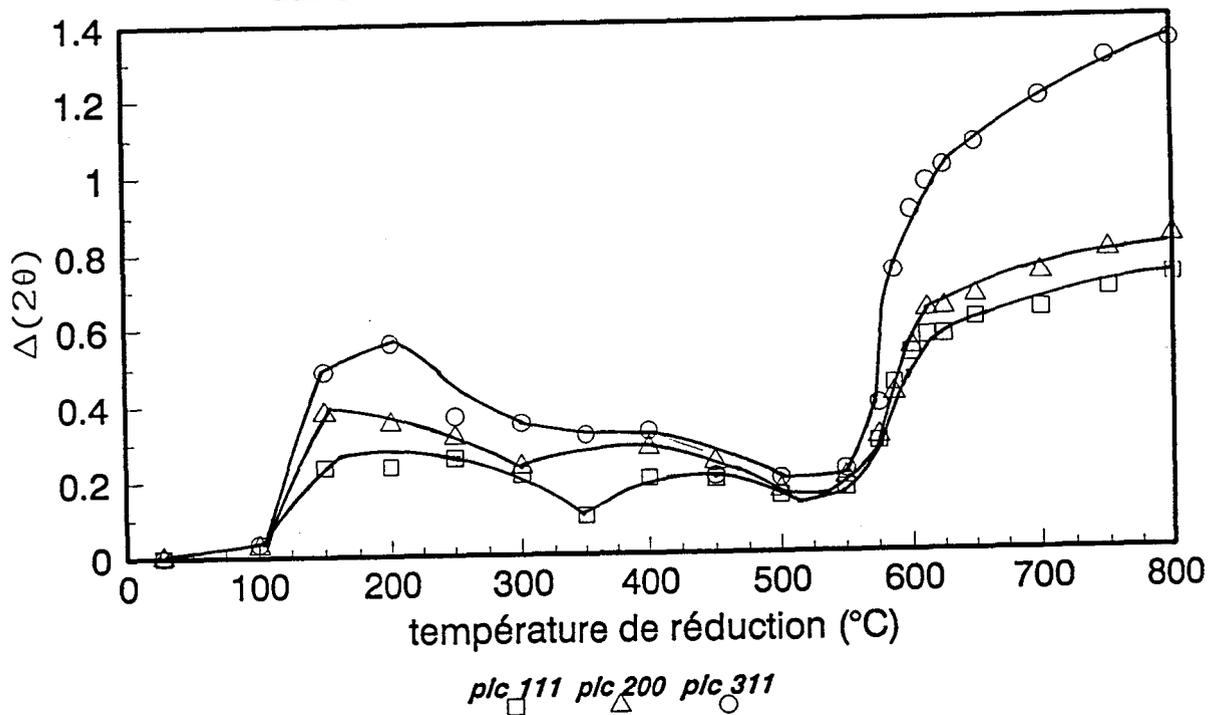


figure (IV-31) Déplacement des raies de CeO_2
dans $CeCu_1$ lors de la réduction in situ

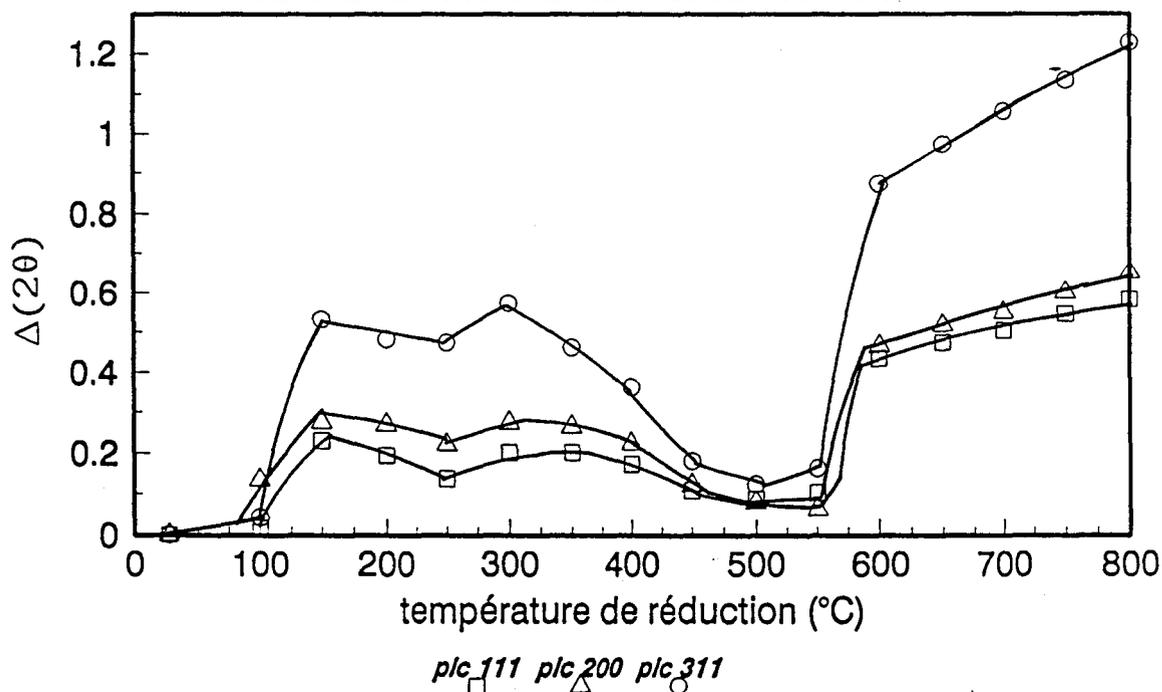


figure (IV-32) Déplacement des raies de CeO₂
dans CeCu₂ lors de la réduction in situ

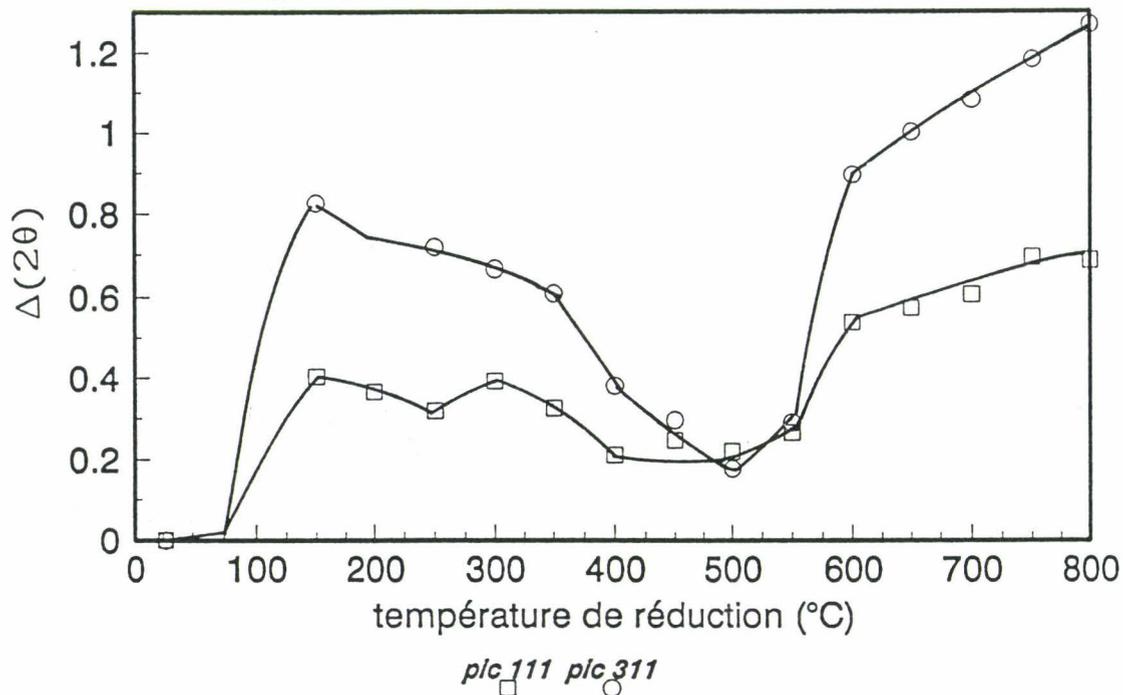
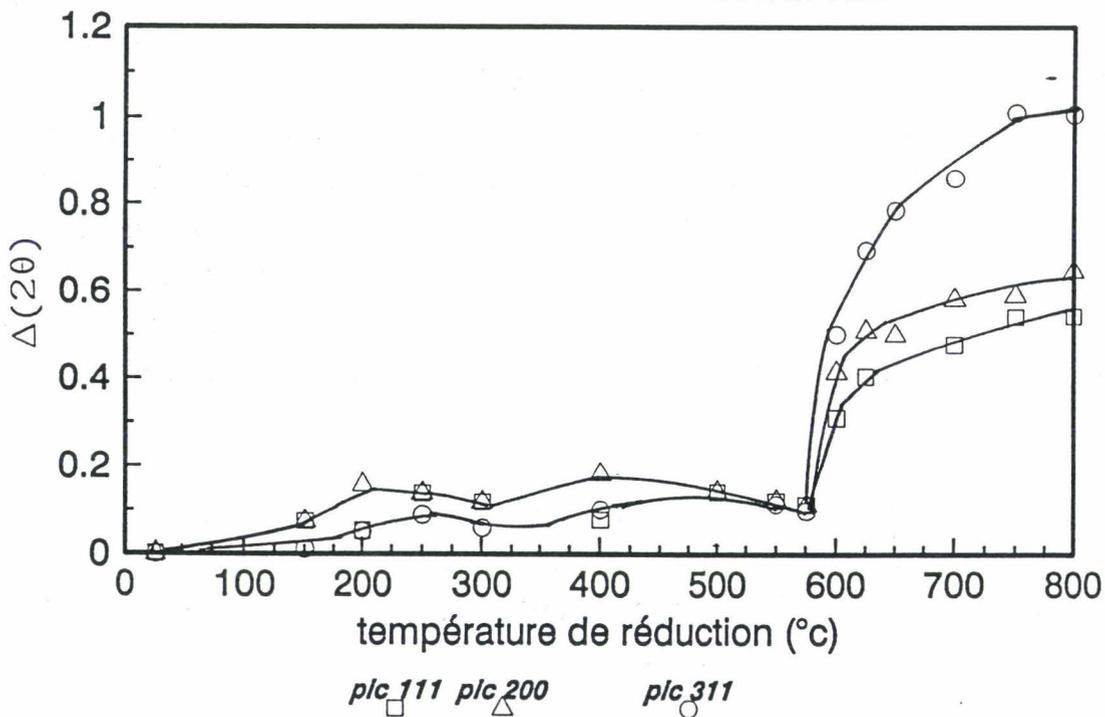


figure (IV-33) Déplacement des raies de CeO₂
dans CeCu_{0.2} lors de la réduction in situ



2-3 Corrélation entre les résultats de thermogravimétrie et la diffraction X.

La corrélation entre la zone de forte perte de masse et l'apparition du cuivre métal ou nickel métal existe dans le cas de $\text{CeCu}_{0,5}$, CeCu_1 , CeCu_2 et CeNi_5 . Cependant, elle n'est plus vérifiée pour $\text{CeCu}_{0,2}$ et $\text{CeNi}_{0,5}$ pour lesquels l'espèce cuivre ou nickel se trouvait uniquement en solution solide dans la phase cérique. Cette particularité peut alors expliquer leur comportement différent. L'apparition de cuivre ou nickel métal cristallisé a lieu dans ce cas à 550 et 450°C respectivement.

Après ce domaine de forte perte de masse, nous avons vu que les thermogrammes semblaient se rapporter plus particulièrement à la phase de type cérique. La relation la plus évidente entre les deux techniques a alors lieu de façon générale autour de 550-600°C, où le brusque déplacement des pics de la phase "cérique" correspond à la rupture de pente visible dans les thermogrammes.

2-4 Discussion

Les graphes $\Delta(2\theta) = f(\text{Tr})$ relatifs à CeR présentait trois zones. Le même type de graphes relatifs aux composés mixtes n'en comportent que deux; la zone I de déplacement à plus haut angle de diffraction dans CeR est supprimée. La zone III qui correspond au changement de phase, puis à la légère évolution de cette phase, se retrouve pour tous les composés et quasiment aux mêmes températures.

Cependant, en comparant attentivement les thermogrammes et les déplacements des pics de cérique, dans la zone nommée III pour CeR, il semble pour les composés CeMe'_x , que moins la rupture de pente est marquée en thermogravimétrie, et plus la zone de fort déplacement s'étale en température, comme on peut le constater sur les graphes (IV-28) et (IV-29) relatifs à CeNi_x . Ceci est beaucoup moins marqué pour les composés à base de cuivre. La nature de l'espèce Me' semble donc intervenir lors du passage de la zone II à la zone III.

Mais, c'est essentiellement dans la zone II de CeR que la présence d'un cation métallique, de même que sa teneur, ont un effet marquant.

Dans tous les cas, cette zone qui apparaissait à partir de 350-400°C dans les composés CeR est largement avancée pour les solides mixtes.

Pour les composés, $CeCu_x$, où $x \geq 0.5$ et $CeNi_{0.5}$, en plus de l'avancement en température de cette zone, on constate une augmentation importante des déplacements $\Delta(2\theta)$.

Dans $CeNi_{0.5}$, cette zone, en forme de bosse, est centrée sur $250^\circ C$, qui correspond au maximum de perte de masse en thermogravimétrie.

Dans $CeCu_1$ et $CeCu_2$, cette même zone se divise en deux parties, l'une centrée sur $150^\circ C$, donc légèrement décalée par rapport à l'apparition de cuivre métal, l'autre centrée sur $300^\circ C$.

Dans $CeCu_{0.5}$, cette décomposition se retrouve mais apparaît plus vraisemblablement centrée 200, donc après l'apparition de cuivre métal par XRD et le maximum de perte de masse, et sur $350^\circ C$, donc retardée par rapport aux composés précédents.

Pour $CeCu_{0.2}$ et $CeNi_5$, l'effet du cuivre ou du nickel sur l'augmentation des déplacements des raies de cérine est moins marqué.

Au vu de l'ensemble des résultats, il est donc clair que les déplacements de pics de cérine ont un lien avec la réduction des espèces métalliques même si celle-ci ne se traduit pas toujours par un changement de phase.

On pourrait ainsi expliquer que l'existence de deux domaines dans la zone II pour les composés à base de cuivre soit reliée à une réduction partielle des espèces Cu^{2+} en Cu^+ puis en Cu^0 .

De plus, les valeurs maximales de déplacement $\Delta(2\theta)$ dans cette même zone II, mettent en avant le rôle de la solution solide. En effet, les déplacements semblent liés au degré d'incorporation des cations Me^{2+} dans la cérine. Ceci est particulièrement net pour $CeNi_{0.5}$ où le nickel est bien inséré dans le réseau de CeO_2 ; l'évolution de $\Delta(2\theta)$ avec x ($x \geq 0.5$) pour les composés $CeCu_x$ va également dans ce sens (cf chap III). Par contre, l'effet sur la cérine est moins important pour $CeCu_{0.2}$ et $CeNi_5$ pour lesquels les quantités de cuivre ou nickel inséré sont relativement faibles.

Ainsi, si l'on considère que l'expansion du réseau de cérine dans la zone II est due à l'insertion d'hydrogène, ces résultats mettent directement en évidence l'influence de la solution solide sur le stockage de l'hydrogène dans les solides. Par ailleurs, l'apparition de nickel ou de cuivre métal à 450 et $550^\circ C$ dans $CeNi_{0.5}$ et $CeCu_{0.2}$ indique que la démixion a eu lieu et l'on retrouve les phénomènes dus à la cérine pure au delà de ces températures avec un relâchement probable d'hydrogène en fin de zone II. Pourtant, les composés au nickel se démarquent de leurs homologues au cuivre quant au domaine de température de transition de phase qui a lieu dans la zone III. Ceci est à ce stade sans explication.

2-5 Confrontation de nos résultats avec la bibliographie

2-5-1 Données bibliographiques

La littérature sur les solides à base de cérium concerne pour la plus grande part, les solides supportés sur cérine, essentiellement des métaux de transition du groupe VIII et, dans une plus faible mesure les intermétalliques, notamment pour les systèmes cuivre-cérium.

Pour le premier groupe de solides, les auteurs sont en accord avec l'interaction entre le métal et le support, certains y voyant l'effet SMSI (Strong Metal Support Interaction) [12,21] mis en évidence par Tauster [22], d'autres attribuant les différentes propriétés de ces systèmes à des effets moins classiques [23].

Tous les métaux évoqués dans la littérature ont un rôle sur la réduction partielle de la cérine, et donc sur l'interaction du système Metal- CeO_2 avec l'hydrogène. Des études en TPR montrent que sur Pt/CeO_2 , la réduction des espèces oxygène du support correspondant au premier pic de TPR situé vers 500°C pour la cérine seule, a lieu à des températures plus basses de 200°C en présence de platine [24]. Cet avancement de la réduction partielle de CeO_2 a également été rapporté par Lavalley [25] sur un solide Pd/CeO_2 et par Cunningham et al [21] sur un solide Rh/CeO_2 . D'autres travaux montrent en plus que le pic apparaissant par TPR à plus haute valeur de température de réduction (vers 800°C) n'est pas affecté par la présence de Rh, les auteurs [26] concluent donc à un rôle promoteur du rhodium dans la réduction tout en suggérant que ce métal interagit essentiellement avec la surface de l'oxyde de cérium. Tournayan [15] et al ont étudié le solide Ir/CeO_2 par TPR jusque 600°C , le pic apparaissant pour CeO_2 seule à 580°C est avancé vers 510°C , les auteurs notent la présence supplémentaire de deux pics à 89 et 140°C , gamme de température à laquelle IrO_2 se réduit.

Cette aide à la réduction de la cérine et au stockage de l'hydrogène est généralement attribuée à un effet d'épandage de l'hydrogène. Certains auteurs [15] évoquent également la possibilité de former des clusters d'intermétalliques, par exemple Ir-Ce, présents sous forme d'hydrures, ou encore des espèces hydrures de cérium CeH_{2+x} aux microinterfaces de Rh/CeO_2 [27].

