

N° d'ordre : 2041

50376  
1997  
285  
④

# THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN CHIMIE

Spécialité : Spectrochimie

par

Pascale DEVASSINE

SYNTHESE ET CARACTERISATIONS DE CARBURES DE TUNGSTENE -  
ELECTROCATALYSEURS DE L'OXYDATION DE L'HYDROGENE

*soutenue le 18 septembre 1997 devant la Commission d'Examen*

## Membres du Jury

Rapporteurs : J.-F. FAUVARQUE  
S. PIETRZYK

Examineurs : C. LAMY  
G. BRONOEL  
G. CHAUMAIN  
G. LECLERCQ  
J.-M. GIRAUDON  
L. LECLERCQ

SCD LILLE 1



D 030 298972 3

*A mes parents*

*A Patrice*

*Cette étude a été réalisée dans le laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène de l'Université des Sciences et Technologies de Lille. J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur Jean-Pierre Bonnelle, Professeur à l'Université de Lille et Directeur du laboratoire lors de mon arrivée pour m'avoir accueillie dans son laboratoire ainsi qu'à son successeur, Monsieur Gérard Hecquet.*

*Je suis très honoré de la présence dans le jury de Monsieur Jean-François Fauvarque, Professeur au CNAM ainsi que celle de Monsieur Stanislas Pietryk, Professeur à l'Ecole Nationale de Chimie de Lille et leur suis très reconnaissante d'avoir bien voulu juger ce travail.*

*Je remercie Monsieur Claude Lamy, Professeur à l'Université de Poitiers, Monsieur Gérard Chaumain, Chef du service Technologies Avancées de l'ADEME, et Monsieur Lucien Leclercq, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille d'avoir accepté d'examiner ce mémoire et de siéger dans ce jury.*

*Madame Ginette Leclercq, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille a initié et dirigé ce travail. Je lui suis reconnaissante pour le soutien scientifique qu'elle m'a apporté.*

*Je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude à Monsieur Jean-Marc Giraudon, Maître de Conférences à l'Université des Sciences et Technologies de Lille et le remercie de l'investissement considérable dont il a fait preuve pour m'aider dans la réalisation et la concrétisation de ce travail.*

*Je ne saurais suffisamment remercier Murielle Dufour, Maître de Conférences à l'Université des Sciences et Technologie de Lille. Elle a été pour moi, de par sa constante disponibilité et sa gentillesse, un soutien irremplaçable autant sur le plan scientifique que sur le plan moral.*

*Mes remerciements vont également à Monsieur Léon Gengembre, Madame Claudette Guetton, Madame Laurence Burylo, Cécile et Virginie pour leur aide précieuse dans la réalisation des caractérisations physico-chimiques des catalyseurs.*

*Je ne saurais oublier Messieurs Daniel Claeys, Michel Clément et Pierre Van Der Heyden dont l'aide technique s'est révélée indispensable pour l'amélioration et le bon fonctionnement du montage de synthèse.*





*Que Madame Mireille Chevalier, qui a assuré le tirage de ce manuscrit, trouve ici mention du plaisir que j'ai eu à la rencontrer. Qu'elle sache que par sa sympathie, sa disponibilité, sa patience et son soutien moral, elle a su faire de l'imprimerie un havre de bonne humeur où chacun aime s'arrêter.*

*Dans un même remerciement, j'associe tous mes camarades du laboratoire.*

*Merci à mes parents et à Patrice d'avoir cru en moi et de m'avoir "supportée".*

*Je remercie l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie - Paris) et la SORAPEC (Société de recherche et d'applications électrochimiques - Fontenay-sous-Bois (95)) pour leur appui financier.*



<b><u>INTRODUCTION GENERALE</u></b>	1
<b>Références bibliographiques</b>	5
<b><u>PREMIERE PARTIE : TECHNIQUES EXPERIMENTALES</u></b>	
<b><u>MISES EN ŒUVRE</u></b>	
<b>CHAPITRE I</b>	
<b>PREPARATION DES CATALYSEURS</b>	7
<b>I/ DISPOSITIFS DE SYNTHÈSE</b>	7
<b>I.1/ Montage n°1</b>	7
I.1.1/ Réacteur et four	7
I.1.2/ Gaz : purification et réglage des débits	7
I.1.3/ Pompe à recirculation	8
I.1.4/ Analyseur d'oxygène	8
I.1.5/ Analyse chromatographique en phase gaz	9
I.1.5.1/ Appareillage	9
I.1.5.2/ Analyse des produits	9
I.1.5.3/ Etalonnage du détecteur	9
<b>I.2/ Montage n°2</b>	12
I.2.1/ Réglage des débits	12
I.2.2/ Analyses chromatographiques	12
<b>II/ OBTENTION DU PRECURSEUR ORGANOMETALLIQUE</b>	13
<b>II.1/ Préparation de l'hydruure de tungstène <math>WH(\eta^5-Cp)(CO)_3</math></b>	13
II.1.1/ Préparation de la solution de NaCp	14
II.1.2/ Préparation de $Na[W(\eta^5-Cp)(CO)_3]$	14
II.1.3/ Préparation de $WH(\eta^5-Cp)(CO)_3$	14
<b>II.2/ Obtention du complexe organométallique <math>[CpW(CO)_2]_2</math> (dmad)</b>	15
<b>CHAPITRE II</b>	
<b>TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES UTILISEES</b>	16
<b>I/ ANALYSE ELEMENTAIRE</b>	16
<b>II/ ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)</b>	17
<b>II.1/ Fonctionnement à température ambiante</b>	17
II.1.1/ Appareillage	17
II.1.2/ Mesure	18
II.1.3/ Détermination de la taille des particules	19
<b>II.2/ Fonctionnement en programmation de température</b>	19
<b>III/ ANALYSES THERMIQUES</b>	19
III.1/ Analyse thermogravimétrique (ATG)	19
III.2/ Analyse thermique différentielle (ATD)	20
<b>IV/ SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X (SPX)</b>	21
IV.1/ Aspect fondamental	21
IV.2/ Principe de la mesure	22
IV.3/ Appareillage	23

IV.4/ Références énergétiques	23
IV.5/ Préparation de l'échantillon	24
IV.6/ Analyse	24
IV.6.1/ Déplacement chimique	24
IV.6.2/ Intensité des raies	24
IV.6.2.1/ Profondeur d'analyse	24
IV.6.2.2/ Aspects semi-quantitatifs	25
V/ AIRE SPECIFIQUE	26
VI/ AIRE ACTIVE ET DISPERSION	28
VI.1/ Chimisorption de CO et H <sub>2</sub>	28
VI.1.1/ Appareillage	28
VI.1.2/ Déroulement d'une mesure	28
VI.2/ Détermination de la dispersion du platine	31
VI.3/ Calcul de l'aire active	31
<b>CHAPITRE III</b>	
<b>ELECTROOXYDATION DE L'HYDROGENE</b>	32
<b>I/ TEST ELECTROCATALYTIQUE "CLASSIQUE"</b>	32
I.1/ Première série de tests (électrode stationnaire)	33
I.1.1/ Préparation de l'électrode	33
I.1.2/ Activation de l'électrode	33
I.1.3/ Test électrocatalytique	33
I.2/ Deuxième série de tests (électrode stationnaire)	33
I.2.1/ Préparation de l'électrode	33
I.2.2/ Activation de l'électrode	33
I.2.3/ Test électrocatalytique	33
I.3/ Troisième série de tests (électrode tournante à disque)	34
I.3.1/ Préparation de l'électrode	34
I.3.2/ Test électrocatalytique	34
I.3.2.1/ Courant d'oxydation dépendant de la vitesse de rotation de l'électrode	34
I.3.2.2/ Courant d'oxydation indépendant de la vitesse de rotation de l'électrode	34
<b>II/ TESTS ELECTROCATALYTIQUES EN BOITE A GANTS</b>	35
II.1/ Expériences avec l'ammoniaque	35
II.1.1/ Activation réalisée à Lille (1 échantillon)	35
II.1.2/ Activation réalisée à Poitiers (2 échantillons)	35
II.2/ Echantillon protégé par l'eau	36
<b><u>DEUXIEME PARTIE : MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE</u></b>	
<b>CHAPITRE I</b>	
<b>LES CARBURES DE TUNGSTENE, ELECTROCATALYSEURS DE LA REACTION D'OXYDATION DE L'HYDROGENE</b>	39
<b>CHAPITRE II</b>	
<b>ADSORPTION ET CINETIQUE ELECTROCHIMIQUE</b>	67
<b>I/ CARACTERISTIQUES DE L'ADSORPTION SUR PLATINE</b>	67
I.1/ Thermodynamique et cinétique d'adsorption de l'hydrogène sur platine	67
I.2/ Adsorption de l'hydrogène sur platine en phase liquide : étude électrochimique	69

I.2.1/ Définition du taux de recouvrement en hydrogène	69
I.2.2/ Thermodynamique de l'hydrogène adsorbé en phase liquide	71
<b>II/ CARACTERISTIQUES DE L'ADSORPTION SUR CARBURE DE TUNGSTENE 71</b>	
II.1/ Adsorption de l'hydrogène en phase gaz sur carbure de tungstène	71
II.2/ Adsorption de l'hydrogène sur carbure de tungstène en phase liquide : étude électrochimique	76
II.2.1/ Détermination de l'aire de l'électrode de carbure de tungstène	77
<b>III/ CINETIQUE ELECTROCHIMIQUE</b>	79
III.1/ Lois cinétiques simples	79
III.2 Lois cinétiques plus complexes	85
III.3/ Détermination des paramètres cinétiques $\alpha$ et $i_0$ sur l'électrode à disque tournante	86
III.3.1/ Calcul du nombre d'électrons mis en jeu	87
III.3.2/ Détermination du courant limite d'adsorption $i_L^{ads}$	87
III.3.3/ Calcul de $\alpha_n$ et du courant d'échange $i_0$ .	88
<b>IV/ APPROCHE MECANISTIQUE DE LA REACTION D'OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DE LA MOLECULE D'HYDROGENE</b>	88
IV.1/ Mécanisme de la réaction d'oxydation de l'hydrogène sur les métaux de transition du groupe VIII	88
Mesures cinétiques sur des structures poreuses d'électrocatalyseurs	91
Oxydation électrocatalytique de la molécule d'hydrogène sur Pt :	92
Taille des cristallites et effets d'interaction avec le support :	94
IV.2/ Mécanisme des réactions électrochimiques pour l'hydrogène sur carbure de tungstène	95
Références bibliographiques	107
<b><u>TROISIEME PARTIE : LES CATALYSEURS MASSIQUES</u></b>	
<b>INTRODUCTION</b>	111
<b>CHAPITRE I</b>	
<b>ETUDE THERMODYNAMIQUE DE LA REDUCTION DE WO<sub>3</sub> SOUS H<sub>2</sub> ET DE LA CARBURATION DU W METAL SOUS CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> ET SOUS CO</b>	117
<b>I/ ETUDE THERMODYNAMIQUE DE LA REDUCTION/CARBURATION DU WO<sub>3</sub> PAR LE MELANGE CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub></b>	117
I.1/ Réduction de WO <sub>3</sub> par H <sub>2</sub>	117
I.2/ Carburation du W par le mélange CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	119
<b>II/ ETUDE THERMODYNAMIQUE DE LA CARBURATION DU W METAL SOUS CO</b>	123
<b>CHAPITRE II</b>	
<b>CARBURE DE TUNGSTENE DE REFERENCE</b>	128
<b>I/ PROTOCOLE DE SYNTHESE</b>	128
<b>II/ LE PRECURSEUR : L'OXYDE DE TUNGSTENE WO<sub>3</sub></b>	129
II.1/ Analyse élémentaire	129
II.2/ Analyse par diffraction des rayons X	129
II.3/ Surface spécifique (méthode BET)	130
II.4/ Analyse par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X	130

II.4.1/ Signal du tungstène	130
II.4.2/ Signaux de l'oxygène et du carbone	133
II.4.3/ Composition de surface	134
<b>III/ ETUDE DE LA SYNTHÈSE</b>	<b>135</b>
<b>III.1/ Séchage</b>	<b>135</b>
III.1.1/ Etude du suivi chromatographique	135
III.1.2/ Etude par diffraction des rayons X	135
<i>III.1.2.1/ Rappels cristallographiques concernant WO<sub>3</sub></i>	135
a) Les phases pseudo-cubiques	135
b) La phase hexagonale	136
<i>III.1.2.2/ Etude du séchage sous azote par DRX</i>	138
<b>III.2/ Réduction et carburation</b>	<b>140</b>
III.2.1/ Etude du suivi chromatographique	140
<i>III.2.1.1/ Rappels bibliographiques</i>	140
a) Analyse qualitative	140
b) Analyse quantitative	142
<i>III.2.1.2/ Notre étude</i>	145
<i>III.2.1.3/ Conclusion.</i>	149
III.2.2/ Etude de l'étape de réduction et carburation par diffraction des rayons X	149
<i>III.2.2.1/ Réduction</i>	150
a) Réduction sous H <sub>2</sub>	150
b) Réduction dans le mélange 20%CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	156
<i>III.2.2.2/ Carburation</i>	157
<b>III.3/ Les post-traitements : élimination du carbone libre et passivation</b>	<b>159</b>
<b>IV/ CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES</b>	<b>160</b>
IV.1/ Analyse élémentaire	160
IV.2/ Diffraction des rayons X	160
IV.3/ Spectroscopie de photoélectrons induits par les rayons X	161
IV.3.1/ Energie de liaison	161
IV.3.2/ Composition de surface	167
IV.4/ Aire spécifique et aire active	168
<b>V/ CONCLUSION</b>	<b>169</b>
<b>CHAPITRE III : INFLUENCE DE LA NATURE DU PRECURSEUR</b>	<b>170</b>
<b>I/ PRECURSEURS OXYDES</b>	<b>170</b>
<b>I.1/ Précurseurs utilisés - Synthèses et caractérisations physico-chimiques</b>	<b>170</b>
I.1.1/ Oxydes de tungstène hydratés obtenus par précipitation en milieu acide	170
<i>I.1.1.1/ Synthèse</i>	170
<i>I.1.1.2/ Caractéristiques physico-chimiques</i>	171
a) Spectroscopie infra-rouge	171
b) Aire spécifique	171
c) Analyse élémentaire et diffraction des rayons X	172
I.1.2/ Oxydes de tungstène hydratés obtenus par échange sur résine	175
<i>I.1.2.1/ Synthèse</i>	175
<i>I.1.2.2/ Caractéristiques physico-chimiques</i>	175
a) Aire spécifique	175
b) Analyse élémentaire et diffraction des rayons X	177