Des études en TPR de la réduction sous CO d'un échantillon $\text{Pt-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ [28] ont mis en évidence l'effet du platine sur l'avancement de la réduction de la surface de la cérine, confirmant l'interaction platine-cérine mise en évidence lors de réduction sous hydrogène. Ne pouvant attribuer ce phénomène à un effet de "spill-over" de l'hydrogène

sur le platine, les auteurs proposent soit un affaiblissement de la liaison C-O quand CO est adsorbé sur le platine, soit une diminution de la longueur de liaison Ce-O pour la cérine localisée près du platine.

Les études sur les intermétalliques à base de cuivre et de cérium [29] décrivent ces catalyseurs comme étant en partie formés de petits cristaux de cuivre, non visibles en XRD et en interaction avec une phase cérine très faiblement cristallisée.

2-5-2 Apport de nos résultats

De la confrontation de nos résultats avec ceux essentiellement obtenus par TPR sur des catalyseurs de type métal (Pt, Pd, Ir, Rh) supporté sur cérine, il ressort que dans la zone II, l'expansion de maille de cérine est probablement due à une incorporation d'hydrogène, et que l'association cérine - métal de transition avance cette incorporation.

Dans cette hypothèse, le suivi du déplacement des pics de cérine par XRD lors de la réduction "in situ" des composés mixtes s'avère donc être une technique tout à fait originale qui permet de visualiser l'interaction cérium-hydrogène.

Elle présente l'avantage:

- de montrer directement l'influence du cuivre ou du nickel sur la température d'incorporation de l'hydrogène dans la cérine, ainsi que l'importance du phénomène lorsque des espèces cuivre ou nickel sont insérées dans le réseau de la cérine.

- d'isoler le phénomène d'incorporation d'hydrogène sur la cérine en n'y mêlant pas la réduction des espèces métalliques, contrairement à la TPR souvent utilisée.

- de montrer que l'évolution de la réduction de la cérine est encore légèrement dépendante de la nature du cation métallique à plus haute température.

Enfin, la thermogravimétrie mise en regard des résultats XRD permet de montrer que l'insertion d'hydrogène est liée à la réduction des espèces métalliques.

IV-A-3 LES COMPOSES MeNi_5 (Me = Ce, Al)

Ce paragraphe est relatif aux échantillons AlNi_5 et $\text{Ce}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ni}_5$; il reprend et complète également l'étude de NiR et CeNi_5 .

3-1 La thermoréduction

Le graphe (IV-34) regroupe les thermogrammes des composés AlNi_5 et $\text{Ce}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ni}_5$ effectués jusque 500°C ; les thermoréductions de NiR et CeNi_5 y figurent pour mémoire afin de comparer les solides.

Les thermogrammes se divisent en trois zones pour chacun des solides. On observe tout d'abord une faible perte de masse correspondant à une déshydratation, puis une forte perte de masse, enfin la présence d'un pseudo-palier plus ou moins marqué.

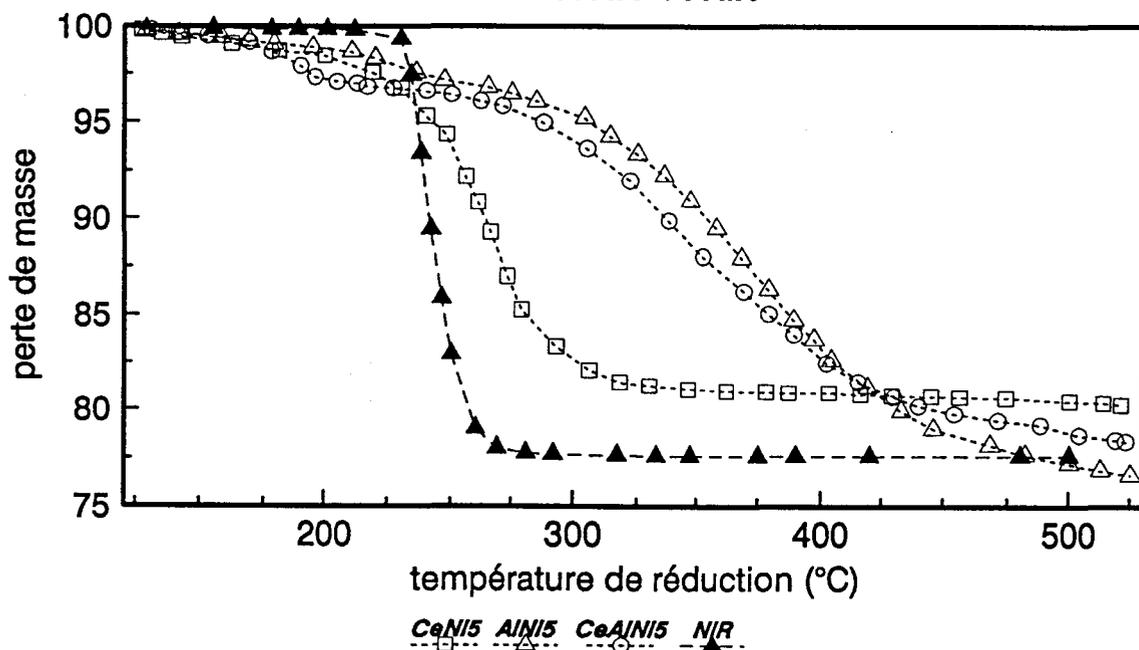
Le tableau (IV-35) énonce les différentes plages de températures correspondant à chacune des zones précédemment citées.

zone	CeNi_5	AlNi_5	$\text{Ce}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ni}_5$	NiR
1	120-210	120-280	120-270	120-230
2	210-300	280-450	270-430	230-260
3	300-500	450-500	430-500	260-500

tableau (IV-35) Etendue des trois zones observées sur les courbes de thermoréduction.

Les deux échantillons à base d'aluminium ont un comportement très proche. La zone de forte perte de masse commence à beaucoup plus haute température et se trouve nettement plus étalée, par rapport à NiR ou même CeNi_5 , ce qui met en avant le rôle particulier que peut jouer l'aluminium.

figure (IV-34) Réduction de CeNi_5 , AlNi_5
 $\text{Ce}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ni}_5$ et NiR



3-2 La diffraction X

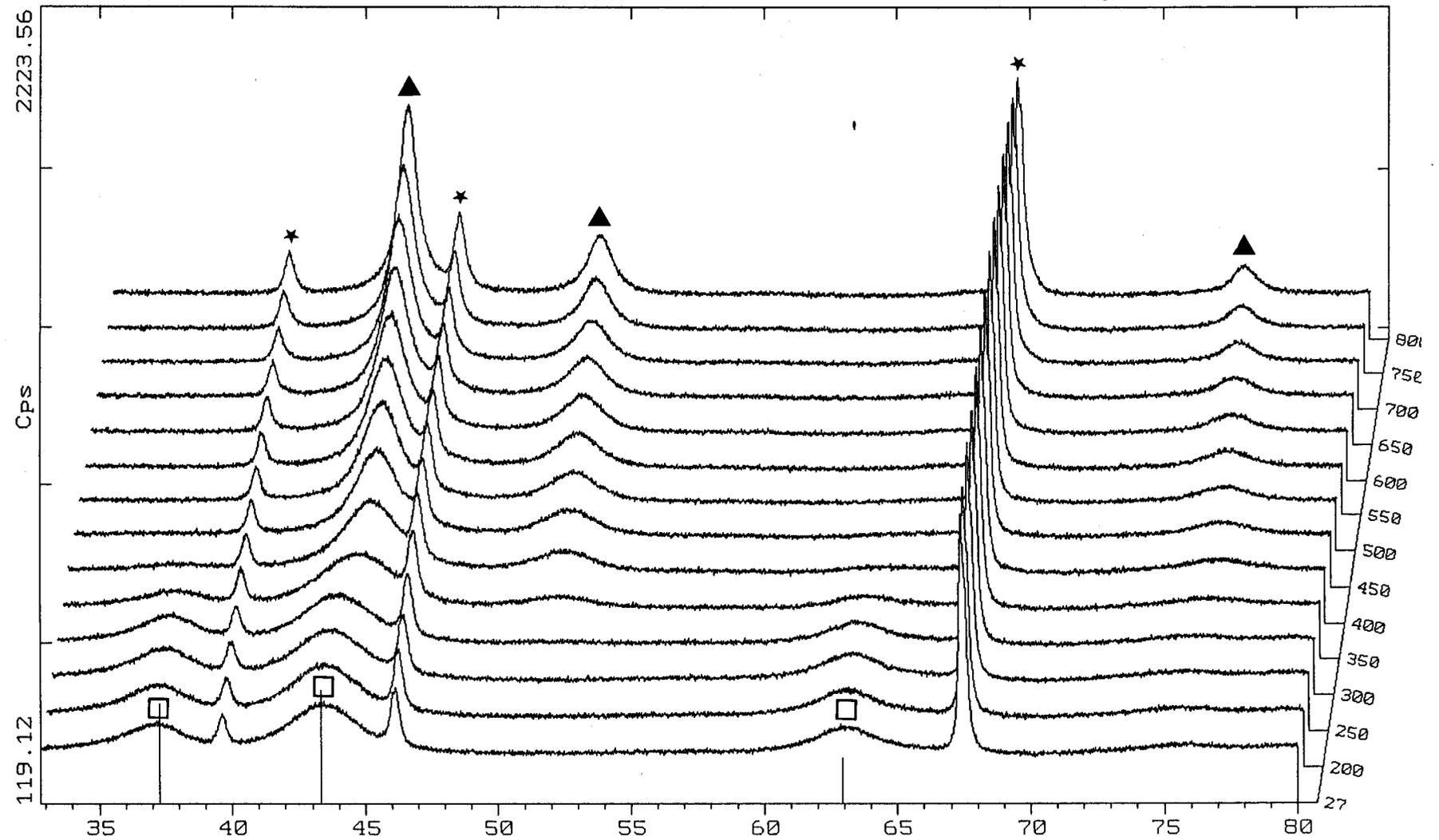
3-2-1 Description des spectres expérimentaux

a) AlNi_5 (fig IV-36)

A 27°C, la seule phase cristallisée est NiO , composée de raies larges dues à l'insertion d'ions Al^{3+} dans la matrice NiO . La disparition de cette phase s'effectue entre 300 et 400°C; la phase nickel présente alors des raies très larges. L'amélioration de la cristallisation est beaucoup moins rapide que celle observée pour CeNi_5 et ne commence à prendre véritablement effet qu'après 550°C. A 800°C, le nickel est encore la seule phase cristallisée visible, aucune phase relative à l'aluminium n'étant apparue.

2-Theta - Scale

Laboratoire de Catalyse Heterogene et Homogene 30-Jun-1994 20:13

figure (IV-36) Réduction "in situ" de AlNi₅ suivie par diffraction X

z-axis : Temperature

B:\ALNI3H2.RAW ALNI3H2 (WL: 1.5406Ao)

□ 4-0835 I NiO Bunsenite, syn (WL: 1.5406Ao)

★ Platine

▲ Ni₃Al Ni

b) $Ce_{0.5}Al_{0.5}Ni_5$ (fig IV-37)

Comme précédemment, la phase NiO qui apparaît à 27°C est composée de raies larges, et seul le pic 111 de la phase cérine apparaît faiblement vers 28.5°. La réduction de l'oxyde de nickel s'étale de 250 à 350°C. Comme pour $AlNi_5$, la cristallisation du nickel est plus importante à partir de 550°C et l'affinement des pics est comparable dans ces deux échantillons.

L'évolution de la phase cérine est tout à fait particulière dans cet échantillon. On ne note aucune apparition des autres raies de CeO_2 , et aucune amélioration de la cristallisation sur toute la gamme de température. Il semble même que le pic 111 voit son intensité diminuer lors de la montée en température. Le comportement de la phase cérine dans le composé ternaire est donc tout à fait dissemblable à celui visualisé dans $CeNi_5$, qui ne contient pourtant en proportion atomique que deux fois plus de cérium.

Cependant, à 800°C une nouvelle phase cristallisée semble apparaître; cette cristallisation se poursuit au cours du temps si bien que le spectre pris à 27°C, après la montée en température jusque 800°C présente une meilleure cristallisation de cette nouvelle phase, identifiée comme étant de l'aluminate de cérium, $CeAlO_3$. Il est à remarquer que dans cette phase le cérium se trouve dans le degré d'oxydation III.

3-2-2 Etude des déplacements des raies de nickel

Nous avons examiné comme nous l'avons fait vis à vis de la phase cérine l'influence de l'hydrogène sur la phase nickel et ceci à des températures de réduction particulières.

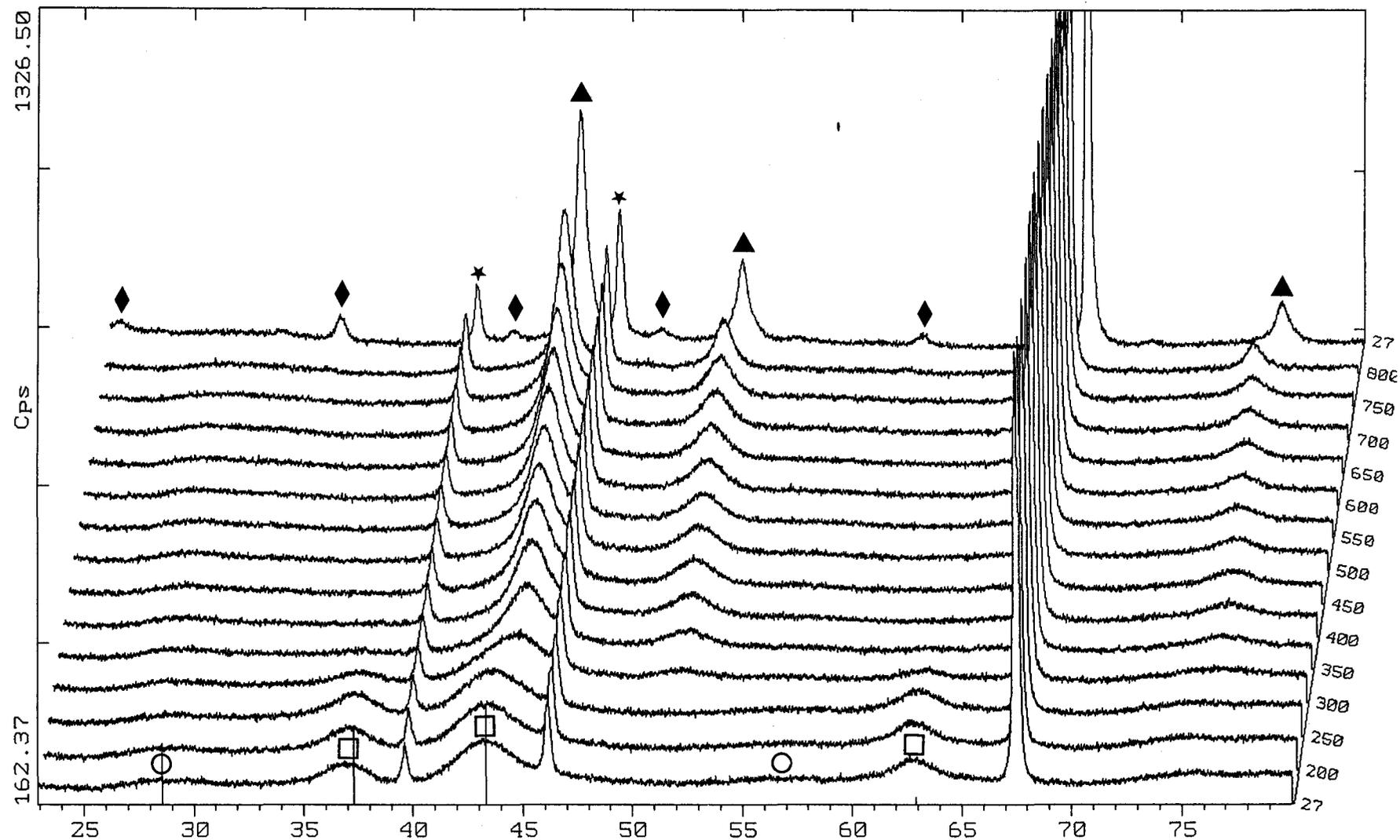
Pour ce faire, le solide choisi est réduit "in situ" jusqu'à la température voulue, puis refroidi jusqu'à température ambiante, où s'effectue la prise de spectre.

Nous avons vu lors des études précédentes que de nombreux paramètres pouvaient influencer sur la position des pics. La procédure adoptée supprime bien sûr l'influence du paramètre température. La correction choisie pour se soustraire de l'effet des autres facteurs repose sur l'utilisation du platine en tant qu'étalon interne. Les pics de platine sont pointés très précisément et des corrections sont apportées si les valeurs ne correspondent pas à celles référencées dans le fichier JCPDS. Elles sont alors utilisées pour corriger les positions des pics de nickel.

Deux séries de prises de spectres ont été effectuées pour chaque échantillon: l'une après une première réduction jusque 400, 450 ou 500°C correspondant au début du pseudo-palier en thermogravimétrie, et une deuxième après un traitement réducteur jusqu'à 800°C.

2-Theta - Scale

Laboratoire de Catalyse Heterogene et Homogene 30-Jun-1994 20:13

figure (IV-37) Réduction "in situ" de $\text{Ce}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ suivie par diffraction X

z-axis : Temperature

B:\CEALNIH2.RAW CEALNIH2 (WL: 1.5406Ao)

○ 34-0394 * CeO_2 Cerianite-(Ce), syn (WL: 1.5406Ao)

□ 4-0835 I NiO Bunsenite, syn (WL: 1.5406Ao)

▲ Ni Nickel

◆ CeAlO_3

* Platine

Les valeurs répertoriées dans le tableau (IV-38) représentent les écarts observés entre les positions des pics de la phase nickel (le solide ayant été réduit jusqu'à la température T_r) et les valeurs référencées dans le fichier JCPDS. Des valeurs négatives reflètent des positions déplacées vers les plus basses valeurs de 2θ , et donc une augmentation de la taille de la maille cristalline. L'incertitude est estimée à 0.05° .

L'ensemble des résultats montre que la réduction à plus basse température entraîne pour tous les solides un déplacement des pics de nickel dans le sens d'une expansion de la maille cristalline.