<b>I.2/ Etude du traitement de séchage</b>	178
I.2.1/ Etude par analyse thermique	178
I.2.2/ Etude par diffraction des rayons X	180
I.2.2.1/ <i>Rappels cristallographiques concernant WO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O</i>	180
I.2.2.2/ <i>Etude du séchage sous azote par DRX</i>	181
<b>I.3/ Etude de l'étape de réduction-carburation</b>	182
I.3.1/ Suivi chromatographique de la carburation	182
I.3.2/ Suivi de la carburation par diffraction des rayons X	184
I.3.3/ Conclusion de l'étude de réduction et carburation de l'oxyde de tungstène hydraté	186
<b>I.4/ Aire spécifique</b>	187
<b>I. 5/ Conclusion</b>	187
<b>II/ PRECURSEUR TUNGSTENE METAL</b>	188
<b>II.1/ Synthèse et caractéristiques physico-chimiques du tungstène métal</b>	188
II.1.1/ Synthèse du W métal	188
II.1.2/ Caractérisations physico-chimiques du W métal	188
<b>II.2/ Etude de l'étape de carburation du tungstène métal</b>	189
II.2.1/ Etude du suivi chromatographique de l'étape de carburation	189
II.2.2/ Etude de la carburation par diffraction des rayons X	189
<b>II. 3/ Caractéristiques physico-chimiques</b>	191
<b>II. 4/ Conclusion</b>	191
<b>CHAPITRE IV</b>	
<b>INFLUENCE DES CONDITIONS DE CARBURATION</b>	192
<b>I/ CARBURATION PAR CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub></b>	193
<b>I.1/ Influence de la vitesse massique horaire du mélange carburant CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub></b>	192
I.1.1/ Suivi chromatographique de l'étape de réduction et carburation	193
I.1.2/ Caractérisations physico-chimiques	194
<b>I.2/ Expérience "type Boudart"</b>	195
I.2.1/ Suivi chromatographique des réduction et carburation	196
I.2.2/ Caractérisations physico-chimiques	196
I.2.2.1/ <i>Analyse par diffraction des rayons X</i>	196
I.2.2.2/ <i>Analyse élémentaire</i>	196
I.2.2.3/ <i>Analyse SPX</i>	197
I.2.2.4/ <i>Aire spécifique et aire active</i>	197
<b>I.3/ Influence d'une recirculation rapide du mélange réactionnel</b>	198
<b>I.4/ Influence de la teneur en méthane dans le mélange carburant</b>	200
I.4.1/ Suivi chromatographique de l'étape de réduction et carburation	200
I.4.2/ Caractérisations physico-chimiques	205
I.4.2.1/ <i>Analyse par diffraction des rayons X</i>	205
I.4.2.2/ <i>Analyse élémentaire</i>	206
I.4.2.3/ <i>Analyse par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X</i>	206
I.4.2.4/ <i>Aire BET et aire active</i>	207
I.4.3/ Conclusion	208
<b>II/ CARBURATION PAR LE MONOXYDE DE CARBONE</b>	208
<b>II.1/ Etude de la carburation</b>	209
II.1.1/ Etude du suivi chromatographique	209
II.1.2/ Etude de la carburation du tungstène métallique par diffraction des rayons X	212

<b>II.2/Caractérisations physico-chimiques</b>	213
II.2.1/ Analyse élémentaire	214
II.2.2/ Analyse par diffraction des rayons X	214
II.2.3/ Analyse par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X	215
II.2.4/ Aire BET et aire active (tableau III.53)	217
II.3/ Conclusion	239
<b>CHAPITRE V</b>	
<b>LES POST-TRAITEMENTS</b>	219
<b>I/ ELIMINATION DU CARBONE LIBRE</b>	219
I.1/ Etude du processus de nettoyage en programmation linéaire de température	220
I.1.1/ Essais préliminaires	220
<i>I.1.1.1/ Analyse qualitative</i>	220
<i>I.1.1.2/ Analyse quantitative</i>	222
I.1.2/ Influence de la température maximale du post-traitement	225
I.1.3/ Influence du débit d'hydrogène	228
I.1.4/ Conclusions partielles	228
I.1.5/ Applications	229
I.2/ Etude du processus de nettoyage en isotherme	229
I.3/ Caractérisations physico-chimiques	230
I.3.1/ Analyse élémentaire	230
I.3.2/ Analyse par diffraction des rayons X	233
<i>I.3.2.1/ Analyse qualitative</i>	233
<i>I.3.2.2/ Analyse quantitative</i>	233
I.3.3/ Analyse par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X	235
<i>I.3.3.1/ Etude de W métalliques de référence</i>	236
<i>I.3.3.2/ Etude de mélanges W-WC de teneurs massiques connues</i>	237
I.3.3.2/ Application à nos échantillons	238
I.4/ Conclusion	239
<b>II/ LA PASSIVATION</b>	240
II.1/ Suivi chromatographique de la passivation	241
II.2/ Traitement sous hélium	246
II.3/ "Vieillessement" des catalyseurs	249
II.3.1/ Analyse élémentaire	249
II.3.2/ Analyse par diffraction des rayons X	250
II.3.3/ Analyse XPS	250
II.3.4/ Aire BET	251
II.4/ Conclusion	251
<b>CHAPITRE VI</b>	
<b>ETUDE APPROFONDIE DE LA SURFACE DES</b>	
<b>CARBURES DE TUNGSTENE</b>	253
<b>I/ MODELE</b>	253
<b>II/ DECAPAGE IONIQUE COUPLE A L'AES</b>	259
<b>III/ OXYCARBURE DE TUNGSTENE</b>	265



<b>IV/ CONCLUSION</b>	270
<b>CONCLUSION</b>	271
<b>Références bibliographiques</b>	275
<b><u>QUATRIEME PARTIE : LES CATALYSEURS SUPPORTES</u></b>	279
<b>INTRODUCTION</b>	279
<b>CHAPITRE I</b>	
<b>LES CARBURES DE TUNGSTENE SUPPORTES SUR NOIR DE CARBONE</b>	282
<b>I/ LE SUPPORT</b>	282
<b>I.1/ Analyse par diffraction des rayons X</b>	282
<b>I.2/ Analyse par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (SPX)</b>	282
<b>I.3/ Aire spécifique</b>	283
<b>II/ METATUNGSTATE D'AMMONIUM</b>	284
<b>II.1/ Préparation des catalyseurs</b>	285
II.1.1/ Imprégnations	285
II.1.2/ Réduction - carburation	286
II.2.3/ Nettoyage	289
II.1.4/ Dégazage et passivation	291
<b>II.2/ Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs</b>	291
II.2.1/ Analyse par diffraction des rayons X	291
II.2.2/ Analyse SPX	292
II.2.3/ Aire B.E.T et capacité à chimisorber le CO	293
II.2.4/ Discussion	294
<b>II.3/ Conclusion</b>	295
<b>III/ AUTRE PRECURSEUR DE COORDINATION</b>	295
<b>III.1/ Préparation des catalyseurs</b>	296
III.1.1/ Procédure d'obtention du complexe	296
III.1.2/ Imprégnation du support noir de carbone	297
III.1.3/ Réduction-carburation	297
III.1.4/ Nettoyage	299
<b>III.2/ Caractérisations physico-chimiques</b>	300
III.2. 1/ Analyse élémentaire	300
III.2.2/ Analyse par DRX	300
III.2.3/ Analyse par SPX	300
III.2.4/ Aire spécifique et capacité de chimisorption de CO	302
<b>III.3/ Conclusion</b>	302
<b>IV/ PRECURSEUR ORGANOMETALLIQUE</b>	303
<b>IV.1/ Le précurseur organométallique</b>	305
IV.1.1/ Préparation du précurseur organométallique	305
IV.1.2/ Caractéristiques physico-chimiques du complexe organométallique (I)	305
<b>IV.2/ Etude de la décomposition du complexe organométallique (I) sous hydrogène</b>	305
IV.2.1/ Suivi thermogravimétrique de la réduction de (I)	305
IV.2.2/ Suivi par diffraction des rayons X de la décomposition de (I)	308

IV.2.3/ Application : décomposition thermoprogrammée de deux échantillons de (I)	309
IV.2.3.1/ <i>Suivi chromatographique de la décomposition de (I)</i>	309
IV.2.3.2/ <i>Caractéristiques physico-chimiques des solides obtenus</i>	311
IV.2.4/ Conclusion	315
<b>IV.3/ Catalyseurs supportés sur noir de carbone</b>	315
IV.3.1/ Imprégnations	315
IV.3.2/ Décomposition contrôlées	316
IV.3.2.1/ <i>Mode opératoire</i>	316
IV.3.2.2/ <i>Suivi chromatographique des décompositions sous H<sub>2</sub></i>	316
IV.3.3/ Caractérisations physico-chimiques	318
<b>CHAPITRE II</b>	
<b>INFLUENCE DE L'AJOUT DE PLATINE</b>	321
<b>I/ Pt/WC MASSIQUES</b>	321
<b>L1/ Préparation des catalyseurs</b>	321
I.1.1/ Imprégnation du support	321
I.1.2/ Réduction du complexe en Pt métal	321
<b>L2/ Caractéristiques physico-chimiques</b>	322
I.2.1/ Analyse élémentaire	322
I.2.2/ Analyse DRX	323
I.2.3/ Analyse SPX	323
I.2.4/ Capacité de chimisorption de CO et H <sub>2</sub>	325
<b>II/ Pt/NOIR DE CARBONE</b>	326
<b>II.1/ Préparation</b>	326
<b>II.2/ Caractérisations physico-chimiques</b>	326
<b>III/ CONCLUSION</b>	326
<b>CONCLUSION</b>	327
<b>Références bibliographiques</b>	331
<b><u>CINQUIEME PARTIE : TESTS ELECTROCHIMIQUES</u></b>	
<b>CHAPITRE I</b>	
<b>RESULTATS ELECTROCHIMIQUES SUR LES CATALYSEURS MASSIQUES</b>	333
<b>I/ RÉSULTATS OBTENUS POUR LA PREMIÈRE SÉRIE DE CATALYSEURS</b>	334
<b>II/ RÉSULTATS OBTENUS POUR LA DEUXIÈME SÉRIE DE CATALYSEURS</b>	337
<b>III/ RÉSULTATS OBTENUS POUR LA TROISIÈME SÉRIE DE CATALYSEURS</b>	338
<b>IV/ COMPARAISON DES RÉSULTATS ÉLECTROCHIMIQUES ENTRE LES DIFFÉRENTES SÉRIES - ESSAIS DE CORRÉLATIONS ENTRE L'ACTIVITÉ CATALYTIQUE ET LES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES CATALYSEURS</b>	338
<b>V/ CARACTÉRISATION DE SURFACE D'UN CATALYSEUR APRÈS BALAYAGE SOUS Ar ET APRÈS TEST ÉLECTROCATALYTIQUE</b>	344
<b>VI/ PROTECTION PAR DE L'EAU</b>	345

---

<b>VII/ ESSAIS DE DISSOLUTION DES COUCHES D'OXYDES DE PASSIVATION PAR L'AMMONIAQUE</b>	347
<b>VII.1/ Action de l'ammoniaque sur l'échantillon WC4R1GL</b>	348
<b>VII.2/ Conditions de la dissolution</b>	350
<b>VII.3/ Effet du traitement à l'ammoniaque sur l'activité électrochimique</b>	352
<b>VIII/ DISCUSSION</b>	353
<b>VIII.1/ Activation électrocatalytique</b>	353
<b>VIII.2/Résistance à la corrosion</b>	354
<b>VIII.3/ Activité électrochimique</b>	355
<b>VIII.4/ Mécanisme de la réaction d'oxydation de l'hydrogène sur carbure de tungstène</b>	357
<b>IX/ CONCLUSION</b>	358
<b>CHAPITRE II RESULTATS ELECTROCHIMIQUES SUR LES CATALYSEURS SUPPORTES</b>	359
<b>I/ PREMIER LOT DE CATALYSEURS ( PRECURSEUR ORGANOMETALLIQUE )</b>	360
<b>II/ DEUXIEME LOT DE CATALYSEUR (PRECURSEUR METATUNGSTATE D'AMMONIUM)</b>	360
<b>III/ TROISIEME LOT DE CATALYSEUR (PRECURSEUR <math>[(C_2H_5)_3NH] [W_3(O_2CCH_3)_9O_2]</math>)</b>	363
<b>IV/ DETERMINATION DES PARAMETRES CINETIQUES</b>	363
<b>V/ DISCUSSION</b>	
<b>VI/ CATALYSEURS CONTENANT DU PLATINE</b>	367
<b>VI.1/ Courbes intensité-potentiel</b>	367
<b>VI.2/ Détermination des paramètres cinétiques</b>	368
<b>Références bibliographiques</b>	371



## **INTRODUCTION GENERALE**

## INTRODUCTION GENERALE

La croissance économique de la société industrielle moderne est basée sur l'utilisation de l'énergie obtenue grâce aux combustibles fossiles (charbon, pétrole et gaz naturel). A ce jour, environ 80% de la demande énergétique mondiale est satisfaite par ce type de combustibles. Bien qu'ils soient concentrés dans les sous-sols de certaines régions du monde, l'homme a appris à les exploiter relativement efficacement et à les rendre disponibles dans le monde entier sous une forme ou une autre. Ils sont stockables, transportables ce qui en a fait des combustibles de choix dans le domaine des transports.