Par contre, à plus haute température de réduction (800°C), la phase nickel dans les composés mixtes ne se trouve pratiquement plus décalée.

	pic 111	pic 200	pic 220
CeNi ₅ Tr = 400°C	-0.18	-0.25	-0.42
CeNi ₅ Tr = 800°C	-0.05	-0.03	-0.08
AlNi ₅ Tr = 550°C	-0.17	-0.25	-0.34
AlNi ₅ Tr = 800°C	-0.06	-0.09	-0.06
Ce _{0.5} Al _{0.5} Ni ₅ Tr = 550°C	-0.22	-0.23	-0.30
Ce _{0.5} Al _{0.5} Ni ₅ Tr = 800°C	-0.02	-0.07	-0.09

tableau (IV-38) Ecarts de position entre les pics de nickel dans les composés et la valeur référencée dans le fichier JCPDS

3-3 Conclusion

Thermogravimétrie et diffraction X concordent à montrer que l'ajout d'aluminium dans AlNi_5 et $\text{Ce}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ni}_5$ retarde la réduction des espèces nickel beaucoup plus que ne le fait le cérium.

D'un point de vue structure, le composé ternaire se démarque des oxydes binaires dans l'étape de réduction par:

- la quasi-absence de CeO_2 , même mal cristallisée, dans un domaine de température étendu ($T_r < 700^\circ\text{C}$)
- la formation d'aluminate de cérium CeAlO_3 cristallisé à haute température.

Cette phase a déjà été mise en évidence par Shyu et al. [13] dans les solides supportés $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ réduits sous hydrogène, la température de réduction nécessaire à la formation de la nouvelle phase diminuant avec la teneur en cérium. D'autre part, des données thermogravimétriques [30] indiquent qu'à haute température de réduction ($> 800\text{K}$), la transformation de CeO_2 en CeAlO_3 est plus favorable que la formation de Ce_2O_3 ou d'un sous oxyde CeO_{2-x} . La formation d'une solution solide entre la cérine et l'alumine a été également proposée comme étape intermédiaire par Kaufherr et al. [31]. Il se pourrait que l'on soit, du moins en partie, dans une situation analogue pour $\text{Ce}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ni}_5$.

Un examen attentif des positions des raies de nickel dans les solides MeNi_x réduits à basse température ($400^\circ\text{C} < T_r < 500^\circ\text{C}$) montre qu'il y a une expansion quasi-identique de la maille de nickel dans tous les cas. Ces résultats sont à rapprocher de certaines caractéristiques des catalyseurs de type nickel de Raney et de l'étude d'un échantillon de nickel déjà étudié dans le cadre des composés CeNi_x [32], qui montrent l'insertion d'hydrogène dans le nickel.

IV-B MESURES DES QUANTITES D'HYDROGENE INSERE DANS LES SOLIDES

Les mesures ont pour but de:

- déterminer si l'expansion du réseau de la cérine dans la zone II des graphes $\Delta(2\theta)$ est due effectivement à une incorporation d'hydrogène dans le réseau.
- préciser le rôle joué par le cérium ou l'aluminium dans le stockage éventuel d'hydrogène pour les différents composés.

Les résultats sont reportés dans les tableaux (IV-39) et (IV-40). Pour ce faire, les solides à base de nickel sont calcinés à 300°C, puis réduits 16 heures à 300°C, les solides à base de cuivre étant calcinés à 400°C et réduits à 200°C. Après une purge de 30 minutes sous hélium, l'hydrogène est extrait par l'isoprène (cf chap I) selon une méthode mise en place au laboratoire [32]. Un exemple de courbe de variation de l'activité d'hydrogénation de l'isoprène en fonction du temps est présenté en figure (IV-41). Les résultats donnés par l'intégration de cette courbe permettent d'accéder aux quantités d'hydrogène extractible.

IV-B-1 LES SOLIDES A BASE DE NICKEL

Le tableau (IV-39) regroupe les mesures de quantité d'hydrogène inséré rapporté à un atome de nickel (H/Ni) ou à un atome Me (H/Me).

Mise à part la cérine où la méthode de dosage ne permet pas d'extraire de l'hydrogène [33], tous les solides analysés sont des réservoirs d'hydrogène, en particulier le nickel pur (NiR) et la solution solide (CeNi_{0,5}) où le nickel n'a pas été détecté.

Dans tous les autres cas, on constate sur le rapport (H/Ni) l'effet bénéfique de l'aluminium et du cérium. Les valeurs (H/Me) mettent d'autre part en évidence la supériorité du cérium sur l'aluminium pour l'ensemble des composés MeNi₅. Un troisième calcul a été fait pour tenir compte de l'hydrogène inséré dans le nickel (H/Me)'. Les résultats sont donnés à titre indicatif.

solides	H/Ni	H/Me	(H/Me)'
CeR	-	-	-
NiR	0.81	-	-
CeNi _{0.5}	-	2.70	2.70
CeNi ₅	1.20	6.0	1.95
AlNi _{1.8}	1.33	2.50	0.96
AlNi ₅	1.02	5.11	1.06
Ce _{0.5} Al _{0.5} Ni ₅	1.17	5.84	1.79
Ce _{0.8} Al _{0.1} Ni ₅	1.25	7.35	2.56

tableau (IV-39) Mesures de l'hydrogène inséré dans les solides à base de nickel

IV-B-2 LES SOLIDES A BASE DE CUIVRE

Le tableau (IV-40) ne présente que les mesures d'hydrogène inséré ramenées à (H/Ce), le cuivre seul ne permettant pas l'insertion d'hydrogène dans sa structure.

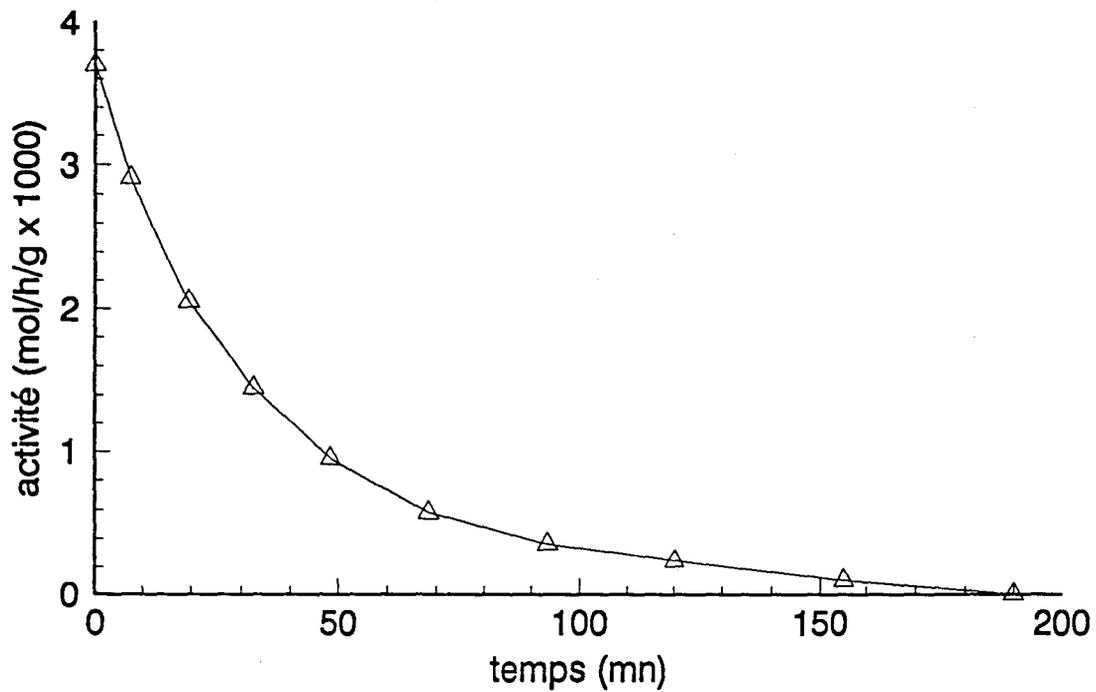
Là encore, tous les solides sont des réservoirs d'hydrogène. Lorsqu'ils sont réduits à 200°C, les mesures d'hydrogène inséré n'offrent qu'une relative variation. Cependant, en fonction de la teneur en cuivre, la valeur de (H/Ce) passe par un maximum pour CeCu₂.

Pour le solide CeCu_{0.1}, deux températures de réduction ont été envisagées, 200 et 400°C. L'augmentation de cette température fait chuter la valeur de l'hydrogène extractible de plus de la moitié.

solides	H/Ce
CeCu _{0.1} Tr=200°C	0.83
CeCu _{0.1} Tr=400°C	0.41
CeCu _{0.2}	0.86
CeCu ₁	1.04
CeCu ₂	1.15
CeCu ₃	0.95

tableau (IV-40) Mesures de l'hydrogène inséré dans les solides à base de cuivre.

figure(IV-4 1) Courbe d'activité du solide $CeCu_{0.2}$ en hydrogénation de l'isoprène



IV-C ETUDE TEXTURALE

IV-C-1 MESURE DES AIRES SPECIFIQUES

Pour tous les solides, les aires spécifiques ont été mesurées après une réduction d'une quinzaine d'heures à 300°C sous hydrogène pur. En plus des mesures effectuées sur les solides à base de nickel, l'aire spécifique de l'échantillon $CeCu_{0.5}$ a été déterminée. Une deuxième température de réduction (400°C) a également été envisagée pour les solides à base de nickel tels que $Ni/Me = 5$.

Ces résultats sont répertoriés, ainsi que les valeurs obtenues à l'état oxyde dans les tableaux (IV-42, 43).

Seuls les échantillons à forte teneur en aluminium $AlNi_x$ et $Ce_{0.5}Al_{0.5}Ni_5$ voient leur aire spécifique augmenter lors de la réduction à 300°C.

L'ajout d'une faible quantité d'aluminium dans $Ce_{0.8}Al_{0.1}Ni_5$ ne différencie pas son comportement de celui $CeNi_5$, dont l'aire chute de 50% lors de la réduction à 300°C. $CeNi_{0.5}$ présente une diminution de la valeur de l'aire spécifique beaucoup plus faible, sans doute relative à la présence de la solution solide, alors que le composé à base de cuivre $CeCu_{0.5}$ voit son aire augmenter faiblement lors de la réduction.

La réduction à 400°C a un effet néfaste sur l'aire spécifique pour tous les échantillons sauf $AlNi_5$.

	$CeNi_5$	$AlNi_5$	$Ce_{0.5}Al_{0.5}Ni_5$
A.S Tc=300°C	190	229	170
A.S Tr=300°C	91	233	260
A.S Tr=400°C	72	268	133

tableau (IV-42) Aires spécifiques A.S (m^2/g) des solides calcinés à 300°C, et réduits à 300 et 400°C.

	NiR	CeR	CeNi _{0.5}	Ce _{0.8} Al _{0.1} Ni ₅	AlNi _{1.8}	CeCu _{0.5} Tc=400°C
A.S Tc=300°C	68	135	140	202	236	100
A.S Tr=300°C	22	147	87	98	242	118

tableau (IV-43) Aires spécifiques A.S (m²/g) des solides calcinés et réduits à 300°C.

IV-C-2 ETUDE MICROSCOPIQUE

Elle porte sur les solides CeNi₅, AlNi₅ et Ce_{0.5}Al_{0.5}Ni₅ préalablement réduits 16 heures à 300°C sous hydrogène pur avant leur passage dans le microscope. Il faut cependant signaler une certaine difficulté à maintenir l'état réduit malgré toutes les précautions prises, en raison du caractère pyrophorique de ces échantillons.

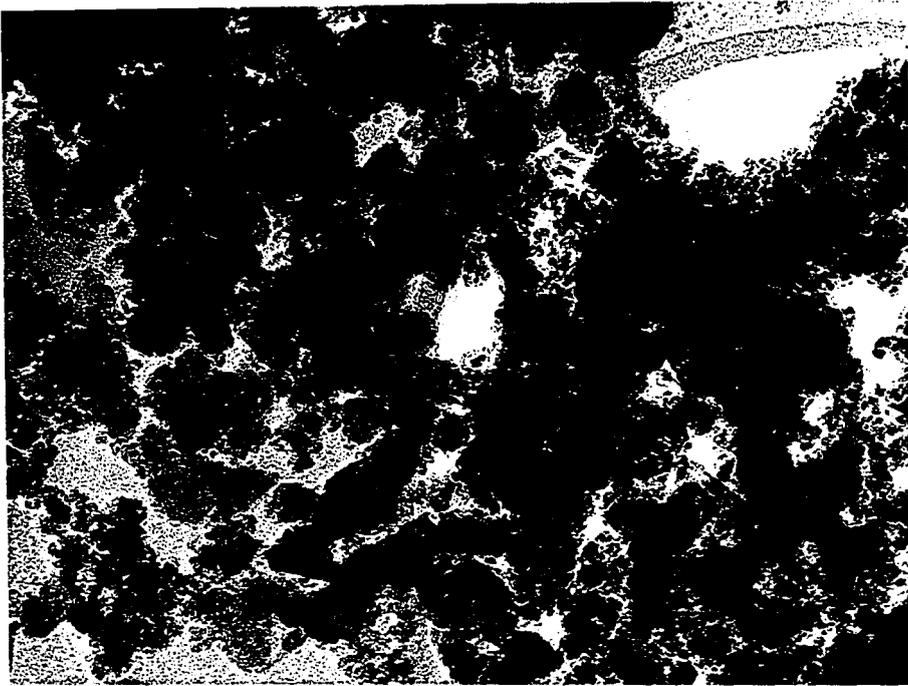
2-1 Les diagrammes de diffraction

Le diagramme relatif à CeNi₅ (planche 1) confirme la présence des phases nickel et cérine cristallisées. Contrairement à ce qui se passait pour la phase NiO à l'état calciné, les anneaux de diffraction du nickel métal sont légèrement ponctués, ce qui signifie que la réduction de NiO a provoqué un grossissement des grains. Les anneaux de diffraction attribués à la phase cérine sont au contraire continus et semblables à ceux visualisés pour le composé calciné.

Dans le diagramme de diffraction de AlNi₅ (planche 2), deux phases peuvent être distinguées, NiO et Ni. La phase nickel métallique apparaît très faiblement. Les anneaux correspondant à la phase oxyde de nickel sont encore larges mais toutefois moins que sur le diagramme de l'échantillon calciné. On note de plus quelques tâches de diffraction sur les anneaux de la phase NiO, qui dénotent la présence probable de quelques cristaux un peu plus gros.

Le diagramme de diffraction du composé ternaire présente des anneaux trop faibles et trop larges pour être analysés sans équivoque, mais prouve le mauvais état de cristallisation de cet échantillon.

PLANCHE 1



CeNi₅

100 nm

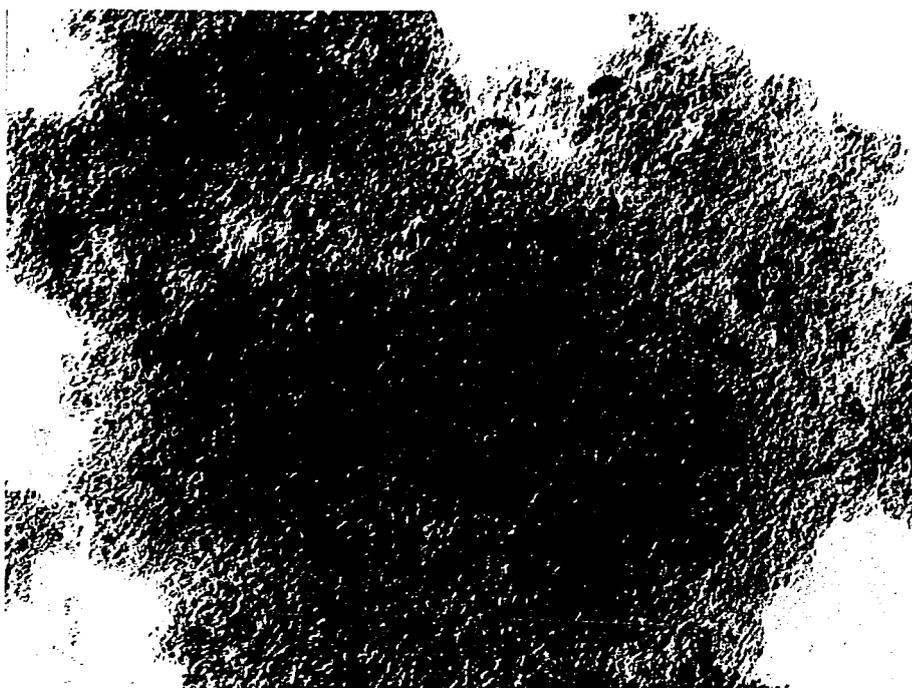


CeNi₅



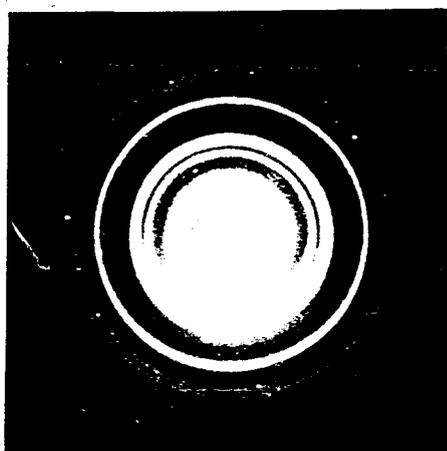
Ce_{0.5}Al_{0.5}Ni₅

100 nm

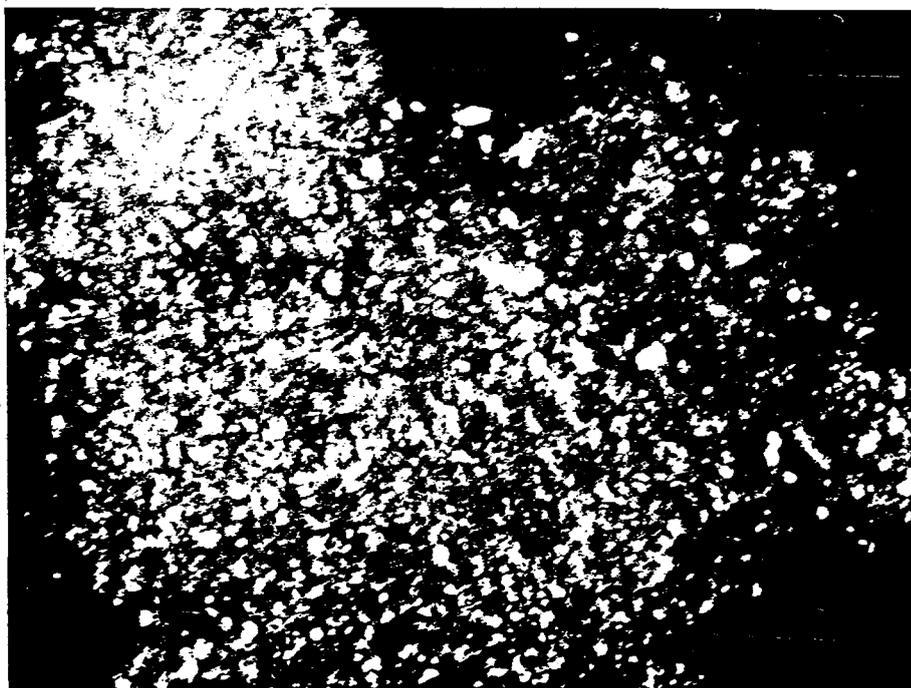


AlNi₅

100 nm



AlNi₅



AlNi₅ champ noir

100 nm



2-2 Images en transmission

Le grandissement utilisé est de 300 000, et l'on s'intéresse de ce fait aux agrégats de petites particules.