Cependant, la consommation de ces combustibles fossiles est devenue une force destructrice, d'abord localement à cause des émissions gazeuses, fuites et extractions à ciel ouvert, puis régionalement par la dispersion de la pollution par les vents et enfin mondialement. En effet, l'accumulation de dioxyde de carbone et d'oxydes d'azote générés lors de la combustion thermique semble avoir des conséquences menaçantes pour la planète : réchauffement global, changement de climat et augmentation du niveau des mers, destruction de la couche d'ozone. La protection de l'environnement ainsi que les besoins croissants en énergie et la diminution des réserves en combustibles fossiles rendent nécessaire l'élaboration de nouvelles technologies de substitution. C'est pourquoi, depuis une vingtaine d'années, les recherches sur des énergies alternatives se sont développées : solaire, biomasse, nucléaire, hydrogène, voltaïque... Hélas, chacune de ces solutions a révélé des inconvénients ou des limites. Ainsi, les piles à combustible (PAC) sont apparues comme l'une des technologies les plus prometteuses. Les émissions de gaz polluants d'une PAC sont largement inférieures à celles des technologies de production d'énergie classiques du fait de l'absence de combustion directe et ceci dans des domaines aussi divers que la production de base d'électricité et la motorisation automobile.

### **Application au véhicule électrique**

Lors de la Conférence de Rio, les états signataires se sont engagés à stabiliser leurs émissions de CO<sub>2</sub>, puis à les réduire progressivement. De nombreux pays (par exemple les USA, en Californie notamment) imposent des normes ou des réglementations qui vont amener un développement des véhicules à bas niveau de pollution voire à niveau de pollution zéro.

Les véhicules électriques de la première génération utilisent comme source d'énergie des accumulateurs électriques. Leur emploi est cependant limité par leur rendement de charge et de décharge, le nombre relativement faible de cycles, et surtout le temps et l'installation électrique



nécessaire pour leur recharge. Au contraire, les piles à combustible, dont les éléments production d'énergie (cœur de pile) et stockage d'énergie (réservoir de combustible) sont séparés, permettent une utilisation plus souple, similaire à celle des moteurs thermiques actuels.

### **Programme national**

Un programme de recherche développement concernant la mise au point d'une pile à combustible hydrogène-air en technologie PEM (Proton Exchange Membrane) a été lancé en janvier 1992 avec un financement de l'ADEME. Ce programme coordonné par les constructeurs RENAULT et PSA implique différents laboratoires du CNRS, du CEA ainsi que la société SORAPEC. Les recherches sont menées sur les composants de la pile : catalyseurs d'électrode (utilisations de faible quantité de platine ou nouveaux catalyseurs), alternatives aux membranes perfluorées, assemblages électrode-membrane-électrode. Le stockage embarqué de l'hydrogène est également étudié.

Cette étude s'inscrit dans le cadre du programme PREDIT et a pour objectif principal l'élaboration de catalyseurs non précieux pour l'oxydation de l'hydrogène. Nos travaux ont été menés en collaboration avec l'URA CNRS 350 (Poitiers) et la Société SORAPEC (Fontenay-sous-Bois). L'ensemble des tests électrocatalytiques a été réalisé par M.-J. Croissant, ingénieur de recherches dans l'équipe du Pr Lamy (Poitiers) et exploité par cette équipe.

### **Les catalyseurs non précieux pour l'oxydation de l'hydrogène**

Le développement d'une pile à combustible H<sub>2</sub>/air pour véhicule électrique nécessite la mise au point de catalyseurs performants, conduisant à de fortes densités de courant ( $i \approx 1 \text{ A/cm}^2$ ) indispensables pour atteindre les puissances envisagées. Cet objectif est maintenant atteint avec les piles à membranes échangeuses de protons (PEMFC) : densité de courant de 1 à 2 A/cm<sup>2</sup>, densité de puissance du cœur de pile de 500 à 1000 W/kg. Cependant, ces piles à combustible utilisent comme catalyseurs des métaux précieux (platine notamment) ce qui peut constituer, à terme, un handicap (coût de revient élevé de la pile, disponibilité du platine limitée). La recherche de catalyseurs non précieux ou contenant très peu de métaux précieux ( $< 1 \text{ mg/cm}^2$ ) apparaît donc essentielle pour la réussite du programme.

Dès 1967, des chercheurs ont étudié les possibilités de remplacement du platine par des carbures de tungstène en vue d'opérer l'oxydation de H<sub>2</sub> en milieu acide [1]. Ces travaux ont été repris par le CNRS et la Société SORAPEC [2]. Les carbures de tungstène méritent d'être particulièrement

étudiés car leur stabilité en milieu acide est bien connue et, par ailleurs, Boudart avait montré des similitudes entre les caractéristiques électroniques des carbures de tungstène et celles du platine [3].

Nos travaux se sont donc axés sur la préparation de catalyseurs carbures de tungstène, ceux-ci ont été rigoureusement caractérisés et leurs propriétés électrocatalytiques pour la réaction d'oxydation de l'hydrogène a été déterminée.

Le développement de cette étude se déroulera donc en cinq parties :

- (1) La première est consacrée à la description de techniques de préparation et caractérisation des catalyseurs mises en œuvre au cours de cette étude.
- (2) Une mise au point bibliographique portant sur les méthodes de préparation et les propriétés catalytiques des carbures de tungstène pour l'électrooxydation de l'hydrogène fera l'objet de la seconde partie.
- (3) Nous rapporterons dans la troisième partie les synthèses et caractérisations de carbures de tungstène massiques et étudierons l'influence de différents paramètres de synthèse sur leur état de surface.
- (4) Dans la quatrième partie, nous relaterons des essais de dispersion de carbures de tungstène sur support noir de carbone pour obtenir une meilleure aire spécifique ainsi que des dépôts de 1% de platine sur carbures de tungstène.
- (5) Enfin, dans la dernière partie, nous développerons l'étude des propriétés électrocatalytiques de l'ensemble des catalyseurs préparés et caractérisés.





---

**Références bibliographiques**

- [1] a) H. Binder et coll., *Chemie Ing. Technik*. 1968, p. 161.  
b) H. Böhm, *Electrochim. Acta* **15**, (1970), 1273.
- [2] a) G. Bronoel et coll., Journées d'Electrochimie, mai 1989, Montpellier.  
b) G. Bronoel, E Museux, G. Leclercq, L. Leclercq et N. Tassin, *Electrochim. Acta* **36**, (1991), 1543
- [3] M. Boudart et R.V. Levy, *Science* **181**, (1973), 547.



**PREMIERE PARTIE**  
**TECHNIQUES EXPERIMENTALES**  
**MISES EN ŒUVRE**

# CHAPITRE I

## PREPARATION DES CATALYSEURS

### I/ DISPOSITIFS DE SYNTHÈSE

#### I.1/ Montage n°1

Le montage de synthèse (**figure I.1**) a été utilisé au cours :

- des étapes de séchage, réduction et carburation, élimination du carbone libre, passivation en ce qui concerne les carbures préparés à partir :
  - d'oxydes de tungstène (carbures de tungstène massiques),
  - de sels de tungstène imprégnés sur support noir de carbone (carbures de tungstène supportés sur noir de carbone),
  - de la décomposition sous  $H_2$  du complexe organométallique qu'il soit supporté ou non sur noir de carbone, suivie de la passivation du solide obtenu,
  - de la réduction des composés platinés.

Le dispositif expérimental existant a été modifié pour ce travail par plusieurs adjonctions :

- les débitmètres massiques pour l'hydrogène et le méthane,
- la pompe à recirculation,
- l'analyseur d'oxygène
- la chromatographie en phase gaz.

#### I.1.1/ Réacteur et four

Le précurseur est déposé dans un réacteur en U en quartz à lit fixe et à flux continu placé dans un four. Un thermocouple accolé à la paroi interne du four est relié à un régulateur de puissance permettant une montée linéaire ou des montées de température par paliers. Un thermocouple de lecture plongeant dans le puits thermométrique du réacteur donne la température du solide.

#### I.1.2/ Gaz : purification et réglage des débits

Afin d'obtenir un échantillon propre, il convient de purifier les gaz de réaction :

- l'azote de qualité U passe successivement :

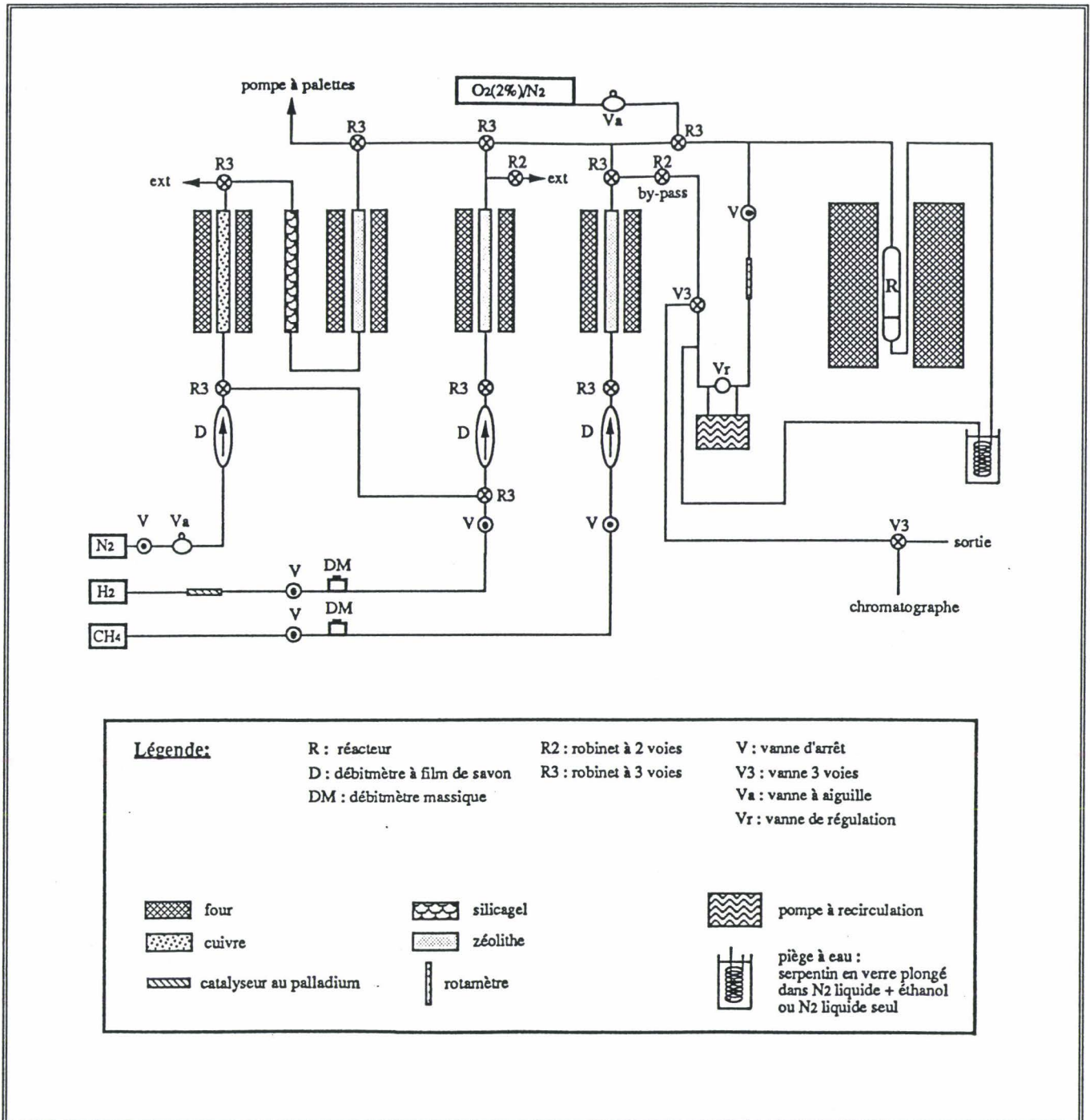


Figure I.1 :  
Dispositif expérimental de synthèse

- \* sur du cuivre en bâtonnets chauffé à 300°C afin d'éliminer les traces d'oxygène,
- \* sur du silicagel pour se débarrasser de l'humidité,
- \* sur du tamis moléculaire 13X qui retient les dernières impuretés.

- l'hydrogène de qualité U est purifié par un déoxo (filtre contenant un catalyseur au palladium de la réaction  $H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$ ). L'eau ainsi formée et les autres impuretés sont piégées sur du tamis moléculaire 13X.

- le méthane (N30 ou N45) est envoyé sur du tamis moléculaire 4A.



Les différents pièges à tamis moléculaires sont régénérés périodiquement par un dégazage sous vide primaire à 350°C, ceux à base de cuivre par réduction sous hydrogène à la même température.

Les débits d'azote et d'oxygène (2% dans l'azote) sont réglés à l'aide de vannes à aiguille BROOKS et mesurés grâce à des débitmètres à film de savon.

Les débits d'hydrogène et de méthane, détendus à 3 bars par des manomètres détendeurs AIR LIQUIDE, sont régulés par des débitmètres massiques BROOKS actionnés par un boîtier électronique de commande permettant d'obtenir une bonne stabilité de la composition du mélange gazeux lors de la préparation du catalyseur. Chaque contrôleur est calibré pour une pleine échelle et pour un gaz donné. Un étalonnage précis de chaque débitmètre a été réalisé en mesurant le débit réel de gaz à l'aide d'un débitmètre à film de savon en fonction de la consigne affichée sur le boîtier de commande.

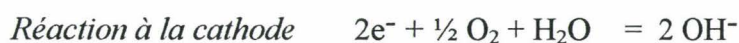
### I.1.3/ Pompe à recirculation

Lors du processus de réduction de l'oxyde, il se forme de l'eau qui doit être évacuée le plus rapidement possible afin d'éviter le frittage du catalyseur. C'est la raison pour laquelle le montage a été modifié au cours de cette étude par l'ajout d'une boucle de recirculation équipée d'un piège à eau en amont du système d'introduction des gaz et en aval du réacteur. La recirculation des gaz est assurée par une pompe à soufflet métallique (METAL BELLOWS MB-41F) en acier inoxydable, le débit (plus de 30 L/min) est vérifié grâce à un rotamètre.

### I.1.4/ Analyseur d'oxygène

Afin de détecter d'éventuelles traces d'oxygène dans les gaz réactifs, un analyseur d'oxygène a été joint au montage expérimental. Les gaz peuvent être analysés en amont ou en aval du réacteur. La gamme de détection de l'analyseur est de 1 à 1000 ppm d'oxygène. La sonde consiste en une cathode en argent et une anode de plomb immergées dans un électrolyte constitué de KOH 5N. Le gaz à analyser parvient jusqu'à la sonde par l'intermédiaire d'une pompe.

#### Principe de la mesure



Après amplification, on accède à la force électromotrice engendrée au cours du processus

électrochimique. L'appareil ayant été préalablement calibré, la valeur lue est directement en ppm d'O<sub>2</sub>.

### I.1.5/ Analyse chromatographique en phase gaz

#### *I.1.5.1/ Appareillage*

Les gaz en sortie de réacteur sont analysés par un chromatographe HEWLETT PACKARD 5890 muni d'un détecteur à conductivité thermique (TCD). Une vanne d'échantillonnage VALCO à 6 voies permet d'injecter périodiquement un volume constant des gaz sortant du réacteur. Elle est actionnée automatiquement par un vérin pneumatique commandé par un boîtier électronique.

#### *I.1.5.2/ Analyse des produits*

La colonne d'analyse utilisée pour la séparation des produits est une colonne de type "carbosphère" (6 feet x 1/2") fabriquée par la Société ALLTECH. Elle est constituée de tamis moléculaire 80/100 mesh.

La présence de l'hydrogène parmi les gaz analysés imposant le choix d'un gaz vecteur dont la conductivité thermique est plus faible que celle de l'hydrogène, nous avons choisi l'hélium.

Les conditions d'analyse sont les suivantes :

- débit du gaz vecteur (He) : 30 mL/min
- température de l'injecteur : 170°C
- température de la colonne : 150°C
- température du détecteur : 200°C

#### *I.1.5.3/ Etalonnage du détecteur*

Pour un composé *i*, la surface *A<sub>i</sub>* d'un pic est proportionnelle à la pression partielle suivant la formule :

$$p_i = k_i A_i \quad (I.1)$$

*k<sub>i</sub>* est directement lié à la réponse du détecteur vis-à-vis du composé *i* et dépend de la nature du gaz vecteur, du composé lui-même et du volume de la boucle d'échantillonnage. Un étalonnage de la réponse du TCD a été effectué à l'aide de mélange He-gaz *i* de compositions connues (He remplacé par H<sub>2</sub> dans le cas du CH<sub>4</sub>). En traçant le pourcentage de gaz *i* dans le mélange en fonction de l'aire du pic chromatographique, on obtient une droite passant évidemment par 0 et dont la pente nous donne le facteur de réponse de ce gaz (**figures I.2a, c et d** relatives aux CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>). Cependant, la réponse



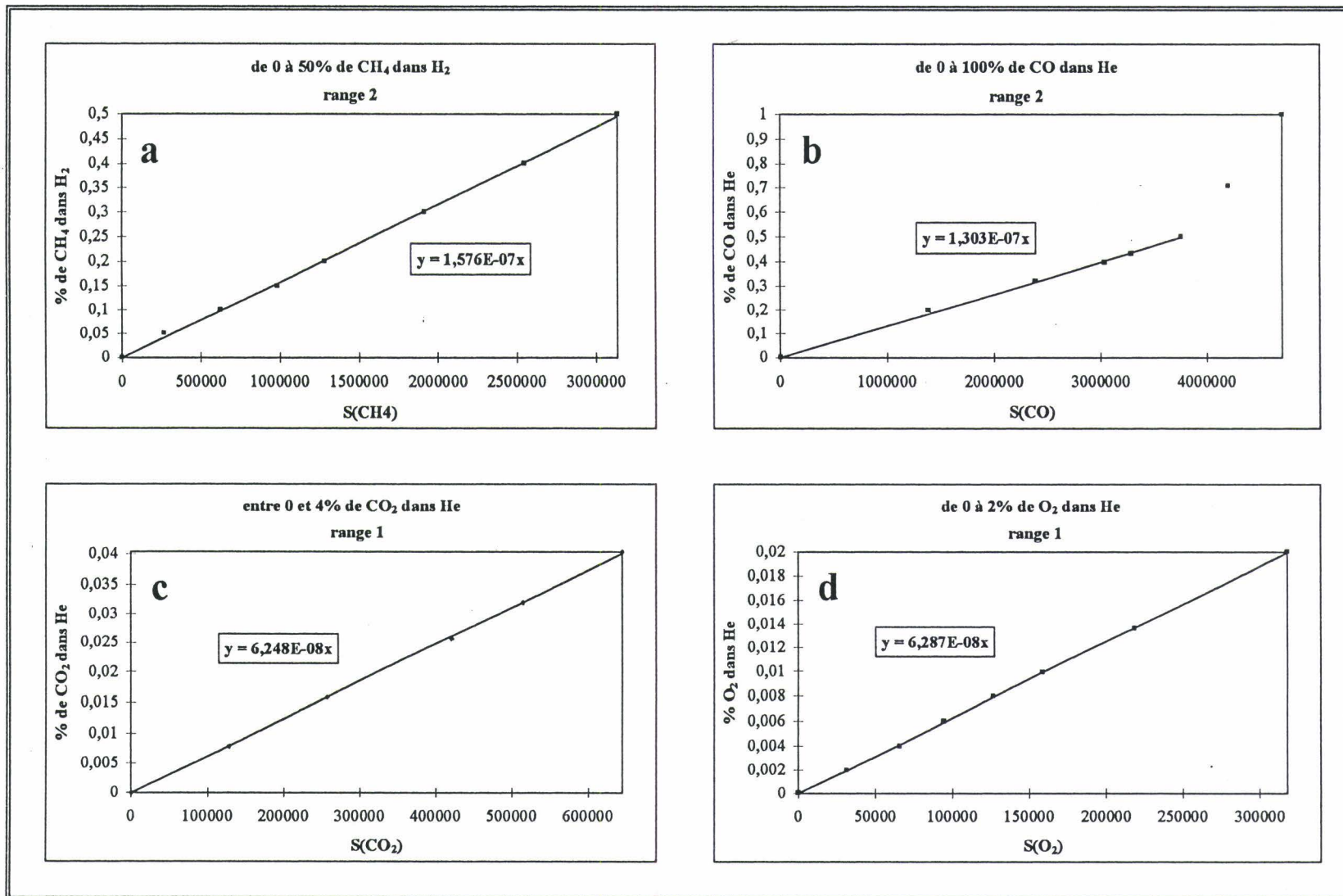


Figure I.2 :  
Etalonnage du détecteur

du TCD n'est pas forcément linéaire, c'est ce que nous avons pu observer avec CO (**figure I.2b**). En effet, si de 0 à 50% de CO dans He, on obtient effectivement une droite, ceci n'est plus vérifié pour des pourcentages plus importants.

Le **tableau I.1** reprend les facteurs de réponse des différents gaz utilisés en précisant le pourcentage maximal employé au cours de l'étalonnage. Les étalonnages réalisés avec de faibles pourcentages (CO<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>) ont été réalisés à range 2<sup>1</sup>. Pour obtenir le k<sub>i</sub> à range 2, il convient de diviser la valeur obtenue par 2.

Gaz i	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
domaine de %	0-50%	0-50%	0-4%	0-2%
k <sub>i</sub> .10 <sup>+8</sup> (range 1)	7,88	6,515	6,248	6,287
k <sub>i</sub> .10 <sup>+7</sup> (range 2)	1,576	1,303	1,250	1,257

**Tableau I.1 :**  
Facteurs de réponse des différents gaz utilisés

## I.2/ Montage n°2

Certains échantillons n'ont pas été synthétisés sur le dispositif décrit précédemment. Le montage utilisé présente quelques différences notables.

### I.2.1/ Réglage des débits

Les débits d'hydrogène et de méthane ne sont pas régulés par des débitmètres massiques mais par des vannes à aiguille BROOKS.

### I.2.2/ Analyses chromatographiques

L'appareil de chromatographie en phase gaz utilisé est un GC-9A SHIMADZU équipé de deux injecteurs, deux détecteurs à ionisation de flamme (FID) et un détecteur catharométrique (TCD).

Les conditions d'analyse sont les suivantes :

- colonnes (analyse et référence) remplies de tamis moléculaires "carbosphère",
- débit du gaz vecteur (Argon ou Hélium) dans les colonnes : 30 mL/min,
- température de l'injecteur : 100°C,
- température des colonnes : 90°C,
- température du détecteur : 120°C,
- courant des filaments fixé à 60 mA.

Les surfaces des pics chromatographiques obtenues par l'intégrateur SPECTRA PHYSICS 4270 permettent de suivre l'évolution de la composition des gaz émis en fonction du temps et de la température.

## II/ OBTENTION DU PRECURSEUR ORGANOMETALLIQUE

La préparation du complexe organométallique  $[\text{CpW}(\text{CO})_2]_2(\text{dmd})$  (**figure I.3**) est réalisée sous atmosphère d'argon sec et désoxygéné en utilisant les techniques standards de Schlenk.

Les solvants, fournis par la société SDS, sont séchés par distillation sur sodium-benzophénone, à l'exception de l'hexane qui est distillé sur hydrure de calcium avant utilisation. Les solvants utilisés sont les suivants :

- le toluène (pur pour synthèses, 99,3%),
- le tétrahydrofurane ou THF (pur pour synthèses, 99,5%),
- le pentane (pur pour synthèses, 99%),
- le diéthyle oxyde ou éther (pur pour synthèses, 99,5%),
- l'heptane (pur pour synthèses, 99%).

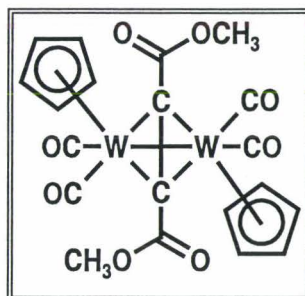
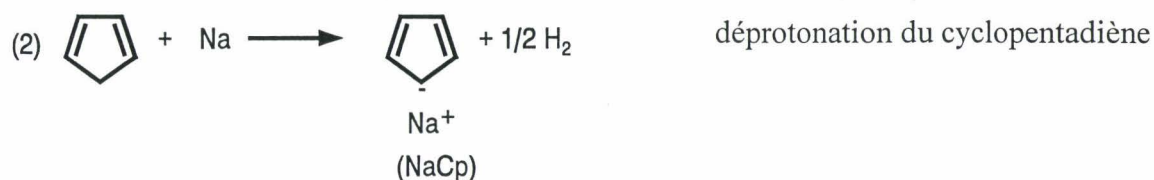


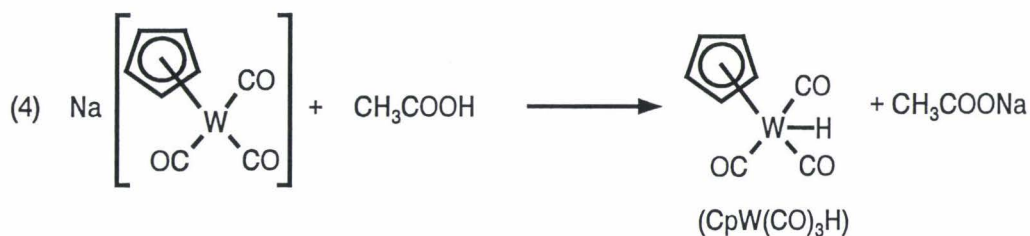
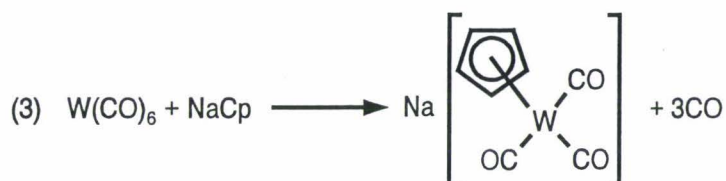
Figure I. 3 :  
Formule développée du complexe  $[\text{CpW}(\text{CO})_2]_2(\text{dmd})$

### II.1/ Préparation de l'hydrure de tungstène $\text{W}(\eta^5\text{-Cp})(\text{CO})_3$ [1]

Après avoir préparé la solution de NaCp selon :



on effectue la série de réactions suivantes :



### II.1.1/ Préparation de la solution de NaCp selon (1) et (2)

On chauffe à reflux le dicyclopentadiène ((C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, PROLABO) préalablement dégazé ; lorsque 10 mL de ce composé ont été dédimérisés, on les transfère sous courant d'argon dans un ballon contenant 2 g de billes de sodium. La distillation est effectuée sous une pression réduite d'argon.

Une fois le cyclopentadiène additionné au sodium, on soumet à agitation sous atmosphère d'argon jusqu'à ce que tout le sodium soit dissous. La réaction a lieu avec dégagement d'hydrogène. La solution devient légèrement rosée.

### II.1.2/ Préparation de Na[W(η<sup>5</sup>-Cp)(CO)<sub>3</sub>] selon la réaction (3)

Lorsque le dégagement d'hydrogène est terminé, on transfère la solution de NaC<sub>5</sub>H<sub>5</sub> sous argon dans un ballon contenant 22,66 g d'hexacarbonyle de tungstène (W(CO)<sub>6</sub>, ALDRICH, 99%). La solution, portée à reflux à 130°C pendant 12 heures, devient jaune.

### II.1.3/ Préparation de WH(η<sup>5</sup>-Cp)(CO)<sub>3</sub> selon la réaction (4)

Dans un tube de Schlenk, on introduit 30 mL de THF et 5 g d'acide acétique (CH<sub>3</sub>COOH, PROLABO, Normapur 100%). Après l'avoir dégazée, on transfère cette solution dans le ballon contenant Na[W(η<sup>5</sup>-Cp)(CO)<sub>3</sub>]. On laisse la réaction évoluer durant 30 minutes. Le solvant est alors évaporé et le résidu solide est transféré dans un sublimateur. L'hydruure se sublime vers 80°C sous vide sous forme de cristaux jaunes.



## **II.2/ Obtention du complexe organo-métallique [CpW(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (dmad) (I)**

Il est synthétisé selon la procédure établie par Laine et coll.[2].

A une solution de l'hydrure (300 mg,  $8,99 \cdot 10^{-4}$  mol) dans le THF anhydre (30 mL), on ajoute 860 mg ( $6,06 \cdot 10^{-3}$  mol) de diméthyl acétylène dicarboxylate ou dmad ( $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CCCO}_2\text{CH}_3$ , ALDRICH, 99%).