La photo de CeNi_5 (planche 1) recoupe tout à fait les observations de la microdiffraction, à savoir que de petites particules rondes, de taille homogène (environ 50 Å) et donc attribuables à la phase cérine, sont mêlées à des particules de taille variant de 100 Å à 500 Å.

AlNi_5 (planche 2) possède une texture très différente de celle de CeNi_5 , faisant penser à l'image de ce même échantillon à l'état oxyde. Les particules sont fines (30 Å) et forment un ensemble très homogène, où il est impossible de différencier les phase nickel métal et oxyde. Seules quelques particules apparaissent plus importantes (100-150 Å) et sont vraisemblablement à l'origine des tâches de diffraction observées dans le diagramme de diffraction.

Pour cet échantillon, la même photo a été prise en champ noir (planche 2) à l'aide d'une technique qui permet de sélectionner l'ensemble d'un anneau de diffraction. Pour cette photo, le diaphragme choisi couvre les anneaux 111 et 200 de NiO. Ce champ sombre indique que la répartition des espèces nickel est homogène dans l'échantillon.

Le composé ternaire (planche 1) présente une texture cette fois beaucoup plus homogène qu'à l'état calciné et donc plus proche de celle de AlNi_5 . Les différents types de particules ne peuvent être distingués et les tailles sont légèrement plus importantes que celles relevées pour AlNi_5 .

IV-D ANALYSES DE SURFACE

Cette étude porte sur l'ensemble des échantillons à base de nickel et sur un échantillon à base de cuivre déjà sélectionné pour l'analyse de surface à l'état oxyde, soit $CeCu_{0.5}$.

Du fait de la rapidité des solides à se réoxyder, ou même à s'enflammer spontanément, l'étude de l'état réduit nécessite un traitement "in situ", effectué dans le spectromètre Leybold HERAUS LHS10. Les deux températures de réduction choisies sont 300 et 400°C, et elles sont étudiées successivement sur le même échantillon qui est toujours préalablement calciné à 300°C (ou 400°C pour le composé à base de cuivre). Pour se rapprocher le plus possible des conditions de tests catalytiques, le temps de réduction à une température donnée est d'une quinzaine d'heures, sous un mélange N_2-H_2 (80-20%).

Suivant l'ordre établi lors de l'étude de la calcination par XPS, après avoir présenté les spectres réduits des solides de référence CeR et NiR, nous commenterons d'une part, les caractéristiques principales des spectres relatifs aux composés binaires et ternaires, d'autre part, leurs évolutions en fonction de la température de réduction.

L'analyse semi-quantitative, appuyée par l'analyse Auger, donnera accès aux compositions superficielles et il sera alors possible d'estimer le pourcentage de réduction des espèces cérium et nickel (ou cuivre) pour tous les échantillons.

IV-D-1 ETUDE DES COMPOSES DE REFERENCE

1-1 Le cérium dans CeR

Le niveau analysé est le niveau 3d. Quelle que soit la température choisie, 300 ou 400°C, le traitement réducteur ne semble avoir aucune influence sur notre échantillon de cérine pure. Le spectre Ce3d (fig IV-44) est semblable à celui obtenu sur la cérine calcinée. L'effet du bombardement par RX reste le même, soit une très faible augmentation de la composante v' après deux heures sous faisceau. Après un temps beaucoup plus long (7 heures), comme lors de la calcination, les rayons X sont à l'origine du changement d'allure dans le spectre 3d, où apparaissent alors les composantes u' et v' (fig IV-44) attribuées à la présence de Ce^{3+} .

Le spectre 3d de Ce^{3+} (fig IV-45) est donc pris en référence dans la littérature. Il est généralement obtenu à partir du sexquioxyde; on le trouve également à partir de la réduction à 623 K d'une zéolithe CeNaX [34].

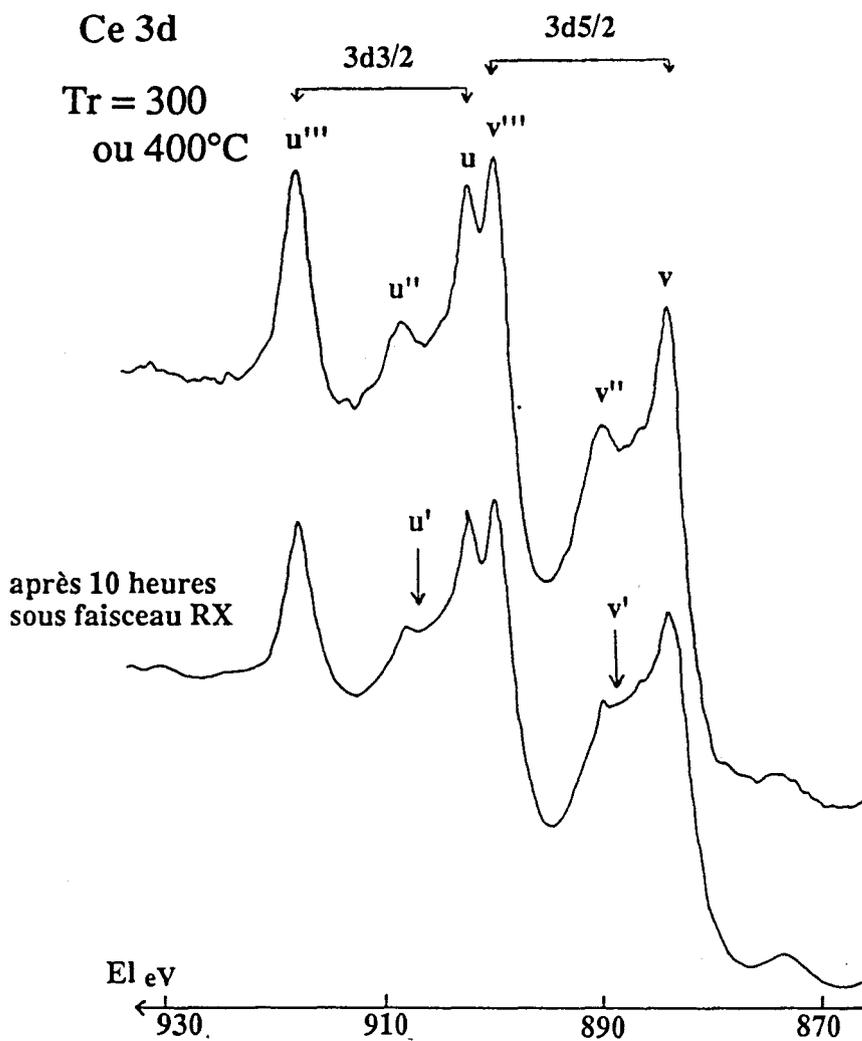


figure (IV-44) Spectres XPS du cérium dans CeR réduit à 300°C ou à 400°C

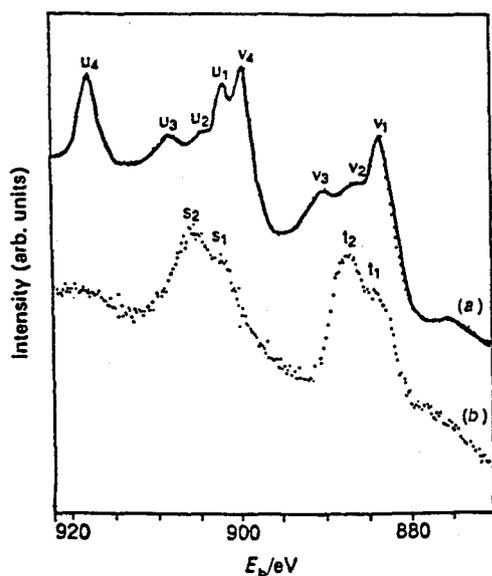


figure (IV-45) Spectres XPS du cérium , (a) dans CeO₂ pur
, (b) dans Ce^{III}NaX zéolithe [34]

Dans un échantillon contenant des espèces cérium partiellement oxydées, le spectre 3d est une combinaison linéaire des spectres 3d de Ce^{4+} et de Ce^{3+} . La non linéarité des lignes de bases montre qu'on ne peut effectuer de comparaison directe; on note cependant que pour des degrés d'oxydations III du cérium, la composante u''' (ou u^4) disparaît tandis que les composantes u' et v' (ou s^2 , t^2) augmentent.

Plusieurs auteurs se sont attachés à estimer le pourcentage de Ce^{3+} dans le spectre d'un échantillon comportant les deux degrés d'oxydation : d'après un calcul de Shyu, dans un échantillon de cérine pure, la contribution u''' représente 13.4% de la surface totale du spectre 3d et on considère que le pourcentage de u''' est représentatif de l'état d'oxydation du cérium (pour $u''' = 0\%$, on a uniquement des ions Ce^{3+} et pour $u''' = 13.4\%$, uniquement des ions Ce^{4+}). Shyu [35] et ses collaborateurs ont vérifié expérimentalement que les mélanges d'oxydes de cérium de valences 3 et 4 en proportions connues sont bien situés sur la droite délimitée par ces deux points.

D'autres calculs récents [11,34,37] utilisent une décomposition plus complexe pour un spectre comportant les deux degrés d'oxydation (fig IV-46): aucune position des pics du spectre 3d du cérium au degré d'oxydation IV ne correspond exactement aux positions relevées dans le spectre 3d de Ce^{3+} qui comporte deux doublets. Les auteurs travaillent sur les évolutions de l'ensemble des raies pour estimer le taux de réduction en Ce^{3+} .

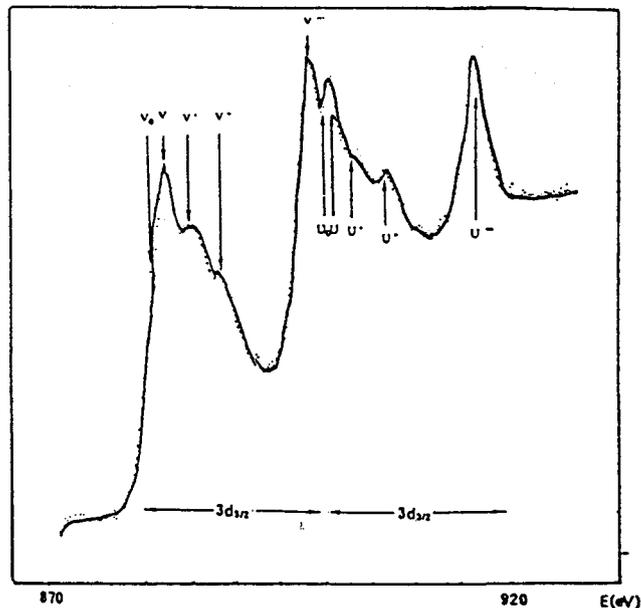


figure (IV-46) Spectre XPS du cérium dans la cérine partiellement réduit [37]

Par ailleurs, Perrichon et al [11] ont montré que lorsque le taux de réduction de la cérine traitée sous hydrogène jusqu'à 450°C restait inférieur à 25%, les composantes u' et v' n'apparaissaient pas dans le spectre Ce3d. Il n'est donc pas exclu qu'une faible réduction puisse avoir lieu dans CeR et que nous ne puissions la mesurer.

Enfin, nous n'utiliserons qu'en partie les méthodes de calcul du taux de réduction du cérium. En effet, le choix de la ligne de base pour la déconvolution apparaît comme un élément déterminant de la fiabilité du résultat. De plus pour tous les composés à base de nickel, le spectre Ni2p1/2 interfère généralement avec les composantes 3d5/2 du cérium.

1-2 Le nickel dans NiR

Un traitement réducteur à 300 et 400°C transforme complètement NiO en nickel métallique. Le nickel métallique présente un spectre 2p3/2 avec un faible satellite déplacé vers les plus basses énergies cinétiques. Le spectre de NiR réduit (fig IV-47) est en accord d'un point de vue forme et position ($E_b = 853$ eV) avec les résultats de la littérature [36].

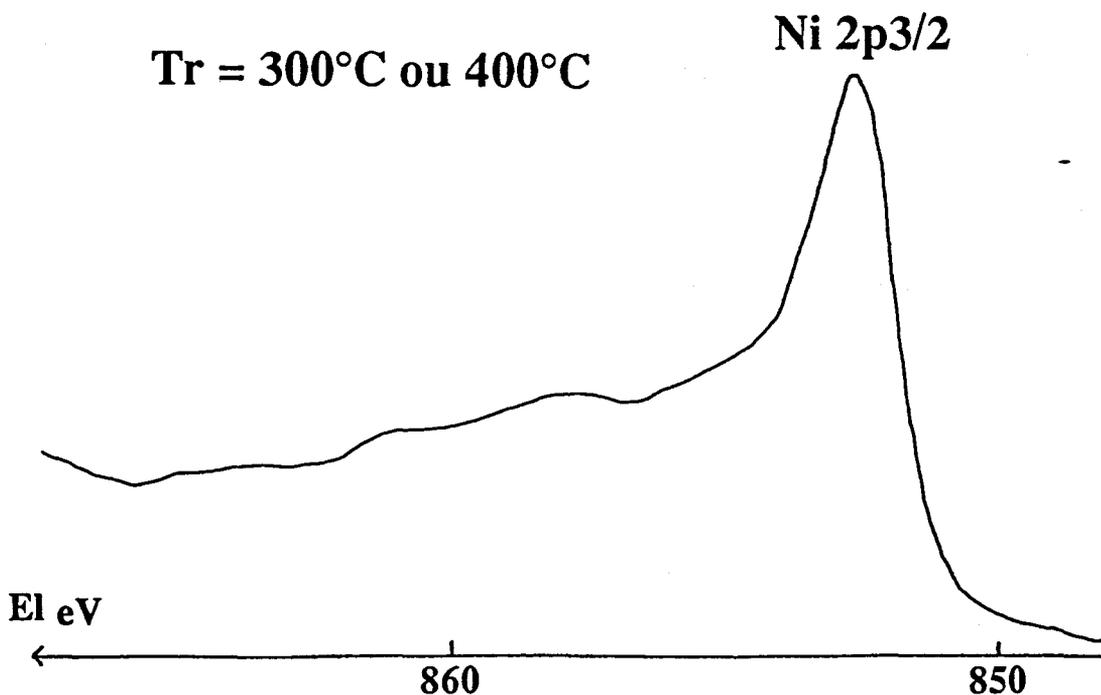


figure (IV-47) Spectre XPS du nickel dans NiR réduit à 300°C ou à 400°C

1-3 Le cuivre et l'aluminium

Pour ces deux espèces, les données spectrales sont tirées de la littérature. Elles ont été précédemment utilisées lors de l'étude de l'état oxyde et sont à nouveau répertoriées dans les tableaux (IV-48) et (IV-49).

Etat d'oxydation	Energies (eV)			
	Cu2p3/2	CuL3M4,5M4,5	sat/pp	références
Cu	932.67	918.65	0	III [29]
	932.6	918.8	0	III [30]
	932.7	918.6	0	III [31]
Cu ⁺ (Cu ₂ O)	932.6	916.6	0	III [32]
	933.1	916.2	0	III [33]
	932.7	916.6	0	III [31]
Cu ²⁺ (CuO)	933.8	917.9	0.55	III [32]
	933	917.9		III [34]
	933.8	917.6	0.55	III [31]
Cu ²⁺ (Cu(OH) ₂)	935.2	915.9	0.74	III [35]

tableau (IV-48) Principales caractéristiques spectrales du cuivre sous différents états d'oxydation.

Al2p	Al2s	O1s	références
74,5		531.5	III-24
74.5		531.5	III-25
-	119	531.5	III-26

tableau (IV-49) Energies d'électrons (eV) des raies Al2p, Al2s et O1s dans l'alumine Al₂O₃.

IV-D-2 LES COMPOSES A BASE DE NICKEL

L'interprétation des spectres XPS des composés binaires et ternaires se fait en trois étapes:

Dans un premier temps, une analyse des spectres permet de déterminer les effets marquants du traitement réducteur, en particulier sur les espèces nickel et cérium. Une étude plus fine est également effectuée pour l'analyse de l'aluminium. Puis les résultats des compositions superficielles des solides obtenus par l'analyse semi quantitative (XPS et AUGER) donnent une estimation des teneurs en Ce^{3+} et Ni^0 . Ces teneurs en espèces réduites, notamment en Ce^{3+} , sont alors comparées aux valeurs issues des essais de décomposition de spectres.

Avant tout début d'interprétation, il faut rappeler que le cérium dans les solides binaires ou ternaires n'évolue pas sous le faisceau de rayons X dans nos conditions de prises de spectres. Les variations relevées dans les spectres ne sont dues qu'à l'effet du traitement réducteur.

2-1 Analyse qualitative

2-1-1 Les composés à base d'aluminium et de nickel

Dans les échantillons binaires à base d'aluminium et de nickel, le nickel n'est à priori absolument pas affecté par le traitement réducteur à 300°C (fig IV-50). A 400°C (fig IV-51) le nickel est majoritairement sous forme métallique dans $AlNi_5$, il reste cependant une faible composante de Ni^{2+} dans le spectre $Ni_{2p_{3/2}}$. La part de la composante Ni^{2+} augmente de façon importante dans $AlNi_{1.8}$ avec l'accroissement de la teneur en aluminium.

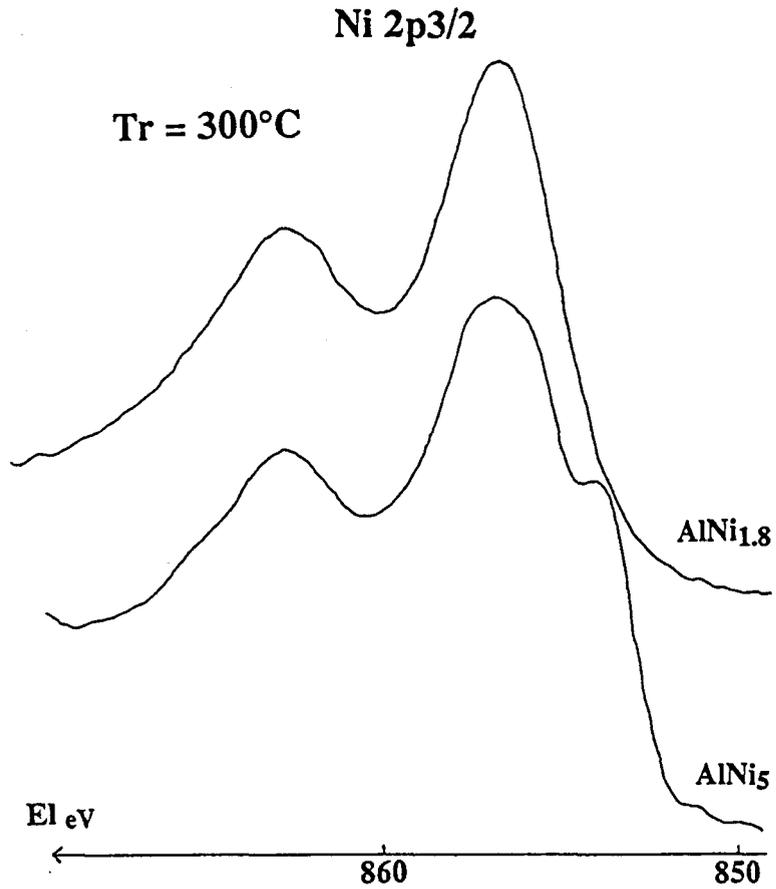


figure (IV-50) Spectres XPS du nickel dans AlNi_{1.8} et AlNi₅ réduits à 300°C

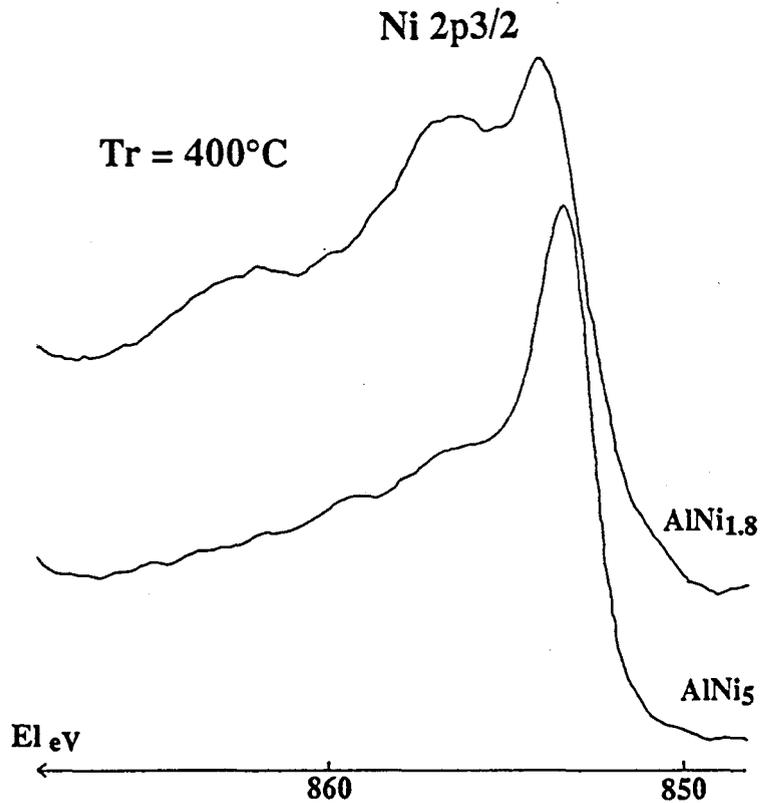


figure (IV-51) Spectres XPS du nickel dans AlNi_{1.8} et AlNi₅ réduits à 400°C

2-1-2 Les composés à base de cérium et de nickel, avec éventuel ajout d'aluminium.

Les figures (IV-52) et (IV-53) regroupent les spectres (Ce3d, Ni2p) des solides $\text{CeNi}_{0.5}$, CeNi_5 , $\text{Ce}_{0.8}\text{Al}_{0.1}\text{Ni}_5$, $\text{Ce}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ni}_5$ réduits à 300 et 400°C.

Pour tous les échantillons, la réduction du nickel à 300°C est incomplète. Dans $\text{CeNi}_{0.5}$, le nickel est encore en grande partie sous forme oxyde alors que dans CeNi_5 , le nickel métal est fortement majoritaire.

L'ajout d'une faible quantité d'aluminium dans $\text{Ce}_{0.8}\text{Al}_{0.1}\text{Ni}_5$ provoque une diminution nette de la quantité de nickel réduit. L'augmentation de la quantité d'aluminium dans $\text{Ce}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ni}_5$ accentue encore ce phénomène.

A 400°C, d'un point de vue réduction du nickel, les différences observées à 300°C s'aplanissent. Le nickel est pour la plus grande part sous forme métallique pour tous les échantillons, et seul $\text{Ce}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ni}_5$ présente encore une composante Ni^{2+} nette dans le spectre Ni2p3/2.

Dès 300°C (fig IV-52), le traitement réducteur provoque l'apparition de Ce^{3+} pour tous les solides, de façon un peu plus faible dans CeNi_5 . A 400°C, dans tous les cas, la réduction du cérium semble plus importante, et c'est à cette température que les différences entre les solides sont les plus marquées. On constate en particulier que le cérium est beaucoup plus réduit dans les composés ternaires, et qu'à plus forte teneur en aluminium correspond une réduction presque complète du cérium.

2-1-3 Analyse qualitative de l'aluminium.

L'analyse rapide de l'ensemble des échantillons met en avant le rôle de l'aluminium sur la réductibilité des espèces. En effet, l'aluminium non seulement freine fortement la réduction du nickel, mais il favorise considérablement celle du cérium.

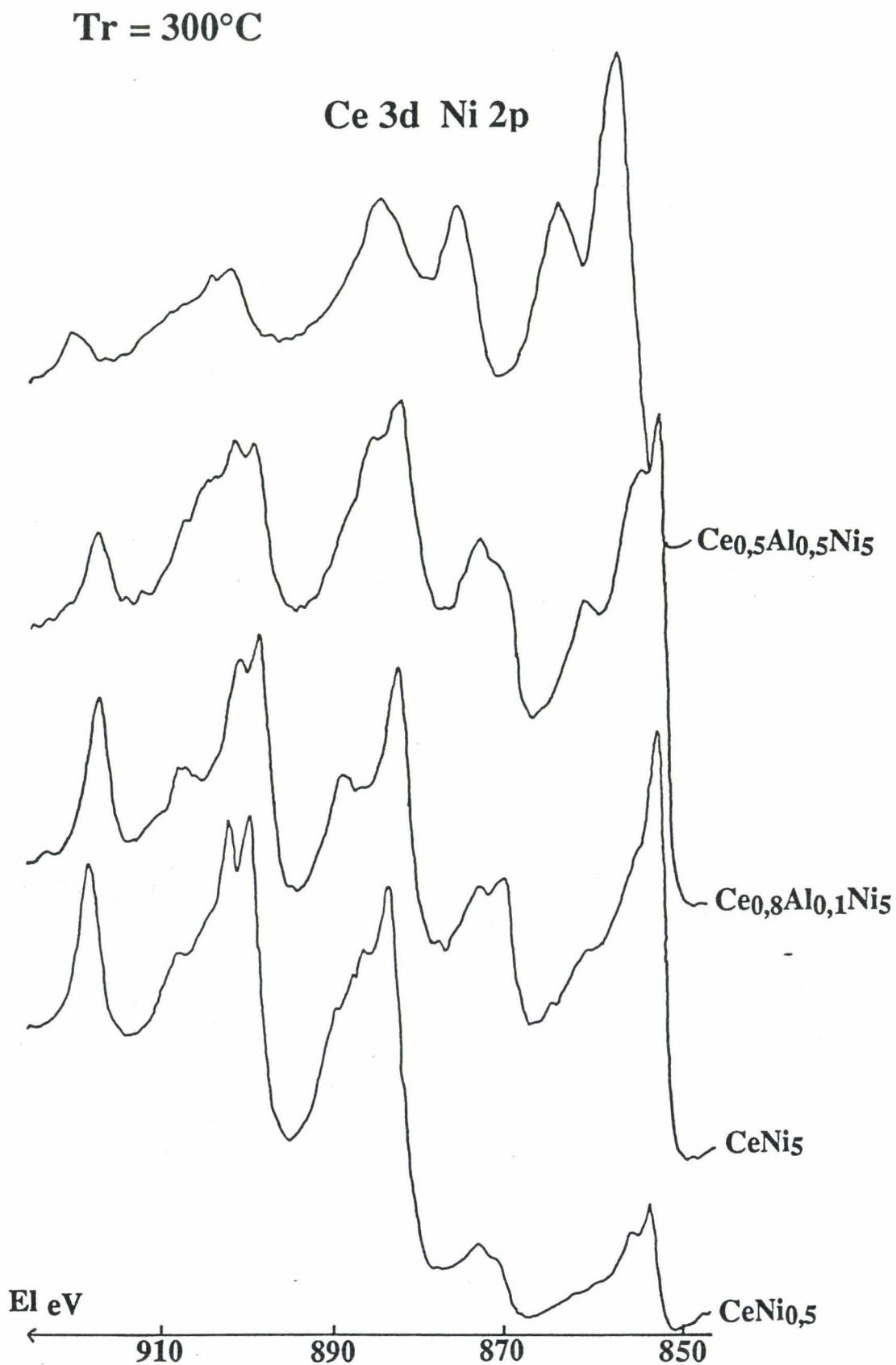


figure (IV-52) Spectres XPS du cérium et du nickel dans quatre solides réduits à 300°C

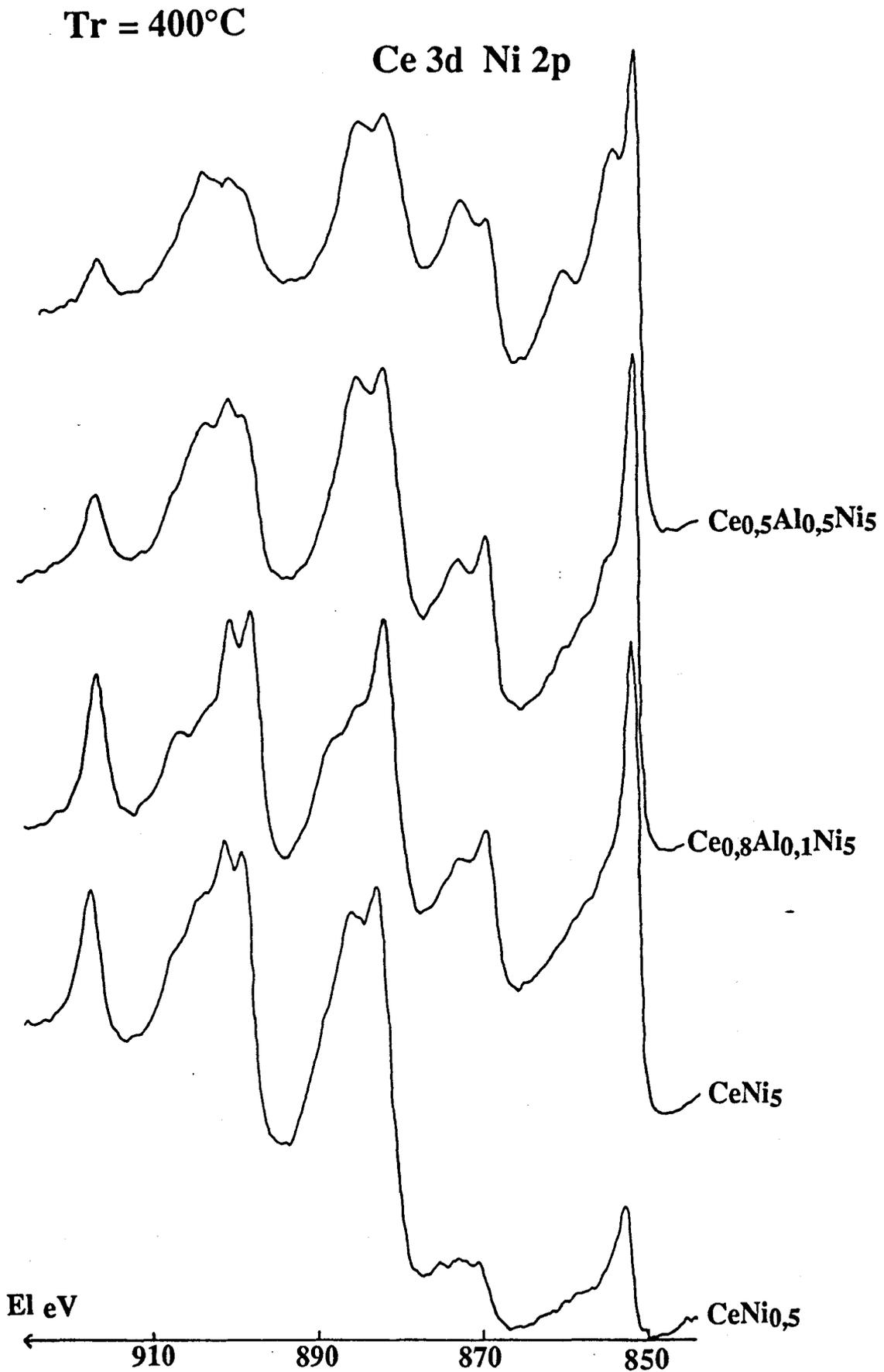


figure (IV-53) Spectres XPS du cérium et du nickel dans quatre solides réduits à 400°C

Comme nous l'avons déjà constaté lors de l'étude à l'état oxyde, le composé ternaire $Ce_{0.8}Al_{0.1}Ni_5$ à l'état réduit ne présente aucune raie caractéristique de l'aluminium, la figure (IV-54) représentant les zones spectrales (Al_{2p} Ni_{3p}), (Al_{2s} Ni_{3s}) ne concerne donc que les solides $AlNi_{1.8}$, $AlNi_5$ et $Ce_{0.5}Al_{0.5}Ni_5$ réduits à 400°C.

De façon complémentaire, l'oxygène est examiné dans ces échantillons au travers du pic O_{1s} (fig IV-55).

Pour ces solides, les positions des pics Al_{2p} , Al_{2s} et O_{1s} aux deux températures de réduction sont répertoriées dans le tableau (IV-56). Les valeurs dans l'état oxyde y sont également rappelées. La lecture de la position du niveau Al_{2s} reste indéterminée dans $Ce_{0.5}Al_{0.5}Ni_5$. Pour cet échantillon traité aux deux températures de réduction 300°C et 400°C, la position du niveau O_{1s} est inchangée et semblable à sa valeur dans l'état oxyde (à ± 0.2 eV). Par contre, la valeur de l'énergie de liaison du niveau Al_{2p} diminue nettement lors de la réduction, présentant 1 eV d'écart entre les valeurs obtenues à l'état oxyde et à l'état réduit à 400°C.

Les deux composés binaires en aluminium et nickel se comportent différemment de l'échantillon ternaire. La réduction à 300°C provoque l'augmentation légère des valeurs de position de O_{1s} , Al_{2p} et Al_{2s} . A 400°C, cette tendance se poursuit essentiellement pour $AlNi_{1.8}$.

solides	Tc=300°C			Tr=300°C			Tr=400°C		
	Al _{2p}	Al _{2s}	O _{1s}	Al _{2p}	Al _{2s}	O _{1s}	Al _{2p}	Al _{2s}	O _{1s}
$AlNi_{1.8}$	73.4	118.4	530.8	73.6	118.6	530.9	74.2	119	531.6
$AlNi_5$	73.4	118.4	530.3	74	118.8	531	73.9	119	531.3
$Ce_{0.5}Al_{0.5}Ni_5$	73.4	-	530.3	73	-	530.5	72.4	-	530.4

tableau (IV-56) Energie de liaison des pics Al_{2p} , Al_{2s} et O_{1s} des solides $AlNi_{1.8}$, $AlNi_5$ et $Ce_{0.5}Al_{0.5}Ni_5$ sous différents traitements.