Cette solution est portée à reflux une nuit sous argon. La couleur passe de jaune pâle à rouge foncé. Le solvant est ensuite éliminé sous vide poussé, vide que l'on maintient pendant une nuit pour s'affranchir de l'excès de dmad. On obtient alors un matériau rouge et gommeux.

Le résidu est dissout dans un minimum de dichlorométhane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , PROLABO, Rectapur 99%) puis purifié par chromatographie sur une colonne de silica gel (60-100 mesh, ALDRICH). Une élution avec une solution de 10% d'éther dans l'hexane permet l'obtention, après évaporation des solvants, d'une poudre rouge-orange (50 mg), stable à l'air qui est finalement recristallisée pour fournir des cristaux purs de  $[\text{Cp W}(\text{CO})_2]_2$  dmad.

## CHAPITRE II

# TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES UTILISEES

### I/ ANALYSE ELEMENTAIRE

Celle-ci est réalisée au Service Central de Microanalyse du CNRS situé à Vernaison (69).

*Dosage de l'oxygène* : transformation quantitative de l'oxygène en monoxyde de carbone.

L'échantillon, introduit dans un creuset de graphite préalablement dégazé à haute température (>3000°C), est porté à fusion dans un four à extraction. La fusion libère du monoxyde de carbone formé par l'oxygène de l'échantillon et le carbone du creuset. Après filtration (sublimations graphitiques et poussières), la concentration en monoxyde de carbone est quantifiée par un détecteur infrarouge (ROSEMOUNT - NOA 2003).

Une précision de 2% relatif est obtenue dans le cas d'échantillons présentant :

- une homogénéité au niveau du milligramme,
- une stabilité physique et chimique dans le temps.

*Dosage du carbone* : transformation quantitative du carbone en dioxyde de carbone.

L'échantillon, placé dans un creuset de céramique est brûlé dans un four haute fréquence (four à induction) sous courant d'oxygène. Celui-ci est purifié sur des pièges à absorption (rétention d'eau sur du perchlorate de magnésium et du dioxyde de carbone sur de l'amiante sodée. Le carbone de l'échantillon est transformé en dioxyde de carbone, celui-ci traverse des pièges à poussières et à vapeur d'eau et est ensuite quantifié par passage dans des cellules infrarouge (ROSEMOUNT - CSA 2003).

Précision : voir oxygène.

*Dosage du tungstène*

Le tungstène est dosé par spectrométrie d'émission plasma ICP.

La source de rayonnement utilisée est un plasma d'argon induit par haute fréquence (dans la gamme de 27 à 60 MHz). La source transforme l'échantillon à analyser en vapeurs atomiques, et éventuellement ioniques, et excite les éléments qui le constituent. Les électrons de ceux-ci, portés à des niveaux d'énergie supérieurs au niveau fondamental, repassent spontanément à des niveaux inférieurs en émettant des radiations qui leur sont spécifiques (transitions radiatives) et permettent de faire des analyses qualitatives et quantitatives.

## II/ ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)

### II.1/ Fonctionnement à température ambiante

#### II.1.1/ Appareillage

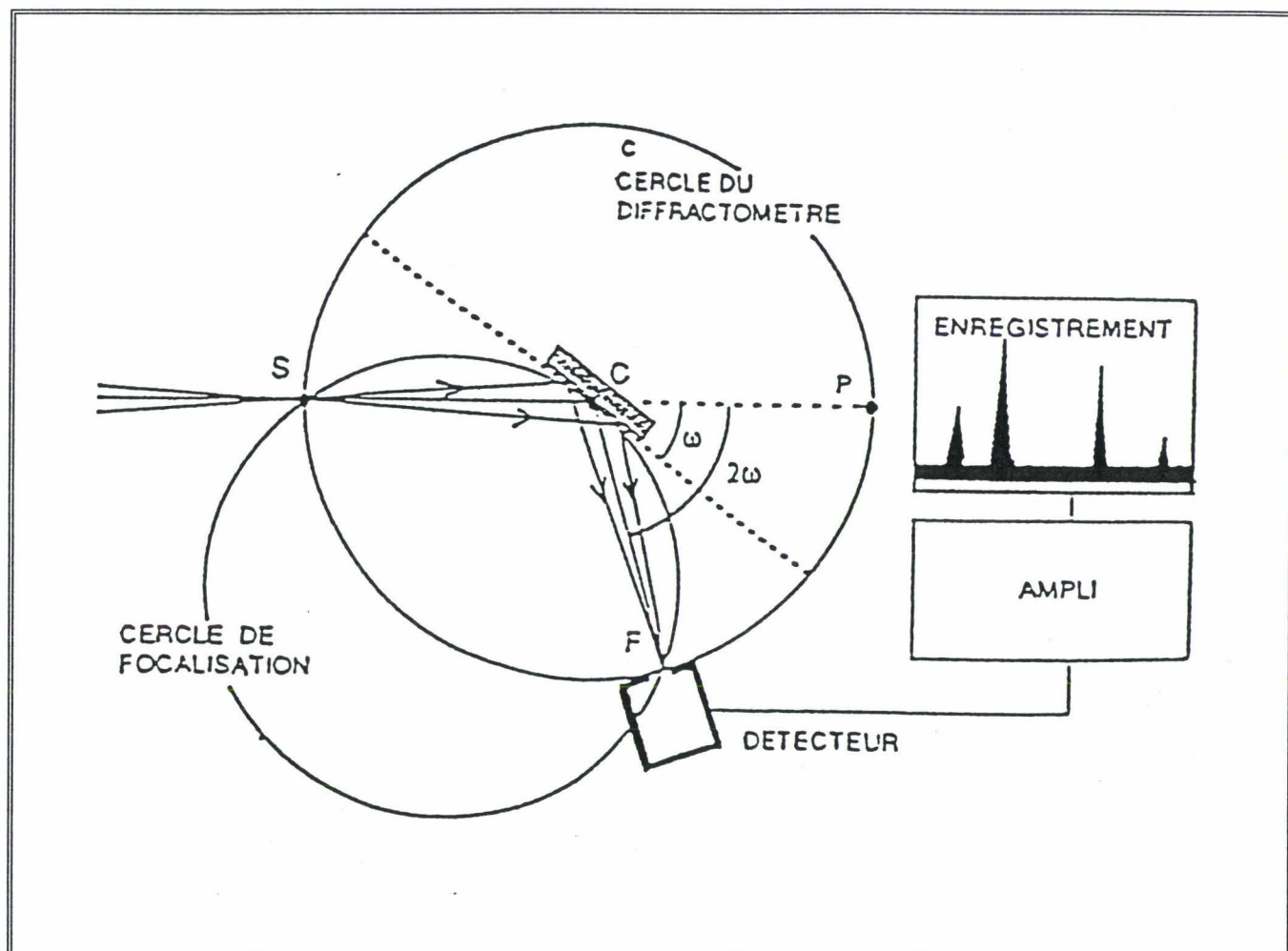


Figure I.4 :  
Schéma de fonctionnement du diffractomètre

Les diagrammes de diffraction X ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre de poudre automatique SIEMENS D5000. Le dispositif (**figure I.4**) est constitué :

- d'un tube à rayons X à anticathode de cuivre alimenté par un générateur dont la tension et l'intensité sont fixées à 40 kV et 20 mA respectivement. Le tube se trouve dans un porte-tube fixe.
- d'un goniomètre haute résolution, installé en position verticale. Il se compose d'un boîtier comportant la couronne porte-échantillon et la couronne porte-détecteur. Ces deux couronnes sont entraînées par un moteur pas à pas.
- d'un monochromateur arrière ou secondaire permettant de s'affranchir du rayonnement de fluorescence,

- d'un système de fentes ; elles sont de trois types : fentes de divergence, d'antidiffusion et de Soller (pour limiter la divergence verticale du faisceau).

- d'un porte-échantillon tournant à vitesse variable, celle-ci est fixée à 30 tour/min pendant les mesures. La rotation se fait autour de la perpendiculaire à l'axe du goniomètre, ce qui réduit les effets de taille de grains et d'orientation préférentielle des cristallites.

- d'un détecteur qui est un compteur à scintillations et qui permet de mesurer le rayonnement X.

Le tout se situe dans un boîtier de protection contre le rayonnement X.

L'échantillon subit une rotation à vitesse angulaire constante de sorte que l'angle d'incidence du faisceau primaire se modifie tandis que le détecteur tourne à vitesse angulaire double autour de l'échantillon (montage  $\theta/2\theta$ ). Ainsi, l'angle de diffraction ( $2\theta$ ) est toujours égal au double de l'angle d'incidence ( $\theta$ ).

Le foyer, l'échantillon et la fente du monochromateur sont sur le cercle de focalisation (géométrie Bragg-Brentano). En outre, le foyer et la fente du monochromateur sont sur le cercle de mesure.

Le diffractomètre est associé à un ordinateur. Le logiciel DIFFRAC-AT (SOCABIM) assure entre autre le pilotage de l'appareil, la mise en mémoire et la gestion de diagrammes, la détermination des centres de gravité des pics, leur largeur à mi-hauteur et leur surface, la soustraction du bruit de fond, le lissage du spectre, la suppression de la contribution  $K\alpha_2$ , la déconvolution de pics composites.

### II.1.2/ Mesure

L'échantillon et le détecteur avancent pas à pas (pas réglable suivant la précision désirée) ; à chaque pas, on compte pendant une durée constante (ce qui permet d'égaliser les erreurs statistiques). Les données brutes obtenues à l'issue d'une expérience de diffraction de poudre consistent en un diagramme en deux dimensions où apparaissent les intensités comptées par le détecteur (coups) en fonction des angles de diffraction ( $2\theta$ ).

Le diagramme de poudre constituant ainsi *l'empreinte digitale* de l'espèce cristalline, on peut l'utiliser pour son identification.

Les diagrammes de poudre de presque tous les composés connus à l'heure actuelle sont stockés dans la base de données PDF (Powder Diffraction File) établie par le "Joint Committee on Powder Diffraction Standards" et l'"International Centre for Diffraction Data" (JCPDS-ICDD), disponible sur CD-ROM.



Un diagramme de référence quelconque du fichier peut ainsi être superposé sur le diagramme expérimental. Le logiciel DIFFRAC-AT permet l'identification semi-automatique à l'aide de programmes de comparaison des pics expérimentaux et des équidistances caractéristiques des espèces en mémoire. Il recherche dans le fichier le meilleur accord avec le diagramme et affiche les phases les plus probables avec un facteur de confiance.

### II.1.3/ Détermination de la taille des particules

La taille des particules peut être déterminée à l'aide de l'équation de Scherrer :

$$d = k \lambda / \sqrt{L^2 - S^2 - S^2 \cos\theta (\pi/180)} \quad (I.2)$$

où k est une constante voisine de l'unité,  $\lambda$  la longueur d'onde correspondant à la transition  $K\alpha_1$  du cuivre, L et  $\theta$  les largeurs et angle de Bragg du pic le plus intense du composé (en degré) et S la largeur du pic de référence (en degré).

### II.2/ Fonctionnement en programmation de température

Lorsque le montage fonctionne en programmation de température, la plate-forme est constituée d'une chambre haute-température enfermant une plaque de platine (porte-échantillon) reliée directement à un thermocouple. Le détecteur change également, il est du type "PSD" (Position Sensitive Detector). Le programme de température (vitesse de chauffe, palier, prise de diagramme) est réalisé sur l'ordinateur pilotant le diffractomètre. Un système d'introduction de gaz, avec régulateur de débit, est monté en amont de l'appareil.

## III/ ANALYSES THERMIQUES

### III.1/ Analyse thermogravimétrique (ATG)

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

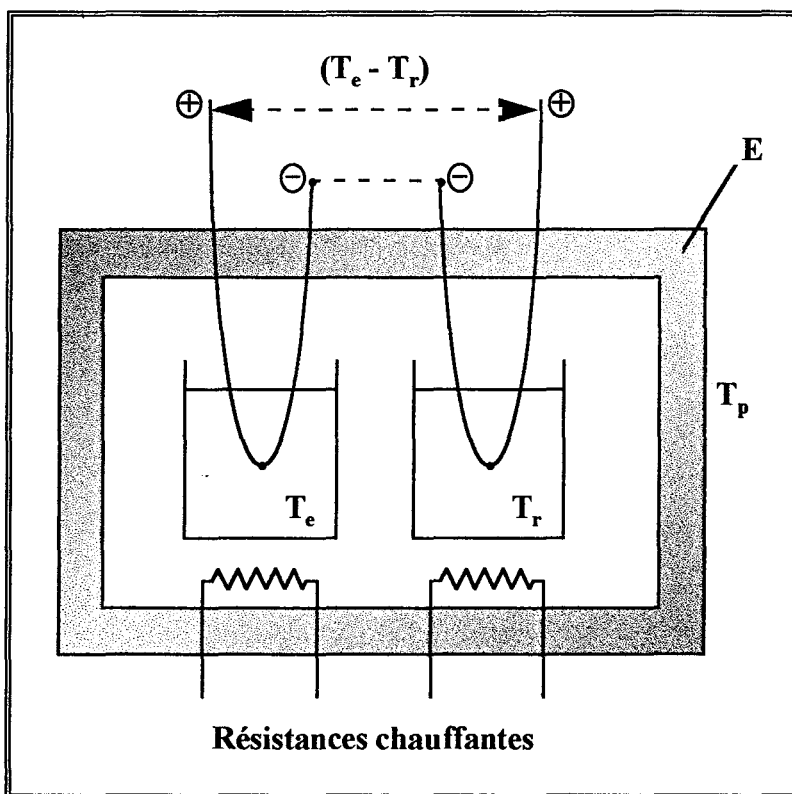
La balance électronique SARTORIUS est constituée de deux nacelles en quartz contenant l'une l'échantillon et l'autre une tare suspendues aux extrémités d'un fléau et plongeant chacune dans un tube en quartz. Le fléau est disposé sur un fil de torsion en kanthal et solidaire d'un solénoïde se déplaçant 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, ainsi, le fléau est toujours dans la même position et le courant compensateur sert à mesurer la variation de masse. Le

module de commande permet d'effectuer un enregistrement en continu des variations de masse.

Un régulateur relié aux deux fours placés autour des tubes en quartz permet une montée linéaire en température. L'acquisition et le traitement des données (pourcentage de la perte de masse de l'échantillon en fonction de la température ou du temps à température constante) sont réalisés à l'aide d'un ordinateur.