Al 2s + Ni 3s
+ [Ce 4d pour le solide
contenant du cérium]

Tr = 400°C

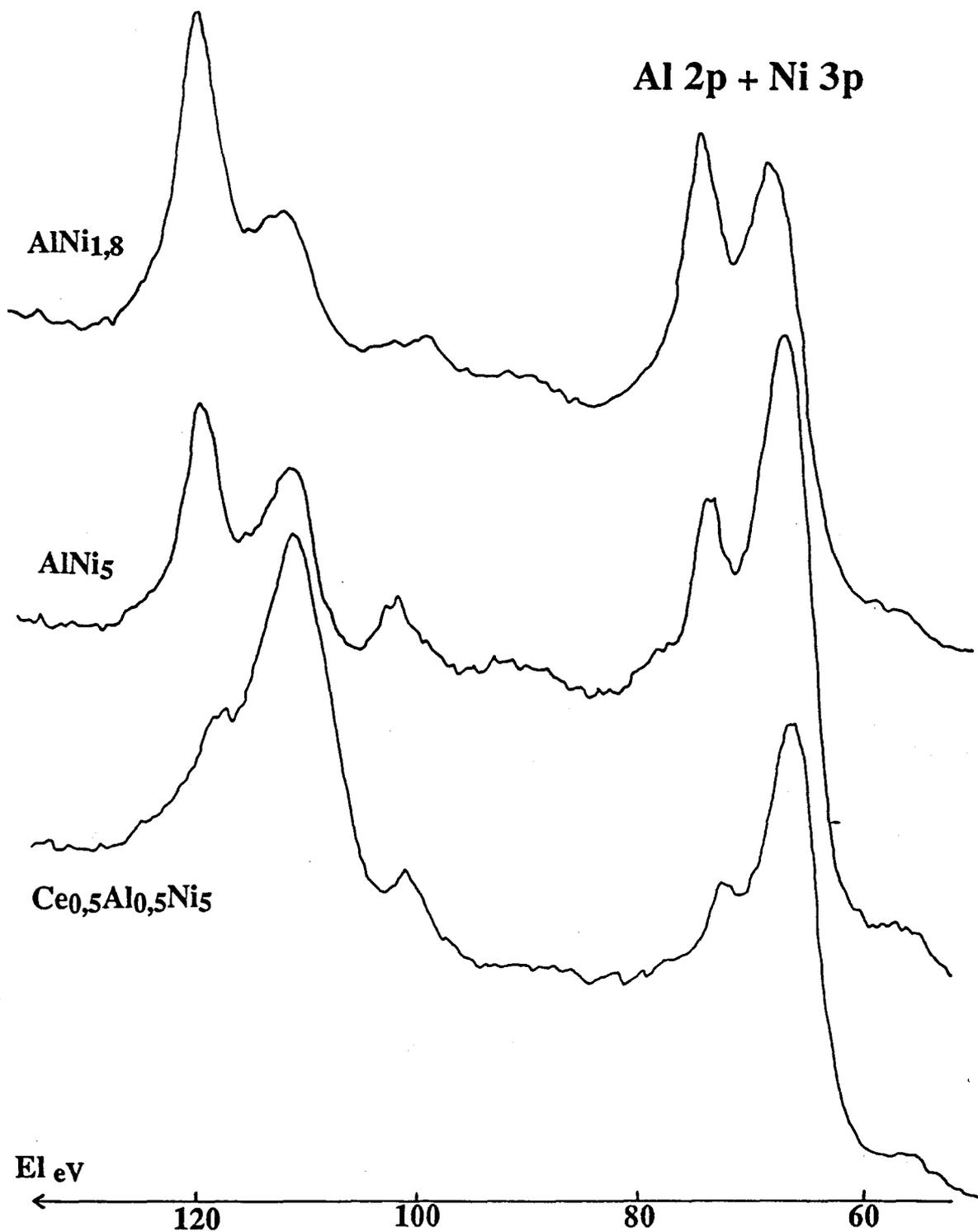


figure (IV-54) Spectres XPS de l'aluminium, du nickel et du cérium dans les solides réduits à 400°C et contenant de l'aluminium

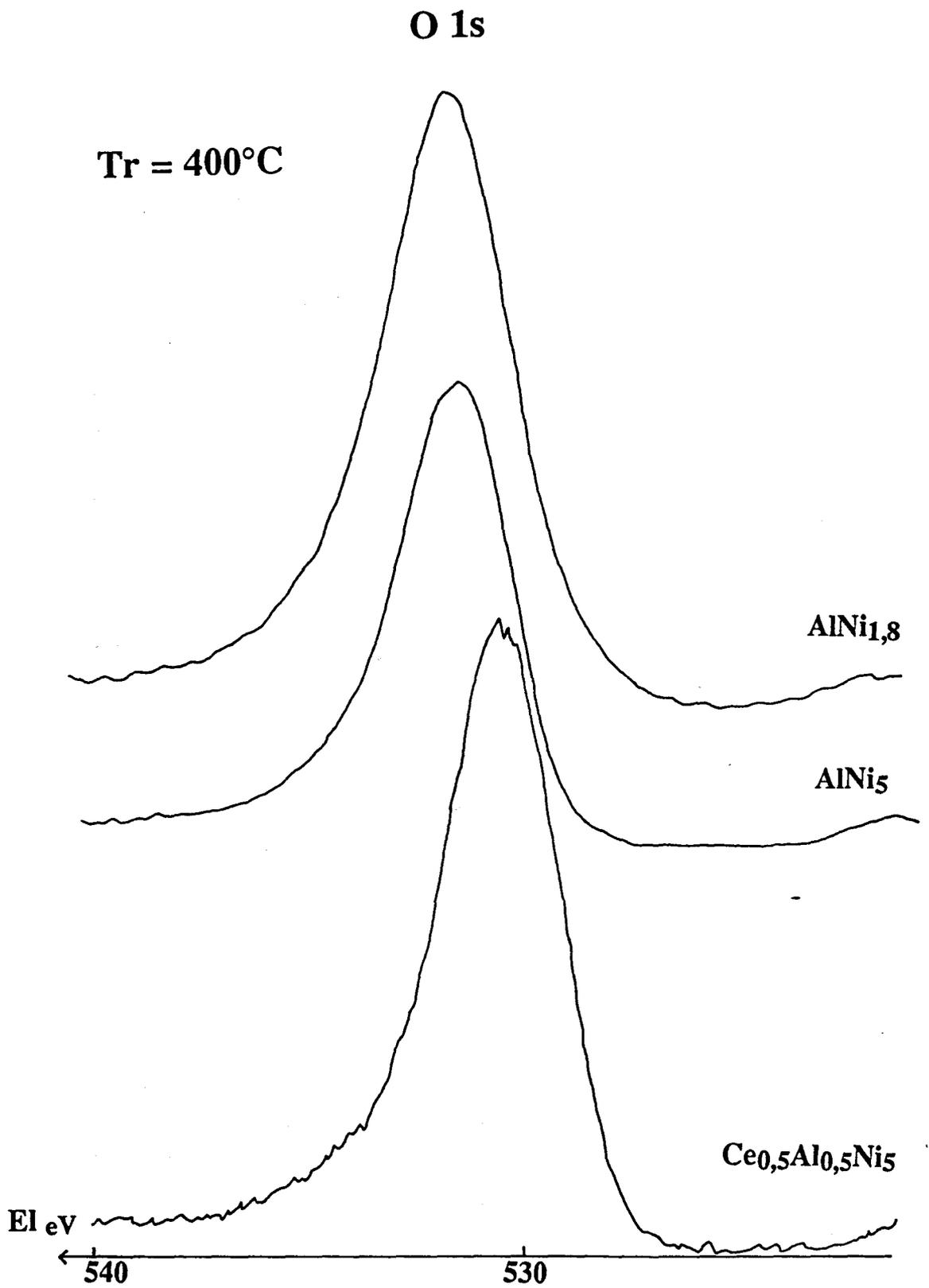


figure (IV-55) Spectres XPS de l'oxygène dans les solides réduits à 400°C et contenant de l'aluminium



2-2 Analyse quantitative

Comme lors de l'étude de la calcination, les résultats semi-quantitatifs proviennent de l'examen des pics XPS. Les compositions atomiques des échantillons contenant de l'aluminium sont issues des résultats de simulation de spectres SPX et de l'analyse semi-quantitative Auger.

Les compositions superficielles aux deux températures de réduction sont reprises dans le tableau (IV-57) par comparaison avec les compositions à l'état oxyde.

Les rapports atomiques Ni/Ce décroissent avec le traitement réducteur. Dès la température de 300°C, pour CeNi₅, la proportion de nickel en surface diminue de près des deux tiers, et celui ci apparait en grande partie sous forme réduite. Pour des solides où la réduction est moindre, le rapport Ni/Ce diminue plus faiblement.

Pour les rapports Ni/Al, les tendances précédentes restent vraies avec quelques nuances. A 300°C, la réduction des espèces nickel est faible et le rapport Ni/Al n'évolue pratiquement pas. Lorsque la température de réduction passe à 400°C, ce rapport diminue alors.

L'évolution des rapports Ni/Al et Ni/Ce peut en grande partie s'expliquer par un phénomène d'agglomération des grains de nickel.

solides	Tc=300°C		Tr=300°C		Tr=400°C	
	Ni/Ce	Ni/Al	Ni/Ce	Ni/Al	Ni/Ce	Ni/Al
CeNi ₅	5.8	-	2.1	-	1.9	-
AlNi ₅	-	2.4	-	2.6	-	1.9
Ce _{0.5} Al _{0.5} Ni ₅	10.2	2.5	7.1	2.7	4.8	2
Ce _{0.8} Al _{0.1} Ni ₅	6	nd	3.3	nd	2.7	nd
CeNi _{0.5}	0.6	-	0.4	-	0.2	-
AlNi _{1.8}	-	0.8	-	1	-	0.8

nd: non déterminé

tableau (IV-57) Evolution de la composition superficielle des solides au cours des différents traitements

Cependant, des petites différences de comportements entre les rapports Ni/Al et Ni/Ce sont observées dans le composé ternaire $Ce_{0.5}Al_{0.5}Ni_5$: à $300^{\circ}C$, le rapport Ni/Ce chute alors que Ni/Al n'évolue pratiquement pas. De façon complémentaire, le calcul du rapport Ce/Al (tableau IV-58) montre que celui-ci augmente par passage de l'état oxyde à l'état réduit 300 , et ceci de façon d'autant plus importante que la température de réduction augmente.

$T_c=300^{\circ}C$	$T_r=300^{\circ}C$	$T_r=400^{\circ}C$
0.24	0.38	0.42

tableau (IV-58) Evolution du rapport atomique Ce/Al dans $Ce_{0.5}Al_{0.5}Ni_5$ au cours de différents traitements.

Une explication plausible à l'ensemble de ces évolutions serait, qu'à côté de l'agglomération des grains de nickel, il y ait une migration inverse des espèces cérium et aluminium: les cations aluminium diffuseraient dans la masse alors que les cations cérium remonteraient en surface, et ceci de façon d'autant plus importante que la température de réduction augmente.

2-3 Estimation du taux de réduction du nickel et du cérium

Selon les travaux initiaux de Shyu [35], la quantité de Ce^{3+} peut être calculée à partir du pourcentage de la composante u''' dans le spectre 3d. En plus de cette méthode, utilisée comme moyen de comparaison, nous avons recours à une méthode originale.

Le calcul du pourcentage d'espèces réduites est basé sur la diminution de la quantité d'oxygène (mesurée par l'intermédiaire de la raie O1s) lors du passage de l'état oxyde à l'état réduit. Cette diminution est ensuite attribuée, au vu des variations observées sur les raies Ce3d et Ni2p, à la réduction des espèces nickel et/ou cérium. Les calculs s'effectuent à partir des compositions superficielles obtenues après les différents traitements.

Ainsi pour $AlNi_5$, seul le nickel se réduit. Les résultats du calcul donnent une valeur de 15% de réduction à $300^{\circ}C$, et 80% à $400^{\circ}C$. L'allure des pics Ni2p $_{3/2}$ est donc connue pour ces taux de réduction intermédiaires.

Pour $Ce_{0.5}Al_{0.5}Ni_5$, le nickel n'est pratiquement pas touché par la réduction à $300^{\circ}C$: une réduction estimée inférieure ou égale à 10% pour le nickel, conduit par le calcul à une réduction du cérium de plus de 60%

Les pourcentages de réduction en Ce^{3+} et Ni^0 pour chaque solide sont donnés à 10% près dans le tableau (IV-59). Le tableau (IV-60) énonce de plus les pourcentages de

réduction en Ce^{3+} obtenus à partir d'essais de décomposition de spectres.

Les valeurs trouvées par décomposition spectrale sont toutes inférieures à celles déterminées précédemment. Ce résultat n'est pas inattendu car, par exemple, pour $Ce_{0.5}Al_{0.5}Ni_5$, la raie $Ni_{2p_{1/2}}$ empiète largement sur la raie Ce_{3d} , rendant difficile la décomposition. D'un solide à l'autre, le fond spectral de la raie Ce_{3d} est également fortement modifié, même si la raie $Ni_{2p_{1/2}}$ n'intervient pas.

Toutefois, dans les deux cas, les valeurs suivent les mêmes variations et sont d'un même ordre de grandeur.

A partir d'une nouvelle technique de déconvolution très précise en dix pics du niveau Ce_{3d} du cérium, Roméo et coll [37] ont récemment calculé pour différents composés des pourcentages en Ce^{3+} égaux à 44, 61 et 66%. Les spectres correspondants à ces différents taux ont été rapportés dans la littérature; leurs allures sont en bon accord avec les nôtres, bien que notre pourcentage de réduction semble légèrement surestimé, restant cependant dans les limites d'incertitudes fixées à 10%.

Les différentes comparaisons effectuées valident nos estimations du pourcentage de réduction de la cérine, notamment pour des taux supérieurs à 40%. C'est uniquement pour des taux de réduction faible (<25%), comme dans le cas de CeR que les mesures s'avèrent beaucoup plus délicates.

solides	Tr=300°C		Tr=400°C	
	Ni ⁰	Ce ³⁺	Ni ⁰	Ce ³⁺
CeNi ₅	80	40	90	50
AlNi ₅	15	-	80	-
Ce _{0.5} Al _{0.5} Ni ₅	10	60	60	90
Ce _{0.8} Al _{0.1} Ni ₅	40	50	75	70
CeNi _{0.5}	50	50	80	60
AlNi _{1.8}	10	-	40	-

tableau (IV-59) Taux de réduction (en %) du nickel et du cérium dans les solides réduits à 300 et 400°C.

solides	Tr=300°C		Tr=400°C	
	Ce ³⁺	Ce ³⁺	Ce ³⁺	Ce ³⁺
CeNi ₅	25	35		
Ce _{0.8} Al _{0.1} Ni ₅	40	60		
Ce _{0.5} Al _{0.5} Ni ₅	55	80		
CeNi _{0.5}	50	50		

tableau (IV-60) Taux de réduction (%) du cérium estimé à partir de la décomposition spectrale de la raie Ce_{3d} .

IV-D-3 DISCUSSION

1) Dans $\text{CeNi}_{0,5}$, une grande partie des ions nickel est conservée à l'état Ni^{2+} , même après la réduction à 300°C . Cette protection vis à vis de la réduction confirme l'hypothèse de la présence d'une solution solide de NiO dans la cérine, émise à partir des résultats obtenus sur le composé calciné. De plus, le cérium est lui aussi en partie réduit. La présence de nickel amène donc un comportement tout à fait particulier de l'espèce cérium, car la cérine seule n'est pas ou très peu touchée par la réduction.

2) CeNi_5 , pour lequel une partie des espèces cérium est réduite et une faible part de nickel protégé de la réduction à 300°C , a un comportement très proche de CeNi_5 préparé par coprécipitation dans la TEA, où l'existence d'une solution solide était la condition sine qua non à la réduction du Ce^{4+} . Le changement du type de préparation n'influe donc pas sur cette propriété, de manière aussi bien qualitative que quantitative.

3) Dans AlNi_5 et $\text{AlNi}_{1,8}$, la présence d'aluminium freine fortement la réduction du nickel. L'explication qu'on peut proposer est à rapprocher des conclusions préliminaires tirées de l'étude XPS des composés à l'état oxyde, à savoir qu'il existe de fortes interactions aluminium-nickel, en accord avec une phase de type NiO ayant insérée de l'aluminium, mais peut-être également avec la présence d'une phase amorphe pseudo-spinelle formée d'ions Al^{3+} et Ni^{2+} .

4) Le composé ternaire $\text{Ce}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ni}_5$ a un comportement tout à fait original, notamment lors de la réduction à 400°C . En plus de la basse réductibilité du nickel déjà énoncée pour les solides AlNi_x ($x = 1,8, 5$), on y observe la quasi totale réduction du cérium. D'autre part, dans le spectre Al2p de ce composé réduit à 400°C , les électrons 2p possèdent une énergie de liaison anormalement basse, qui permet de supposer que les ions Al^{3+} se trouve en partie dans un autre environnement que ceux des composés AlNi_x . De plus, si l'on tient compte (i) des résultats de l'analyse XPS semi-quantitative en accord avec une migration opposée des cations cérium et aluminium, (ii) de l'évolution particulière de ce solide en XRD, qui conduit à la phase CeAlO_3 à 800°C , on peut penser que l'on se trouve en présence, dans les conditions opératoires adoptées, d'un précurseur de la phase aluminate de cérium où les deux cations seraient en interaction.

IV-D-4 ETUDE DE CeCu_{0.5}

Comme pour les composés à base de nickel, le spectre 3d du cérium dans CeCu_{0.5} n'évolue pas sous faisceau de rayons X dans le temps d'utilisation nécessaire à la prise de l'ensemble des spectres, soit moins d'une dizaine d'heures. Par contre, le cuivre se réduit sous le faisceau dans cette même gamme de temps. Il est donc nécessaire d'observer son spectre dans un délai beaucoup plus court (inférieur à deux heures).

4-1 Analyse qualitative

4-1-1 Le cérium

L'observation de l'allure du spectre 3d révèle que dès 300°C, le traitement réducteur provoque l'apparition de Ce³⁺. L'élévation de température de réduction fait encore croître la quantité de Ce³⁺, (fig IV-61). Ce comportement est donc différent du composé CeR, pour lequel aucune réduction de la cérine n'était visible.

4-1-2 Le cuivre

A la suite du traitement réducteur à 400°C et au travers de l'examen de la raie Cu_{2p3/2} (fig IV-62) et de la raie Auger CuL₃M_{4,5}M_{4,5} (IV-63), le cuivre dans CeCu_{0.5} présente toutes les caractéristiques du cuivre métal (tab IV-48).

Par contre, les énergies d'électrons de la raie Cu_{2p3/2} et de la raie Auger du même composé réduit à 300°C ne sont plus en parfait accord avec les données spectrales du cuivre métal. De plus, on constate un affinement des raies Cu_{2p3/2} et Auger par passage de l'état réduit de 300 à 400°C.

A 300°C, il semble donc que le cuivre n'est pas dans un état Cu⁰ "classique". Deux hypothèses sont alors envisageables:

- Le cuivre est bien sous forme Cu⁰ métallique, inséré et isolé dans la cérine.
- Le cuivre est en grande partie du cuivre métallique, mais il en reste une part sous forme Cu⁺ qui vient perturber les composantes Auger et Cu_{2p3/2}.
- un troisième cas serait la combinaison de ces deux hypothèses.

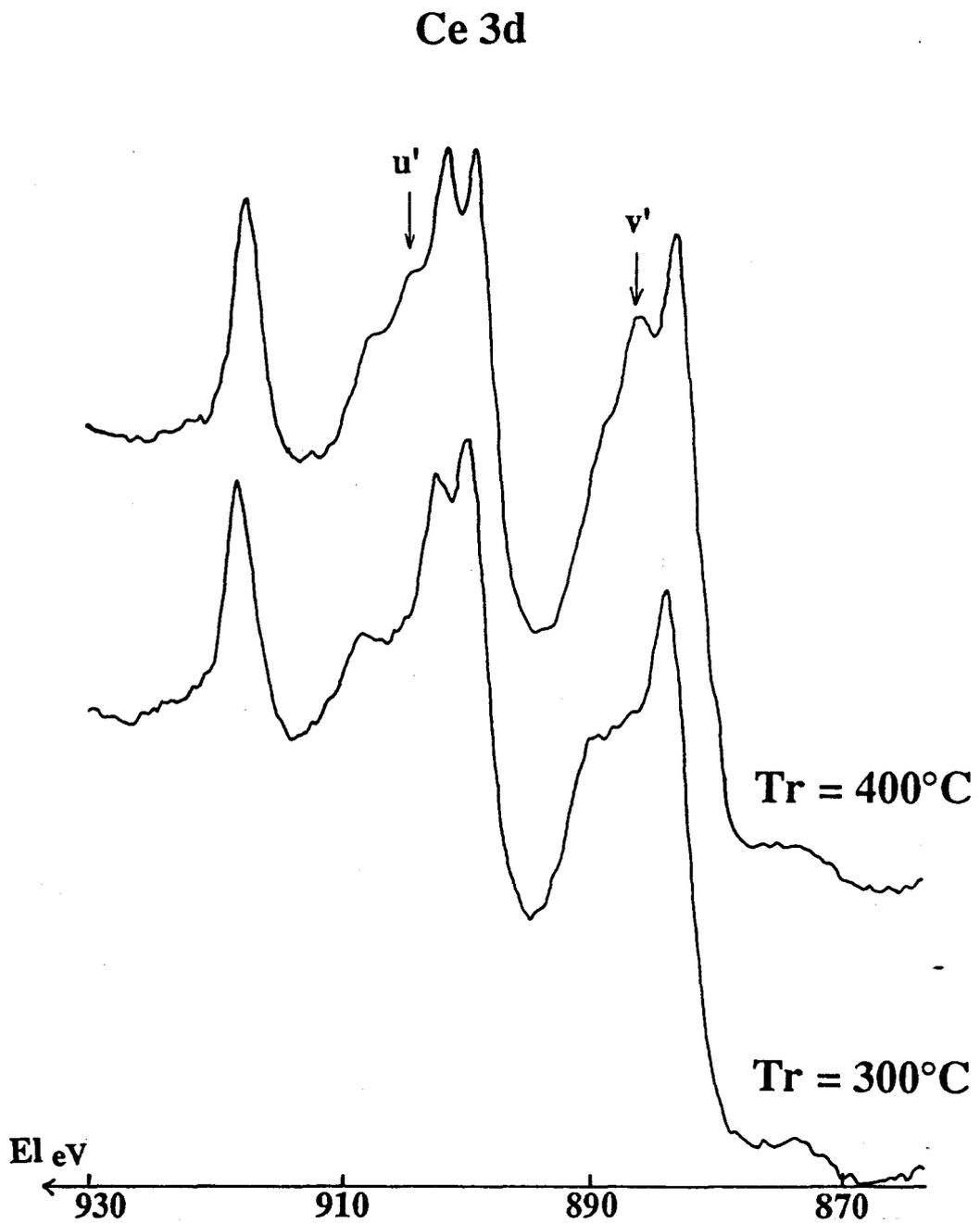


figure (IV-61) Spectres XPS du cérium dans CeCu_{0.5} réduit à 300 et à 400°C

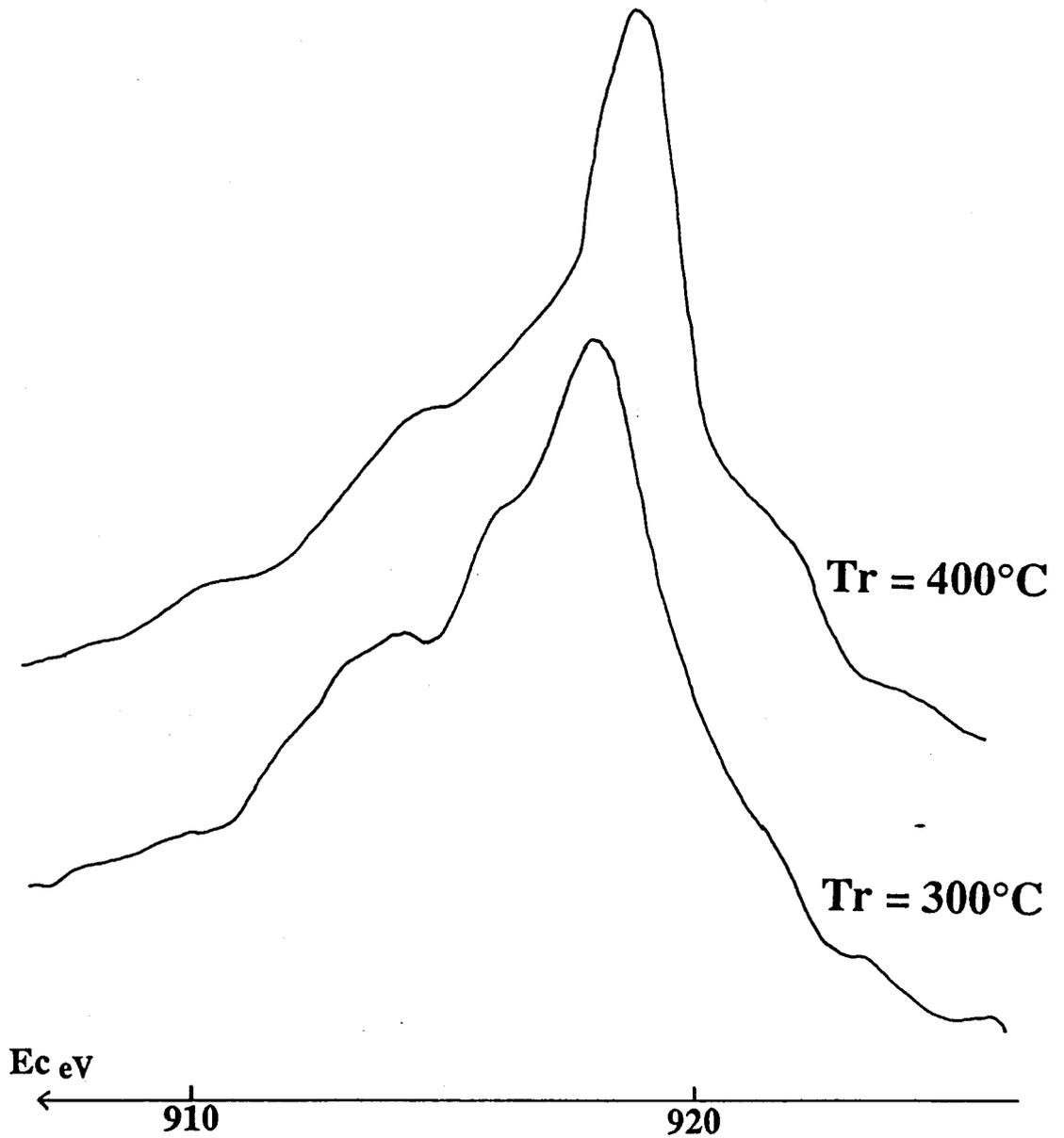
Auger Cu L₃M_{4,5}M_{4,5}

figure (IV-63) Raie auger du cuivre dans CuR réduit à 300°C et à 400°C

4-2 Répartition des espèces de surface

Comme pour l'état oxyde, le calcul du rapport atomique (cuivre/cérium) a été effectué à partir des deux zones spectrales (Cu2p3/2, Ce3d) et (Cu3p, Ce4d). Le tableau (IV-64) regroupe ces résultats.

	zone(Cu2p3/2,Ce3d)	zone(Cu3p,Ce4d)
Tc=300°C	0.47	0.25
Tr=300°C	0.22	0.17
Tr=400°C	0.17	0.13

tableau(IV-64) Rapports atomiques superficiels (Cu/Ce) obtenus dans CeCu_{0,5} selon le traitement et la zone spectrale considérés.

De manière générale, la réduction entraîne une forte diminution de ce rapport. Cet important écart à la teneur massique s'explique par un frittage progressif des particules de cuivre avec la température de réduction.

4-3 Estimation du taux de réduction du cérium

L'estimation des taux de réduction du cérium et du cuivre à partir du pic O1s n'a donné aucun résultat fiable, en raison de la très faible évolution de celui-ci. L'examen des spectres XPS et Auger permet cependant de supposer que les taux de réduction du cuivre sont très importants et vraisemblablement supérieurs à 80%.

Le pourcentage de réduction du cérium a, quant à lui, était estimé à partir de la décomposition du pic Ce3d. Les résultats, donnés à 10% près, sont les suivants:

$$\text{Tr}=300^\circ\text{C} \quad \text{Ce}^{3+}=25\% \quad \text{Tr}=400^\circ\text{C} \quad \text{Ce}^{3+}=50\%$$

Nous avons vu lors de la réduction de CeR que la mesure de taux de réduction faibles pouvait entraîner des erreurs. La valeur de 20% doit donc être prise avec quelques réserves. Toutefois, de manière qualitative, en examinant les spectres Ce3d des solides CeR et CeCu_{0,5} réduits à 300°C et 400°C, il est clair que la présence de cuivre permet de réduire en surface le cérium, à des températures auxquelles la cérine seule n'est pas ou peu touchée.

IV-D-5 COMPARAISON DE $\text{CeCu}_{0.5}$ ET $\text{CeNi}_{0.5}$.

L'ajout de cuivre ou de nickel permet de réduire de façon importante le cérium à des températures inférieures à 400°C.

A 300°C, l'influence du nickel est plus importante sur l'augmentation du taux de réduction du cérium. A 400°C, le pourcentage de réduction du cérium est proche dans les deux composés.

Dans les échantillons réduits à 300°C, le nickel présente encore une forte proportion d'espèces Ni^{2+} tandis que le cuivre est très proche de la forme métallique classique Cu^0 . Cette différence s'explique aisément car CuR se réduit en masse avant 200°C, donc environ 100° avant la température de réduction massique de NiR . La raie $\text{Cu}2p_{3/2}$ du composé $\text{CeCu}_{0.5}$ réduit à 200°C aurait sans doute présenté des caractéristiques spectrales sensiblement différentes de celles de Cu^0 .

IV-E DISCUSSION

IV-E-1 MODELISATION DES MECANISMES D'INCORPORATION D'HYDROGENE

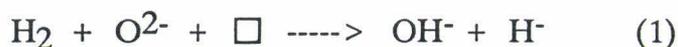
L'étude de la réduction "in situ" par XRD a permis de visualiser l'évolution de la maille cérique sous hydrogène, repérée par les déplacements $\Delta(2\theta)$ des pics de diffraction. Sur la gamme de température étudiée sont observables:

- 3 zones de déplacements des pics pour le solide CeO_2 pur.
- 2 zones de déplacements dans le cas des composés mixtes CeCu_x et CeNi_x ; la zone I entre 100 et 350°C qui présente des valeurs de déplacements $\Delta(2\theta)$ faibles dans le cas de la cérique pure est alors supprimée.

La zone III est commune à tous les solides; elle se situe approximativement aux mêmes températures, entre 600 et 800°C, et présentent des valeurs de déplacement $\Delta(2\theta)$ quasiment identiques. Nous rejoignons donc dans cette zone le comportement de la cérique pure, particulièrement pour les composés CeCu_x . Cette zone de température élevée est moins intéressante pour l'étude des solides en tant que catalyseurs, cependant l'afflux de bibliographie sur la cérique dans ce domaine de température nous amène à discuter de nos résultats par rapport à ceux de la littérature. Divers travaux [8,11,17] proposent la formation d'une phase, soit de composition stable $\text{CeO}_{1.8}$ (ou Ce_6O_{11}), bien que la diffraction X ne révèle que la présence de la structure fluorine de la cérique, soit de structure rhomboédrique de type Bevan. Cependant les résultats de diffraction de rayons X ne proviennent pas de mesures effectuées "in situ", qui se sont avérées essentielles pour mettre en évidence autour de 600°C la brusque variation de déplacements des pics (hkl), $\Delta(2\theta)$ concordant avec un léger changement de phase de la structure fluorine. Seuls des travaux effectués "in situ" [19] sous un mélange réducteur CO-N_2 recourent les nôtres et signalent un brusque changement de paramètre de maille vers 600°C pour la cérique.

Les variations de positions des pics de la zone II sont régies d'une part par l'extraction d'ions oxygène du réseau de la cérique (visible par la perte de masse en thermogravimétrie), d'autre part par l'incorporation d'hydrogène. En effet, des quantités appréciables d'hydrogène ont pu être extraites de tous les solides de type CeMe'_x réduits à des températures appartenant à la zone II.

Dans tous les cas de figures, on considère donc que dans cette zone, il y a compétition entre 2 réactions:



La réaction (1) correspond à une dissociation hétérolytique de H_2 sur un ensemble formé par un ion O^{2-} et une lacune anionique voisins.

La réaction (2) correspond à une deshydroxylation avec création de vacances anioniques.

L'intervention des espèces hydrures H^- dans ces oxydes est basée sur des études mécanistiques antérieures effectuées sur des solides à base de cuivre et de chrome [38] et qui présentent les mêmes caractéristiques vis à vis de l'hydrogénation des diènes que les solides CeCu_x . Ce concept a d'ailleurs été étendu par la suite à d'autres oxydes à base de cuivre [39] et à des sulfures [40].

La réaction (1) est à l'origine d'une expansion de maille.

La réaction (2) conduit à une contraction de la maille.

Il apparait donc que la condition essentielle à l'incorporation d'hydrogène soit la création de lacunes anioniques. Il va sans dire que ce phénomène qui concerne non seulement la surface mais également la masse, s'accompagne de migrations d'ions O^{2-} vers la surface, de lacunes anioniques et d'ions hydrures vers l'intérieur.

Afin d'expliquer les différences qui existent entre le cérium pure et les composés CeNi_x et CeCu_x , nous allons examiner le processus de création de lacunes anioniques dans chacun des cas.

1) Cas de CeO_2

La réduction des ions Ce^{4+} dans la cérium peut s'écrire:

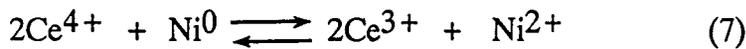
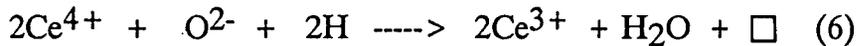
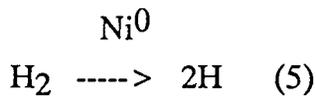
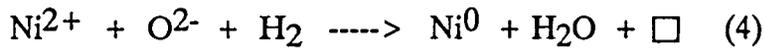


Cette réaction est lente et limitée comme l'indique l'absence de palier, même à 800°C , sur les courbes de thermoréduction. L'analyse XPS a confirmé que même en surface cette

réduction est difficile, et les valeurs de la littérature [11] relatives au taux de réduction de la cérine s'élèvent à 25% vers 450°C. Si l'on considère les courbes de thermoréduction, la réduction débiterait vers 300°C.

2) Cas de la solution solide CeNi_{0.5}

Dans ce cas, plusieurs autres réactions sont à prendre en compte:



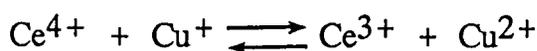
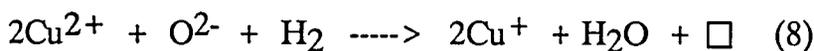
La réaction (4) rend compte de la réduction des ions Ni²⁺ dans la solution solide, plus facile que celle des ions Ce⁴⁺. En effet, la perte de masse en accord avec la réduction des espèces nickel se situe vers 250°C.

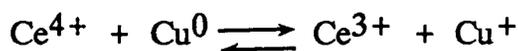
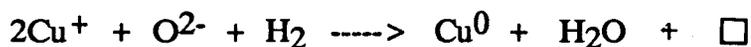
La réaction (5) exprime la dissociation homolytique de H₂ catalysée par les espèces Ni⁰ formées, qui peut à son tour faciliter la réduction de Ce⁴⁺ (réaction 6).

La réaction (7) correspond à la possibilité d'une réaction d'oxydo-réduction entre Ce⁴⁺ et Ni⁰ à l'intérieur de la solution solide, qui permet la création de lacunes anioniques supplémentaires par le biais d'une nouvelle réduction de Ni²⁺ (réaction 4).

3) Cas de la solution solide CeCu_x

Le cuivre possédant deux degrés d'oxydation, deux étapes ont été considérées: elles pourraient rendre compte des deux pics observés dans la zone II pour ces solides.





Dans le cas de ces solides, la dissociation homolytique sur le cuivre métal est peu probable et les réactions (5) et (6) ne sont pas à considérer.

La réaction (8) débute à des températures de l'ordre de 150°C, température à laquelle les thermoréductions confirment que les espèces cuivre sont en partie réduites. On peut ainsi expliquer la différence de début de zone de variation $\Delta(2\theta)$ en fonction de la température, qui existe entre les composés $\text{CeNi}_{0.5}$ et CeCu_x .

De tels schémas rendent compte:

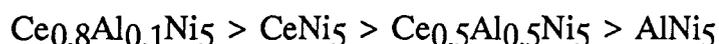
- des déplacements vers des températures plus faibles de la zone d'incorporation d'hydrogène lorsque les espèces nickel ou cuivre sont dans le réseau de la cérine.
- de l'augmentation des quantités d'hydrogène effectivement mesurées, notamment lorsque la teneur en cations métalliques augmente à l'intérieur de la solution solide (pour les composés CeCu_x) puisque ce phénomène est lié à la création de lacunes anioniques plus nombreuses.
- du degré de réduction de Ce^{4+} important, observé par XPS dans les composés $\text{CeNi}_{0.5}$ et $\text{CeCu}_{0.5}$.

Au delà d'une certaine température, il est vraisemblable que l'incorporation d'hydrogène sans qu'il y ait modification profonde du réseau, ait des limites, au delà desquelles il y a relachement de l'hydrogène, et dans le cas de CeNi_x ou CeCu_x migration d'atomes Ni^0 ou Cu^0 vers l'extérieur du réseau. Ces derniers forment alors des phases métalliques que l'on observe respectivement à 450 et 550°C.