### III.2/ Analyse thermique différentielle (ATD)

La partie essentielle de l'appareil d'analyse thermique différentielle est la tête de mesure schématisée sur la **figure I.5**. Elle est constituée d'une enceinte E, dont la température  $T_p$  approximativement homogène est croissante ou décroissante selon le programme choisi. Elle contient un échantillon e, un corps de référence inerte r appelé témoin, ainsi que deux couples thermoélectriques placés respectivement dans l'échantillon et le témoin. La grandeur mesurée est donc  $T_e - T_r$ .



**Figure I.5 :**  
Schéma de principe de l'appareil de mesure ATG

Toute réaction exo- ou endothermique de l'échantillon, produite par une variation de température  $T_p$  généralement linéaire en fonction du temps  $t$ , se manifeste selon le cas, par l'une des représentations graphiques caractérisant l'évolution du système (**figure I.6**).

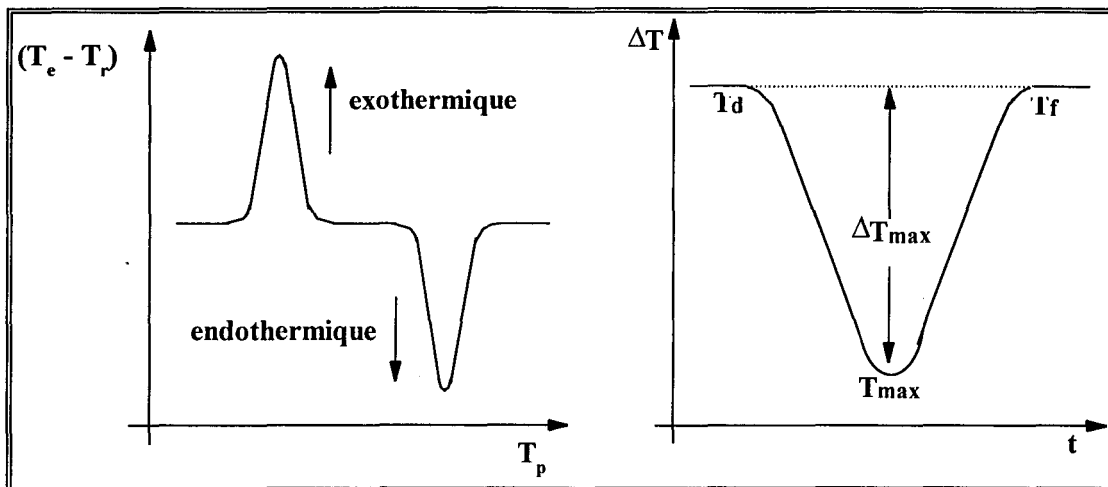


Figure I.6

Figure I.7

Le thermogramme d'une réaction ou d'une transition se présente généralement sous la forme illustrée par la **figure I.7**. La donnée expérimentale exploitée est différente suivant l'étude poursuivie :

- pour une mesure d'enthalpie, on prend en compte la surface comprise entre la portion de la courbe  $T_d T_{max} T_f$  et une ligne de base estimée ;
- pour une caractérisation chimique ou un dosage, on se contente généralement de l'abscisse  $T_{max}$  ou de la hauteur  $\Delta T_{max}$  du pic ;
- le caractère cinétique d'une réaction se déduit de la forme générale du thermogramme dans l'intervalle de température correspondant ;
- la température d'ébullition ou de fusion d'une substance dans laquelle se trouve placé le couple thermoélectrique est celle correspondant au début du pic.

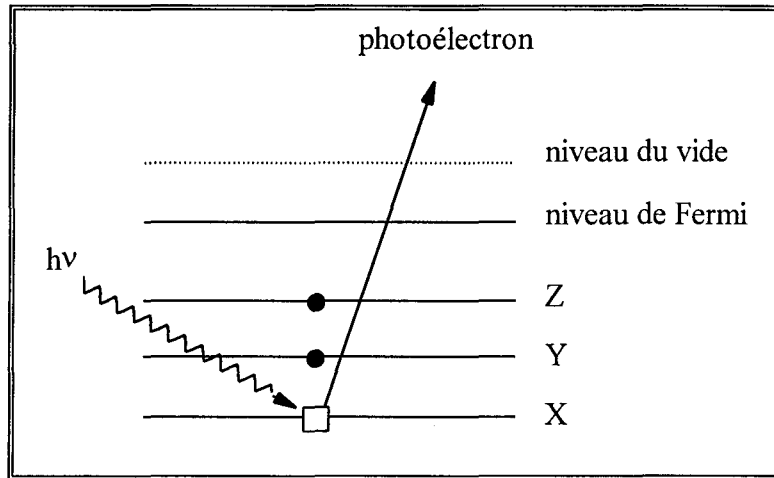
#### IV/ SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X (SPX)

Il s'agit d'une technique d'analyse de surface puisque la profondeur analysée ne dépasse pas 100 Å.

##### IV.1/ Aspect fondamental

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X consiste à exciter les atomes d'un matériau quelconque par un rayonnement électromagnétique et à mesurer le spectre en énergie des électrons émis par photoémission.

L'utilisation de photons d'énergie de l'ordre du kiloélectronvolt (domaine des rayons X) donne lieu à la spectroscopie dite XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), qui permet d'atteindre les niveaux de coeur atomiques et les niveaux de valence.



**Figure I.8 :**  
Diagramme du processus de photoémission

Le bilan énergétique de la photoémission d'un électron (**figure I.8**) s'écrit :

$$h\nu = E_l + E'c + E_r \quad (\text{I.3})$$

avec  $h\nu$  = énergie des photons X incidents,

$E_l$  = énergie de liaison de l'électron éjecté (c'est l'énergie nécessaire pour amener l'électron de son niveau initial au niveau du vide),

$E'c$  = énergie cinétique correspondante,

$E_r$  = énergie de recul négligeable pour un échantillon solide.

#### IV.2/ Principe de la mesure

La mesure de l'énergie cinétique de l'électron éjecté permet de déduire son énergie de liaison dans l'échantillon. L'échantillon solide se trouve en contact avec le spectromètre. Leurs niveaux de Fermi coïncident alors. En fait, l'énergie mesurée est  $E_c$  différente de  $E'c$  (**figure I.9**). On a la relation :

$$h\nu = E_l^{\text{vide}} + E'c = E_l^{\text{vide}} + E_c - \Psi_{\text{éch.}} + \Psi_{\text{spect.}} \quad (\text{I.4})$$

$\Psi_{\text{spect.}}$  (fonction d'extraction du spectromètre) est une constante de l'appareillage alors que  $\Psi_{\text{éch.}}$  (fonction d'extraction de l'échantillon) varie avec la nature de l'échantillon. C'est pourquoi on repère  $E_l$  par rapport au niveau de Fermi et on obtient :

$$h\nu = E_l_i^{\text{Fermi}} + E_{c_i} + \Psi_{\text{spec tr.}} \quad (\text{I.5})$$

En principe, on s'affranchit de  $\Psi_{\text{spectr.}}$  à l'aide de la position d'un niveau énergétique bien connu d'un élément r.

$$h\nu = E_l_r^{\text{Fermi}} + E_{c_r} + \Psi_{\text{spec tr.}} \quad (\text{I.6})$$

$$E_l_i^{\text{Fermi}} = E_l_r^{\text{Fermi}} + E_{c_r} - E_{c_i} \quad (\text{I.7})$$

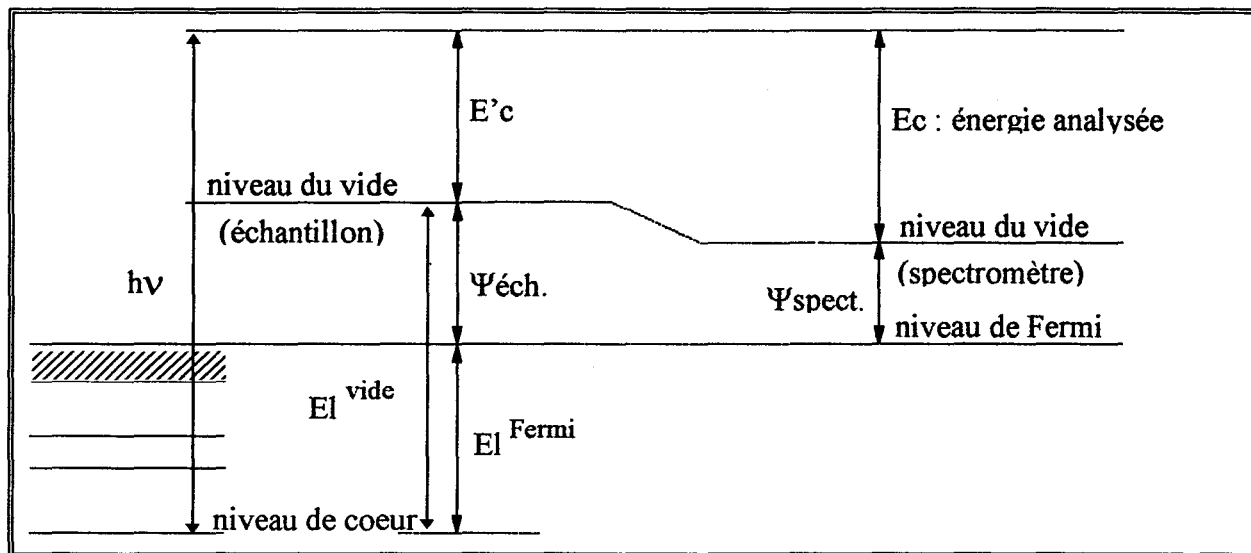


Figure I.9 : Schéma de principe de l'analyse SPX

### IV.3/ Appareillage

Le spectromètre utilisé pour l'analyse de surface des échantillons est le KRATOS AEI ES 200B. Les expériences de décapage ionique ont été réalisées sur le spectromètre LEYBOLD HEREAUS. Les principales caractéristiques des deux spectromètres sont regroupées dans le **tableau I.2.**

	KRATOS AEI ES 200B	LEYBOLD HEREAUS
Source	Aluminium K $\alpha$ (1486,6 eV) 12 kV, 25 mA	Aluminium K $\alpha$ (1486,6 eV) ou Magnésium K $\alpha$ (1253,6 eV) 13 kV, 20 mA
Analyseur	Hémisphérique Mode de fonctionnement : $\Delta E/E = \text{constante}$	Hémisphérique Modes de fonctionnement : $\Delta E/E = \text{constante}$ ou $\Delta E = \text{constante}$
Vide	3 pompes à diffusion d'huile ( $10^{-8}$ mbar)	2 pompes turbomoléculaires ( $10^{-10}$ mbar)

Tableau I.3 : Principales caractéristiques des 2 spectromètres

### IV.4/ Références énergétiques

Comme nous l'avons décrit précédemment, le calcul des énergies de liaison d'éléments présents dans l'échantillon passe par la connaissance de l'énergie de liaison d'un élément r. Ainsi pour les échantillons analysés dans le spectromètre KRATOS, c'est généralement l'énergie du pic 1s du carbone de contamination à 285 eV (dû essentiellement aux huiles de pompes) qui sert d'étalon interne.

### IV.5/ Préparation de l'échantillon

Après broyage de l'échantillon, la poudre obtenue est pressée sur un porte-échantillon recouvert d'un métal mou, l'indium, assurant un bon contact électrique et nécessitant peu de catalyseur.

### IV.6/ Analyse

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

#### IV.6.1/ Déplacement chimique

La position des signaux est caractéristique d'une configuration électronique donnée. Tout changement chimique donne lieu à un changement de cette configuration, ce qui entraîne une redistribution des électrons de valence [3]. Ce réarrangement 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'obtenir une information sur le degré d'oxydation et l'environnement chimique des éléments. On distinguera ainsi facilement le métal de son oxyde.

#### IV.6.2/ Intensité des raies

##### *IV.6.2.1/ Profondeur d'analyse*

L'intensité  $I(z)$  du flux d'électrons issus d'une profondeur  $z$  suit la loi décrivant l'atténuation exponentielle du flux d'électrons dans la matière (Lambert/Beer) (**figure I.10**) [4,5]:

$$I(z) = I_0 \exp\left(-\frac{z}{\lambda \cos\theta}\right) \quad \text{I.8}$$

avec  $I_0$  : intensité du faisceau avant atténuation

$\theta$  : angle d'éjection du photoélectron par rapport à la normale à la surface

$\lambda$  : libre parcours moyen des électrons considérés, correspondant à la distance moyenne parcourue par l'électron avant de subir un choc inélastique[6].

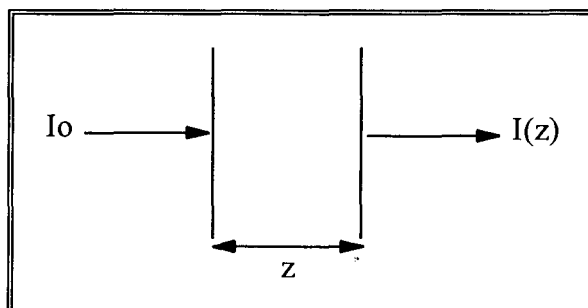


Figure I.10 :  
Atténuation du signal dans la matière

Un calcul simple d'intégration de l'intensité  $I(z)$  du faisceau émergent montre qu'environ 75% du signal total proviennent d'une épaisseur de matériau correspondant à  $\lambda$ , et que la quasi totalité du signal est issu d'une profondeur égale à environ  $3\lambda$  [4].

#### IV.6.2.2/ Aspects semi-quantitatifs

Il existe une relation entre le nombre de centres émetteurs d'électrons  $n$  et l'intensité du signal SPX  $dI$  correspondant. Dans le cas de photoélectrons provenant d'une couche d'épaisseur  $dz$  et de profondeur  $z$ , cette relation s'écrit :

$$dI = F.n.\sigma.\lambda.T \left( 1 - \exp\left(\frac{-z}{\lambda \sin\theta}\right) \right) \quad (I.9)$$

avec :  $F$  = flux de photons X incidents,

$\sigma$  = section de captures : concentration de centres émetteurs par unité de volume,

$\lambda$  = libre parcours moyen de l'électron dans le solide,

$T$  = facteur de transmission du spectromètre,

$\theta$  : angle d'émission des photoélectrons par rapport à la surface de l'échantillon.

Pour un matériau d'épaisseur infinie, l'expression devient :

$$I = F.\sigma.n.\lambda.T \quad (I.10)$$

Les valeurs des sections de capture dépendent de la raie excitatrice et du niveau électronique (tableau I.4), elles ont fait l'objet de calculs théoriques par Scofield [7] et de détermination expérimentales [8].

Elément	Section de capture
C1s	1
W4f <sub>5/2</sub>	4,32
W4f <sub>7/2</sub>	5,48
W5p <sub>3/2</sub>	0,811
O1s	2,93

**Tableau I.4 :**  
Valeurs des sections de capture selon Scofield [7]

Les libres parcours moyens ont fait l'objet de modélisation par Dench [6], Penn [9] et Ebel [10] qui à partir des résultats de Penn, établit l'expression empirique suivante :

$$\lambda = b.(Ec)^{0,77} \quad (I.11)$$

ou b est une constante qui dépend du matériau utilisé.

Afin de s'affranchir des paramètres expérimentaux, on effectue un rapport d'intensité entre le niveau i d'un élément A et le niveau j d'un élément B d'un même échantillon.

De plus, dans le cas du fonctionnement du spectromètre, on a T proportionnel à Ec en mode  $\Delta E/E = \text{constante}$ .

Ainsi, ce rapport permet d'obtenir le rapport des nombres atomiques en surface :

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{I_{A_i}}{I_{B_j}} \cdot \frac{\sigma_{B_j}}{\sigma_{A_i}} \cdot \frac{(Ec_{B_j})^{1,77}}{(Ec_{A_i})^{1,77}} \quad (I.12)$$

## V/ AIRE SPECIFIQUE

Plusieurs modèles permettent la détermination de la quantité d'un gaz inerte physisorbé en fonction de la pression relative (P/Po). Le plus connu est le modèle proposé par Brunauer, Emmet et Teller [11] (BET). Son application pour la détermination des surfaces spécifiques est recommandé par l'IUPAC [12]. Le modèle BET est basée sur trois principes :

- L'enthalpie d'adsorption des molécules autres que celle de la première couche est égale à l'enthalpie de liquéfaction.
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.
- Le nombre de couches adsorbées devient infini à la pression de vapeur saturante Po.

L'équation BET pour la détermination de la quantité de gaz adsorbé en fonction de la pression relative (P/Po) est la suivante :



$$n = \frac{n_0 C_{\text{BET}} (P / P_0)}{(1 - P / P_0) (1 - P / P_0 + C_{\text{BET}} P / P_0)} \quad (\text{I.13})$$

avec  $n$  : nombre de moles de gaz adsorbé,

$n_0$  : nombre de moles constituant une couche monomoléculaire du gaz (adsorbat) dans les conditions normales de température et de pression, rapporté à l'unité de masse du solide,

$C_{\text{BET}}$  : constante de BET, elle représente l'affinité entre la surface du solide et le gaz.

En pratique, l'équation BET est utilisée sous la forme suivante :

$$\frac{P}{n(P_0 - P)} = \frac{1}{n_0 C_{\text{BET}}} + \frac{(C_{\text{BET}} - 1)}{n_0 C_{\text{BET}}} \frac{P}{P_0} \quad (\text{I.14})$$

L'ordonnée à l'origine et la pente de la courbe  $P/n(P_0-P)$  en fonction de  $P/P_0$  permettent de déterminer d'une part la valeur de la constante  $C_{\text{BET}}$  et d'autre part le nombre de moles constituant la monocouche  $n_0$ , et donc le nombre de molécules de gaz adsorbé. La connaissance de la section de surface occupée par une molécule du gaz à l'état adsorbé permet de déterminer la surface recouverte par ce gaz. Cette dernière, rapportée à l'unité de masse du solide (adsorbant) est par définition l'aire ou la surface spécifique du solide.

Une approximation de l'équation BET consiste à obtenir la surface spécifique par la mesure d'un seul point à une pression relative  $P/P_0$  précise (méthode de BET à point unique). Elle suppose que la courbe  $P/V(P_0-P)$  passe par l'origine. On utilise en pratique la valeur  $P/P_0=0,3$ . Pour une valeur de  $C_{\text{BET}}$  égale à 100, on commet une erreur inférieure à 2% sur la mesure par rapport à la méthode multipoints.

Dans cette étude, nous avons utilisé cette méthode du point unique pour la détermination des aires spécifiques de nos échantillons. L'appareil utilisé est un QUANTASORB. L'échantillon disposé dans une cellule en U en verre est tout d'abord dégazé à 120°C pendant 30 minutes sous flux d'azote N45 (99,995% d'azote). Une fois refroidi, le catalyseur est balayé par un mélange gazeux composé de 30% de gaz adsorbat (azote) dans un gaz porteur inerte qui ne s'adsorbe pas (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 (77K). 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 obtenus est proportionnelle à la quantité d'azote retenue à la surface puis désorbée lors de la remontée en température de l'échantillon.

La mesure de la quantité de gaz physisorbé à la surface du catalyseur permet de calculer son

aire spécifique (en  $\text{m}^2/\text{g}$ ). Ainsi dans le cas de la physisorption de l'azote à température de l'azote liquide, la surface occupée par une molécule de gaz étant connue ( $16,2 \text{ \AA}^2$ ), le nombre de molécules adsorbées peut être évalué pour déterminer l'aire spécifique totale du catalyseur.

## VI/ AIRE ACTIVE ET DISPERSION

### VI.1/ Chimisorption de CO et H<sub>2</sub>

La dispersion du platine supporté sur noir de carbone ou sur carbure de tungstène a été déterminée par chimisorption de monoxyde de carbone et d'hydrogène.

L'aire active des carbures de tungstène est évaluée par chimisorption de monoxyde de carbone.

#### V.1.1/ Appareillage

Les mesures de chimisorption sont effectuées dans un montage volumétrique (voir **figure I.11**). Ce montage est équipé d'un four piloté par un programmeur de température, d'une jauge de mesure de pression de type Bourdon (Texas Instruments) dont la précision est de  $10^{-2}$  Torr et d'un groupe de pompage (pompe à palettes - pompe turbomoléculaire) qui permet d'établir un vide de l'ordre de  $10^{-6}$  Torr en régime dynamique.

Le monoxyde de carbone et l'hélium stockés dans les ballons en verre sont respectivement de qualité N34 et N55. Il sont purifiés lors du remplissage des ballons par passage dans un piège éthanol-azote liquide pour CO et azote liquide pour He. En ce qui concerne l'hydrogène utilisé pour activer le catalyseur in-situ, il est de qualité U et est purifié au cours de ce prétraitement par passage dans un piège à azote liquide.

Le réacteur est une cellule en quartz ou en pyrex dans laquelle on place l'échantillon entre deux couches de laine de silice.

#### IV.1.2/ Déroulement d'une mesure

Avant toute chimisorption, il est nécessaire de traiter les solides sous un flux d'hydrogène à haute température pour éliminer l'oxygène de passivation ainsi que le carbone de contamination quand il s'agit de carbures de tungstène. Il convient ensuite d'éliminer l'hydrogène résiduel par un dégazage. Nous avons choisi de traiter les échantillons de façon systématique.

##### 1/ Carbures de tungstène

- réduction sous H<sub>2</sub> à 800°C pendant une heure,

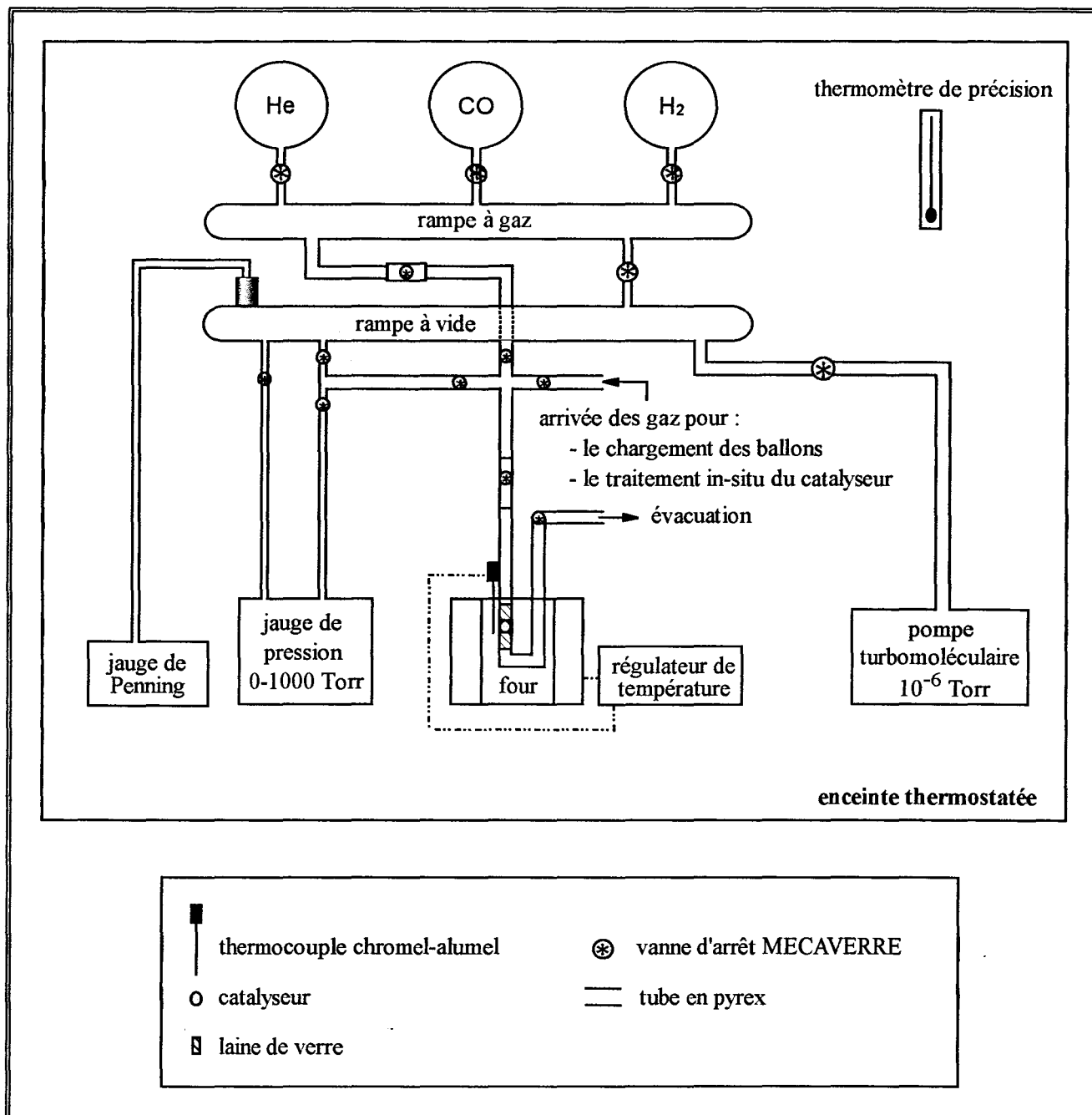


Figure I. 11:  
Schéma du montage volumétrique d'adsorption des gaz

- dégazage à 500°C pendant cinq heures ( $10^{-4}$  à  $10^{-5}$  Torr),
- refroidissement jusqu'à la température ambiante,
- chimisorption de CO.

## 2/ Composés contenant du platine

- réduction sous H<sub>2</sub> à 400°C pendant une nuit,
- dégazage à 500°C pendant cinq heures,
- refroidissement à température ambiante,
- chimisorption d'H<sub>2</sub>,

- dégazage à 500°C pendant une nuit,
- refroidissement jusqu'à la température ambiante,
- chimisorption de CO.

Le premier point de l'isotherme (voir **figure I.12**) est déterminé comme suit :

- remplissage du volume étalon ( $V_E$ ) par le gaz à la pression  $P_1$  et à la température  $T_1$ ,
- détente sur le volume  $V_E + V_R$  (volume réacteur) : mise en contact du gaz avec le catalyseur, puis lecture de la pression  $P_2$  à l'équilibre et de la température  $T_2$ .

Le nombre de moles de gaz chimisorbé par gramme de catalyseur à la pression d'équilibre  $P_2$  est donné par la relation :

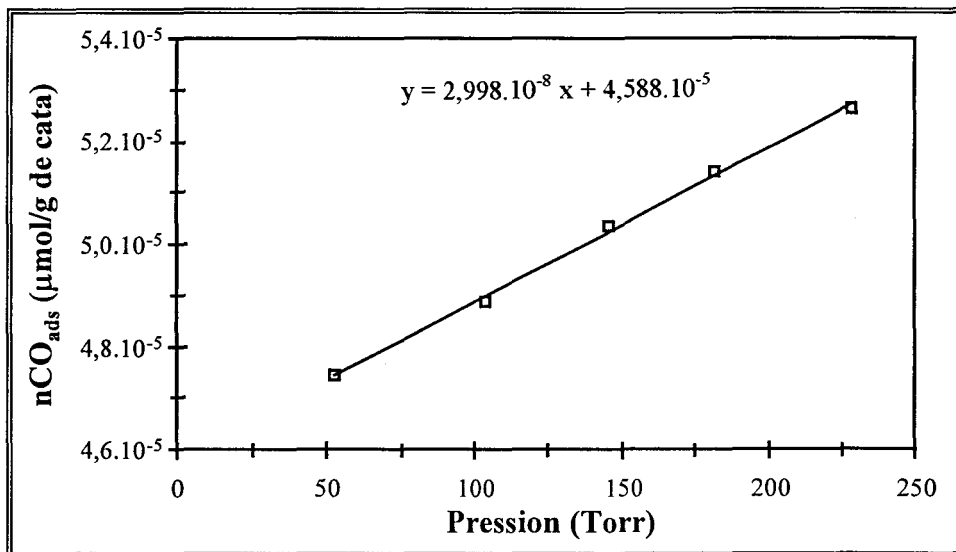
$$n_{\text{gaz}} = \frac{1}{mR} \left( \frac{P_1 V_E}{T_1} - \frac{P_2 (V_E + V_R)}{T_2} \right) \quad (\text{I.15})$$

où  $m$  désigne la masse du catalyseur et  $R$  la constante des gaz parfaits. Les températures  $T_1$  et  $T_2$  sont en Kelvin.