IV-E-2 EFFET DE L'ALUMINIUM SUR LE SYSTEME CE-NI-O

L'influence de l'ajout d'aluminium aux catalyseurs Ce-Ni-O a été appréhendée grâce à la comparaison du comportement sous H_2 du système ternaire Ce-Al-Ni-O et des systèmes binaires Ce-Ni-O et Al-Ni-O de même teneur atomique en nickel. Un point commun à ces trois types de solides concerne la formation de petits cristallites de nickel métallique qui, à la différence des grains de cuivre dans CeCu_x , insèrent des quantités importantes

d'hydrogène dans leur réseau. Cette insertion d'hydrogène a un retentissement sur la position et la largeur des raies de diffraction X du nickel métal, impossibles à détecter si l'étude n'est pas faite "in situ". A côté de cette phase métallique, existent dans les trois cas des oxhydrures (Me-Ni-O-H) dont la capacité à stocker l'hydrogène varie selon la nature des cations suivant le classement:

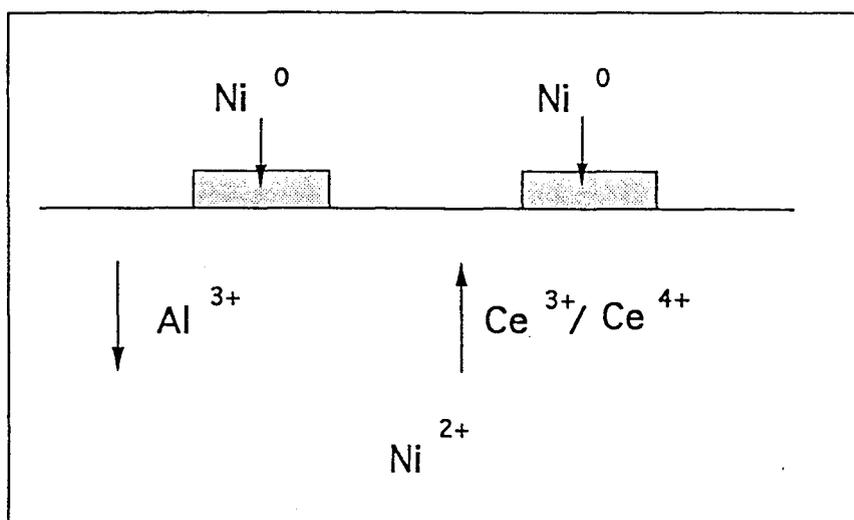


Il apparait donc que le cérium est, de ce point de vue, préférable à l'aluminium et on peut remarquer que la substitution d'une faible quantité de cérium par l'aluminium a un effet tout à fait bénéfique, alors que l'on se souvient que la meilleure tenue mécanique est obtenue pour $\text{Ce}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ni}_5$.

L'origine de ces phénomènes est sans nul doute lié à leur structure, que l'on a essayé d'élucider tout au long de la préparation des différents catalyseurs.

L'étude des états séchés et calcinés a montré que les composés ternaires en particulier étaient difficiles à cerner. Tantôt ils apparaissent plutôt comme un mélange de CeNi_5 et AlNi_5 , tantôt ils s'apparentent plus aux composés AlNi_x . Pourtant, on est amené à soupçonner, dès l'état séché, comme pour les oxydes binaires, l'existence d'interactions entre les différents ions. Ce n'est que lors de la réduction que le composé $\text{Ce}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ni}_5$ se démarque de CeNi_5 et AlNi_5 , avec la formation de CeAlO_3 à haute température, et surtout la réduction presque totale en surface de Ce^{4+} en Ce^{3+} dès 400°C , alors que Ni^{2+} est relativement peu réduit.

Les migrations inverses des ions cérium et aluminium, observées au cours de la réduction par XPS, ainsi que la diminution de la quantité de nickel en surface peuvent être interprétées par le schéma suivant:



Elles supposent l'existence préalable d'une phase mixte Ce-Al-Ni à l'état oxyde. On comprend alors que le résultat de toutes ces migrations puisse être la formation à haute température de la phase aluminat de cérium, et que dès 300°C, le composé puisse acquérir des propriétés mécaniques intéressantes.

Dans cette hypothèse, l'aluminium s'associerait à l'état séché, soit au nickel sous forme hydrotalcite, soit au cérium sous forme de cette phase mixte Ce-Al-Ni-O. A l'état oxyde, l'aluminium resterait associé au nickel dans la phase NiO et au cérium dans la même phase que précédemment. Lors de la réduction, l'évolution de la phase de type NiO serait identique à celle constatée dans AlNi₅ alors que la phase à base de cérium évoluerait différemment.

Cette hypothèse est d'ailleurs en accord avec l'évolution de la morphologie constatée sur Ce_{0,5}Al_{0,5}Ni₅ entre l'état oxyde et l'état réduit.

Elle est également en accord avec les caractéristiques XPS du nickel à l'état oxyde. Par rapport à la référence NiAl₂O₄, la différence est un peu plus marquée pour le solide ternaire que pour les composés AlNi_x, pour lesquels on envisage la présence d'une phase de type "NiAl₂O₄" à côté de la phase de type NiO.

Du point de vue stockage de l'hydrogène, les différents oxhydrures sont des solutions solides, siège des mêmes réactions que celles exposées dans la partie précédente. La seule différence concerne le système AlNi_x pour lequel seuls les ions Ni²⁺ du réseau Ni-Al-O sont à l'origine de la création de lacunes anioniques.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV

- [1] M. Tellefsen, E. Kaldis, E. Jilek, *J. Less-Common Metals*, **110**, 107, (1985).
- [2] Y. H. Yu.Yao, J.T. Kummer, *J. Catalysis*, **116**, 307, 1987.
- [3] C. Binet, A. Jadi, J.C. Lavalley, *J. Chim. Phys.*, **89**, 1779, (1992).
- [4] R. Körner, N. Ricken, J. Nölting, I. Riess, *J. Solide State Chem.*, **78**, 136, (1989).
- [5] E.C. Su, C.N. Montreuil, W.G. Rotschild, *Applied Catalysis*, **75**, (1985).
- [6] T. Takakashi, in "*Physics of Electrolytes*", J. Hladik, Ed., vol 2, 989, Academic Press, Orlando/London, (1972).
- [7] M.P. Rosynek, *Catalysis Rev.*, **16**, 111, (1977).
- [8] D. Bevan, J. Kordis, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 1509, (1964).
- [9] N. Ricken, J. Nölting, I. Riess, *J. Solid State Chem.*, **54**, 89, (1984).
- [10] H.C. Yao, Y.F. Yu Yao, *J. Catalysis*, **86**, 254, (1984).
- [11] A. Laachir, V. Perrichon, A. Badri, J. Lamotte, E. Catherine, J.C. Lavalley, J.E. Fallah, L. Hilaire, L. Le Normand, E. Quéméré, G.N. Sauvion, O. Touret, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87**, 1601, (1991).
- [12] J. Barrault, A. Alouche, V. Paul-Boncour, L. Hilaire, A. Percheron-Guegan, *Applied Catalysis*, **46**, 269, (1989).
- [13] J. Z. Shyu, W.H. Weber, H.S. Gandhi, *J. Phys. Chem*, **92**, 4964, (1988).
- [14] J.L.G. Fierro, J. Soria, J. Sanz, J.M. Rojo, *J. Solid State Chem.*, **66**, 154, (1987).
- [15] L. Tournayan, N.R. Marcilio, R. Frety, *Applied Catalysis*, **78**, 31, (1991).
- [16] C. Binet, A. Jadi, J.C. Lavalley, *J. Chim. Phys.*, **89**, 31, (1992).

- [17] T. Yamaguchi, N. Ikeda, H. Hattori, K. Tanabe, *J. Catalysis*, **67**, 324, (1981).
- [18] M. Brysse, M. Guenin, B. Claudel, J. Veron, *J. Catalysis*, **28**, 54, (1973).
- [19] M. Ozawa, M. Kimura, A. Isogai, *J. Materials Science*, **26**, 4818, (1991).
- [20] F. M. Z. Zotin, L. Tournayan, J. Varloud, V. Perrichon, R. Frety, *Applied Catalysis A, General*, **98**, 99, (1993).
- [21] J. Cunningham, S. O'Brien, J. Sanz, J.M. Rojo, J. Soria, J.L.G. Fierro, *J. Mol. Catalysis*, **57**, 379, (1990).
- [22] S.J. Tauster, S.C. Fung, *J. Catalysis*, **55**, 29, (1978).
- [23] S. Bernal, F.J. Botana, J.J. Calvino, M.A. Cauqui, G.A. Cifredo, A. Jobacho, J.M. Pintado, J.M. Rodriguez-Izquierdo, *J. Phys. Chem.*, **97**, 4118, (1993).
- [24] B. Harrison, A.F. Diwell, C. Hallett, *Platinum Metals Rev.*, **32**, 73, (1988).
- [25] C. Binet, A. Jadi, J.C. Lavalley, M. Boutonnet-Kizling, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88** (14), 2079, (1992).
- [26] A. Trovarelli, G. Dolcetti, C. Leitenburg, J. Kaspar, P. Finetti, A. Santoni, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88** (9), 1311, (1992).
- [27] J. Cunningham, D. Cullinane, J. Sanz, J.M. Rojo, X.A. Soria, J.L.G. Fierro, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88** (21), 3233, (1992).
- [28] C. Serre, F. Garin, G. belot, G. Maire, *J. Catalysis*, **141**, 1, (1993).
- [29] J.R. Jennings, R.M. Lambert, R.M. Nix, G. Owen, M.D. Shannon, *Applied Catalysis A, General*, **257**, (1992).
- [30] I. Barin, O. Knacke, O. Kubaschewski, *Thermodynamical Properties of Inorganic Substances*, Springer- Verlag, New-York, (1977).

- [31] N. Kaufherr, L. Mendelovici, M. Steinberg, *J. Less Common Metals*, **107**, 281, (1985).
- [32] L. Jalowiecki, M. Daage, J.P. Bonnelle, *Applied Catalysis*, **16**, 1, (1985).
- [33] M.P. Sohier, G. Wrobel, J.P. Bonnelle, J.P. Marcq, *Applied Catalysis*, **84**, 169, (1992).
- [34] E. Ramarosan, J.F. Tempère, M.F. Guilleux, F. Vergand, H. Roulet, G. Dufour, *J. Chem. Faraday Trans.*, **88**, 1211, (1992).
- [35] J.Z. Shyu, K. Otto, W.L.H. Watkins, G.W. Graham, R.K. Belitz, H.S. Gandhi, *J. Catalysis*, **114**, 23, (1988).
- [36] R.B. Shalvoy, B.H. Davis, *Surf. and Interf. Analysis*, vol **2**, 1, 11, (1980).
- [37] M. Roméo, K. Bak, J. El Fallah, F. Le Normand, L. Hilaire, *Surf. and Inter. Anal.* **20**, 508, (1993).
- [38] M. Daage, J.B. Bonnelle, *Applied Catalysis*, **16**, 335, (1985)
- [39] L. Jalowiecki, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, *J. Catalysis*, **126**, 101, (1990)
- [40] L. Jalowiecki Duhamel, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, *J. Catalysis*, **129**, 511, (1991)

CONCLUSION GENERALE

Le but de ce travail était de dégager l'influence, sur l'état de réduction des catalyseurs et sur leur capacité à stocker de l'hydrogène:

- de l'ajout d'aluminium au système Ce-Ni-O
- de l'ajout d'un métal de transition à la cérine.

A l'état réduit, à 300 ou 400°C, le composé ternaire $Ce_{0.5}Al_{0.5}Ni_5$ se démarque du composé $CeNi_5$, non seulement par le faible taux de réduction de l'espèce nickel, mais également par la réductibilité quasi-complète de l'espèce cérium, expliquée d'une part par la forte interaction nickel-aluminium, et d'autre part par la présence d'une phase pré-curseur de la phase $CeAlO_3$ visible pour l'échantillon réduit à haute température (800°C).

L'étude des solides à tous les stades de leur élaboration au moyen de techniques "in situ" prouvent que les interactions nickel-aluminium et nickel-cérium qui engendrent le comportement particulier de ce solide sont initiées dès l'étape de la coprécipitation, qu'elles se poursuivent lors de l'étape de calcination et prennent toute leur importance lors de la réduction du catalyseur.

De la même façon, c'est la caractérisation des catalyseurs $CeCu_x$ et $CeNi_x$ dans les étapes intermédiaires de leur fabrication qui a permis d'expliquer leur comportement à l'état réduit, par une insertion d'ions métalliques dans le réseau de la cérine.

Ainsi, l'ajout de cuivre ou de nickel a qualitativement le même effet: dans les composés mixtes, par rapport aux solides purs, la réduction des espèces cérium est plus importante alors que celle des espèces métalliques y est freinée.

Cependant, c'est au niveau de la capacité de l'ensemble des solides à stocker de l'hydrogène que la relation entre les caractérisations mettant en avant l'existence de solutions solides et le comportement des différents composés s'est révélée la plus intéressante. En effet, l'insertion d'hydrogène dans la solution solide a un lien avec la réduction des espèces métalliques, et l'importance du réservoir est en relation avec le taux d'insertion d'espèces métalliques dans cette solution solide.

Dans tous les cas, le nickel ou le cuivre en excès sont sous forme métallique à l'état réduit, et les solides à base de nickel se différencient de leurs homologues au cuivre par leur aptitude supplémentaire à emmagasiner de l'hydrogène dans la phase métallique. Afin de rendre compte des différentes capacités à stocker de l'hydrogène, des mécanismes réactionnels sont proposés.

Les résultats obtenus dans le cadre de ce travail sont à replacer dans le contexte du laboratoire. Ils devront être confrontés à une étude approfondie effectuée en RPE en ce qui concerne les solides à base de cuivre ainsi qu'aux résultats de tests catalytiques tels que l'hydrogénation du toluène, de l'isoprène ou autres molécules plus complexes effectués en vue d'application en chimie fine.

D'autre part, la généralisation des mécanismes proposés pour expliquer l'aptitude de certains solides à constituer des réservoirs d'hydrogène peut être envisagée

- à tout un ensemble de catalyseurs massiques à base de cuivre déjà étudiés au laboratoire, et dont on connaît bien le comportement catalytique sous hydrogène (Cu-Ce-O, Al-Cu-O, Cu-Zn-O, Cu-Zn-Al-O)

- aux catalyseurs de type nickel métal de transition supportés sur cérine. En effet, une étude antérieure menée sur un catalyseur Ni/CeO₂ avait montré que ce solide avait des caractéristiques tout à fait analogues à celles de catalyseurs massiques Ce-Ni-O dans les premières couches de cérine. Compte-tenu des analogies tout à fait remarquables entre d'autres métaux de transition supportés sur cérine, notamment lors de l'étude par TPR, et nos composés massiques, tout laisse à penser que le même type de comportement intervient.

ANNEXES

ANNEXE 1

phase cristalline	système	paramètre a	paramètre b	paramètre c	angle β
CeO ₂	cubique F	5.41134	-	-	-
Ni(OH) ₂	hexagonal	3.126	-	4.605	-
NiO	cubique F	4.1769	-	-	-
CuO	monoclinique	4.684	3.425	5.129	99.47
NiAl ₂ O ₄	cubique F	8.048	-	-	-
Ni	cubique F	3.5238	-	-	-
Cu	cubique F	3.6150	-	-	-
CeAlO ₃	rhomboédrique (hex)	5.35	-	13.02	-
Ce ₂ O ₃	hexagonal	3.891	6.063	-	-
CeH _{2.53}	tétragonal	5.543(1)	-	5.561(1)	-

Structure des phases rencontrées lors des caractérisations des solides.

ANNEXE 2

Afin de compléter le modèle d'empilement de couches, des essais de calculs de l'épaisseur de la couche de CuO (d) ont été entrepris.

L'hypothèse est la suivante: la composition Cu/Ce = 0.25 est homogène sur toute la profondeur d'analyse en XPS (environ 100 Å) et l'écart à cette composition (tel que Cu/Ce = 0.5) est dû à CuO de surface.

$$\text{Si } \frac{n_{\text{Cu}2p3/2}}{n_{\text{Ce}3d}} = 0.25 \quad \text{alors} \quad \frac{I_{\text{Cu}2p3/2}}{I_{\text{Ce}3d}} \neq 0.09 \quad (1)$$

$$\text{Or expérimentalement} \quad \frac{I_{\text{Cu}2p3/2}}{I_{\text{Ce}3d}} = 0.14 \quad (2)$$

Donc l'écart entre les valeurs issues des équations (1) et (2) est donné par la relation (3).

$$\frac{I_{\text{Cu}2p3/2}}{I_{\text{Ce}3d}} = 0.05 \quad (3)$$

L'intensité des signaux est atténuée selon la relation:

$$\frac{I_{\text{Cu}2p3/2}}{I_{\text{Ce}3d}} = \frac{I_{\text{CuO}}^{\infty} \cdot [1 - \exp(-d/\lambda_{\text{Cu}}^{\text{CuO}})]}{I_{\text{Ce}}^{\infty} \cdot [\exp(-d/\lambda_{\text{Ce}}^{\text{CuO}})]} \quad (4)$$

$$\frac{I_{\text{Cu}2p3/2}}{I_{\text{Ce}3d}} = \frac{D_{\text{Cu}}^{\text{CuO}} \cdot \sigma_{\text{Cu}2p3/2} \cdot [1 - \exp(-d/\lambda_{\text{Cu}}^{\text{CuO}})]}{D_{\text{Ce}}^{\text{CeCu}0.3} \cdot \sigma_{\text{Ce}3d} \cdot [\exp(-d/\lambda_{\text{Ce}}^{\text{CuO}})]} \quad (5)$$

Les densités de centres émetteurs se calculent de la manière suivante:

$$D_{\text{Cu}}^{\text{CuO}} = \frac{\rho_{\text{CuO}}}{M_{\text{CuO}}} = 0.080 \text{ mol d'atomes / cm}^3 \quad (6)$$

$$D_{\text{Ce}}^{\text{CeCu}_{0.3}} = \frac{\rho_{\text{CeO}_2}}{M_{\text{CeO}_2} + 0.3 \cdot M_{\text{CuO}}} = 0.036 \text{ mol d'atomes / cm}^3 \quad (7)$$

En combinant les relations (3), (5), (6) et (7) on trouve:

$$\exp(-d/\lambda) = 1/1.069$$

Aux énergies proches de 550-580 eV, $\lambda \# 12 \text{ \AA}$.

D'où $d \# 0.8 \text{ \AA}$

L'écart de composition relevé sur Ce4d/Cu3p par rapport au "bulk" est attribué à CuO de surface. Dans ces conditions, l'épaisseur de couche calculée est très proche de 1 \AA .