On traite de façon similaire les points successifs ce qui nous permet de déterminer l'isotherme d'adsorption de CO (ou  $H_2$ ) pour des pressions d'équilibre comprises entre 50 et 250 Torr. On obtient généralement dans cette zone de pression d'équilibre une isotherme  $n_{\text{ads}} = f(P_{\text{gaz}})$  ( $n_{\text{ads}}$  correspondant au nombre de moles de gaz chimisorbé,  $P_{\text{gaz}}$  à la pression à l'équilibre) approximativement linéaire.

L'extrapolation à pression nulle représente la quantité de CO ou de  $H_2$  chimisorbé à saturation.

La **figure I.12** donne un exemple d'adsorption de CO sur le catalyseur carbure de tungstène WCCO1 ; la quantité adsorbée à pression nulle est de 46  $\mu\text{mole/g}$ .



**Figure I.12 :**  
Isotherme d'adsorption de CO sur le catalyseur WCCO1

## IV.2/ Détermination de la dispersion du platine

En ce qui concerne la chimisorption d'hydrogène, la dispersion du platine est calculée en admettant qu'une atome d'hydrogène se chimisorbe sur un atome de platine de surface.

Entre le CO et le platine, deux modes de liaison sont possibles. En effet, Eischens et Pliskin [13] ont montré, par infra-rouge, qu'une molécule de CO peut être liée à un seul atome de Pt (forme linéaire) ou à deux atomes adjacents de ce métal (forme ponté). D'autres études [14, 15] ont montré que la forme linéaire  $Pt = C = O$  est la plus probable.

D'après des études comparatives entre la chimisorption de l'hydrogène et celle du CO [16], il semblerait, en effet, que pour des catalyseurs au platine très bien dispersé sur support, le CO s'adsorbe presque uniquement sous la forme linéaire.

### Calcul de la dispersion :

$$D = \frac{AU}{v\omega} \times 100\% \quad (I.16)$$

avec A : masse atomique du platine (195,08 g/mole),

U : nombre de moles de gaz adsorbé par gramme de catalyseur,

v : stoechiométrie de la réaction ( $H_2$ , dissociation  $\rightarrow 1/2$ ,  $CO \rightarrow 1$ )

$\omega$  : pourcentage en poids de platine.

## V.3/ Calcul de l'aire active

Concernant la stoechiométrie d'adsorption sur WC, BALLOY [17] dans sa thèse, a suggéré en comparant les capacités de chimisorption de CO à température ambiante et de  $H_2$  à 400°C sur des carbures mixtes de Mo et de W de différentes compositions que CO s'adsorberait en moyenne sur 1 atome de W en surface sur WC (2 atomes de MO sur  $Mo_2C$ ). Les surfaces actives des solides ont été calculés en adoptant cette stoechiométrie et en admettant une densité atomique superficielle de l'ordre de  $10^{19}$  atomes/m<sup>2</sup>

### Calcul de l'aire active :

$$\text{aire active} = \frac{n_{CO}N}{10^{19}} \quad (I.17)$$

avec  $n_{CO}$  : nombre de moles de CO adsorbé

N : nombre d'Avogadro

## CHAPITRE III

### ELECTROOXYDATION DE L'HYDROGENE

La méthode expérimentale choisie pour caractériser l'activité électrochimique des catalyseurs est la voltammétrie cyclique à variation linéaire de potentiel.

La cellule électrochimique utilisée est en Pyrex, d'une capacité de 50 cm<sup>3</sup> environ et compte une double paroi pour la circulation d'un fluide thermostaté permettant de travailler à température constante (25°C). Le couvercle comporte cinq tubulures :

- au centre, le passage de l'électrode de travail à la surface de laquelle les réactions se produisent ;
- un tube assurant la liaison avec l'électrode de référence, celle-ci permet de contrôler le potentiel, c'est soit une électrode au sulfate mercurieux (ESM) Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dont le potentiel a une valeur de 650 mV/ERH en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5M), soit une électrode réversible à hydrogène (ERH) ;
- le passage du fil de connexion de la contre-électrode qui permet le passage du courant dans le circuit extérieur ;
- l'arrivée des gaz ;
- l'évacuation des gaz.

#### I/ TEST ELECTROCATALYTIQUE "CLASSIQUE"

Un test se déroule de la façon suivante :

1/ On enregistre les intensités de courant correspondant au milieu électrolyte support seul (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M). Ceci est réalisé par la prise d'un voltamogramme sous courant d'azote de qualité U, la vitesse de variation du potentiel a été choisie très faible (0,2 ou 1 mV.s<sup>-1</sup>) afin de s'approcher des conditions correspondant à l'état stationnaire.

2/ La solution électrolytique est ensuite saturée en hydrogène par barbotage sous pression atmosphérique et à température ambiante et la courbe intensité-potentiel est enregistrée à la même vitesse de variation de potentiel que sous azote.

La différence entre les intensités de courant obtenues en présence d'hydrogène et les intensités de courant obtenues en milieu électrolyte support seul correspond à l'activité intrinsèque du catalyseur vis-à-vis de l'oxydation de l'hydrogène.

L'ensemble des catalyseurs étudiés se divise en trois séries qui diffèrent par la masse de catalyseur utilisée, la surface géométrique de l'électrode et l'activation réalisée avant le test électrocatalytique.

### **I.1/ Première série de tests (électrode stationnaire)**

#### **I.1.1/ Préparation de l'électrode**

Un échantillon de 10 mg du catalyseur est dispersé dans une goutte de colle (métacrylate) en solution puis déposé sur un disque de carbone vitreux de 1 cm de diamètre (soit de 0,785 cm<sup>2</sup> de surface géométrique). L'électrode ainsi préparée est séchée à l'étuve à 70°C pendant 24 heures.

#### **I.1.2/ Activation de l'électrode**

L'électrode est ensuite activée en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M. On la porte à cet effet successivement et pendant 15 minutes aux potentiels de -700 et -450 mV par rapport à ESM (soit entre 0 et +250 mV par rapport à ERH), 4 fois. L'activation dure ainsi deux heures.

#### **I.1.3/ Test électrocatalytique**

La vitesse de variation du potentiel est de 0,2 mV.s<sup>-1</sup>. Les courbes sont enregistrées entre 0 et 0,4 V/ERH.

### **I.2/ Deuxième série de tests (électrode stationnaire)**

#### **I.2.1/ Préparation de l'électrode**

L'électrode est confectionnée avec une masse très faible d'échantillon (0,5 mg) qui est collée sur une plaque de carbone de 1 cm<sup>2</sup> de surface géométrique. Cette électrode est séchée à l'étuve à 120°C pendant deux heures.

#### **I.2.2/ Activation de l'électrode**

Idem à I.1.2/.

#### **I.2.3/ Test électrocatalytique**

Idem à I.1.3/.

### **I.3/ Troisième série de tests (électrode tournante à disque)**

#### **I.3.1/ Préparation de l'électrode**

L'extrémité de l'électrode (que l'on fasse tourner l'électrode ou qu'elle soit stationnaire) est un disque de carbone de 3 mm de diamètre soit de  $0,0707 \text{ cm}^2$  de surface géométrique. Le catalyseur est mis en suspension dans un mélange de Nafion<sup>®</sup> et d'éthanol dans des proportions précises -exemple : 50 mg de solide + 50 mg de Nafion<sup>®</sup> (soit 1,25 mL de solution de Nafion de concentration 5% et de densité 0,8) + 2 mL d'éthanol. La suspension est homogénéisée grâce aux ultrasons. On dépose ensuite la quantité nécessaire pour avoir une concentration proche de 1 mg d'échantillon par  $\text{cm}^2$  d'électrode (soit 4  $\mu\text{L}$  dans l'exemple). On évapore l'éthanol et consolide le Nafion<sup>®</sup> en séchant immédiatement après avoir déposé la suspension à l'étuve à  $120^\circ\text{C}$  pendant au moins deux heures (ou  $150^\circ\text{C}$  pendant une heure).

#### **I.3.2/ Test électrocatalytique**

##### *I.3.2.1/ Courant d'oxydation dépendant de la vitesse de rotation de l'électrode*

Les premiers essais ont été réalisés dans les conditions opératoires suivantes. La solution électrolytique est  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M. Le potentiel d'électrode varie entre -700 et -200 mV/ESM (soit 0 à 500 mV/ERH) à une vitesse de 1 mV/s. La température est fixée à  $20^\circ\text{C}$ . L'électrode est activée à -700 mV/ESM pendant une heure, puis un premier voltamogramme est enregistré sous courant d'azote. Les voltamogrammes suivants sont obtenus sous courant d'hydrogène à saturation de la solution. Les courants dus au support sont déduits des courants d'oxydation pour avoir le courant d'oxydation net de l'hydrogène. Les vitesses de rotation de l'électrode sont comprises entre 0 et 2500 tours par minute.

Par la suite, les tests ont été réalisés en milieu support  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M à  $25^\circ\text{C}$ . Le potentiel d'électrode (mesuré directement par rapport à ERH) varie entre 0 et 100 mV pour les échantillons contenant du platine, et entre 0 et 300 mV pour les autres échantillons. Les vitesses de rotation de l'électrode sont comprises entre 0 et 3200 tours par minute.

##### *I.3.2.2/ Courant d'oxydation indépendant de la vitesse de rotation de l'électrode*

Dans les cas où le courant d'oxydation ne dépendait pas de la vitesse de rotation de l'électrode, les voltamogrammes ont été enregistrés entre 0 et 400 mV/ERH.



## II/ TESTS ELECTROCATALYTIQUE EN BOITE A GANTS

Certaines expériences ont été menées en boîte à gants. Elles concernent les essais d'activation chimique de carbures de tungstène massiques par l'ammoniaque avant test et de protection d'un WC massique par l'eau. Les tests électrocatalytiques ont été réalisés dans les mêmes conditions que ceux de la troisième série.

### II.1/ Expériences avec l'ammoniaque

Certains des échantillons carbures de tungstène activés préalablement sous ammoniaque (pour dissoudre la couche de  $WO_3$  de passivation) ont été soumis au test d'électrooxydation de l'hydrogène.

On introduit dans un ballon une masse d'environ 200 mg d'échantillon ainsi que 100 mL d'ammoniaque à 25%. Le mélange est porté à ébullition pendant deux heures sous agitation constante. De retour à température ambiante et après décantation, le solide est séparé de la solution incolore par filtration et rincé avec de l'eau dégazée. L'échantillon est ensuite séché sous vide primaire et une fraction de l'échantillon est introduite dans une ampoule. Le transfert du ballon vers l'ampoule est réalisé sous atmosphère d'argon grâce à un sac à gants. Le solide, stocké sous atmosphère d'argon, est envoyé à Poitiers.

L'ampoule scellée est introduite dans une boîte à gants. On récupère alors environ 10 mg de carbure que l'on introduit dans la solution nafion/éthanol préparée initialement dans les quantités prescrites pour 10 mg de carbure. On prépare deux électrodes en déposant 4  $\mu$ L de la suspension sur les embouts en carbone ( $\phi = 3$  mm). On sèche les électrodes pendant une heure. On procède alors au test d'électrooxydation de l'hydrogène.

### II. 2/ Echantillon protégé par l'eau

On procède à une synthèse de carbure classique ; de retour à température ambiante après nettoyage sous hydrogène pendant cinq heures à 800°C, le réacteur en U est isolé puis transféré en boîte à gants. Le carbure de tungstène est noyé dans l'eau dégazée a été envoyé sous ampoule scellée depuis Lille jusqu'à Poitiers. L'échantillon est alors remis à l'air puis introduit en boîte à gants. Après séchage, on récupère une dizaine de mg de solide que l'on introduit dans la solution de nafion/éthanol. L'électrode est préparée en déposant 4  $\mu$ L de la suspension sur l'embout de carbone ( $\phi = 3$  mm). L'électrode est alors séchée pendant une heure. On procède alors au test électrocatalytique.

Pour toutes les manipulations réalisées en boîte à gants, la masse de catalyseur déposée sur l'électrode n'est pas connue avec précision, dans ces conditions, les résultats sont plutôt qualitatifs.

## Références bibliographiques

- [1] T. S. Piper et G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **3**, (1956), 104.
- [2] R. M. Laine et P. C. Ford, *J. Org. Chem.* **124**, (1977), 29.
- [3] T. A. Carlson, "Photoelectron and Auger spectroscopy", Plenum Press, New York 1975, p. 167.
- [4] J. C. Vedrine et Y. Jugnet, "Les techniques d'études des catalyseurs", édité par B. I. Vedrine, Technip., (1988), p. 365.
- [5] M. P. Seah et D. Briggs, dans "Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray photoelectron Spectroscopy", edited by D. Briggs et M. P. Seah, (1983), 1.
- [6] M. P. Seah et W. A. Dench, *Surf. and Interf. Anal.* **1**, (1979), 2.
- [7] J. H. Scofield, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **8**, (1976), 129.
- [8] F. P. J. M. Kerckhof et J. A. Moulin, *J. Phys. Chem.* **83**, (1979), 12
- [9] D. R. Penn, *J. Electron spectrosc. Relat. Phenom.* **9**, (1976), 29.
- [10] M. Ebel, *Surf. Interf. Anal.* **2**, (1980), 173.
- [11] S. Brunauer, P. H. Emmet et E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.* **60**, (1938), 309.
- [12] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol et T. Siemieniewska, *Pure et Appl. Chem.* **57**, (1985), 603.
- [13] R. P. Eischens et W. A. Pliskin, *Adv. in Catal.* **10**, (1956), 18.
- [14] K. C. Lin, J. D. Witt et R. M. Hammaker, *J. Chem. Phys.* **55**, (1971), 1148.
- [15] P. A. Compagnon, C. Hoang-Van et S. J. Teichner, *Bull. Soc. Chim.*, (1974), 2311.
- [16] P. A. Compagnon, C. Hoang-Van et S. J. Teichner, *Bull. Soc. Chim.*, (1974), 2311.
- [17] D. Balloy, Thèse de Doctorat, Université de Lille (1986).
- [18] S. J. Gregg et K. S. W. Sing, "Adsorption surface area and porosity", Academic Press., New York, 1967, p. 310.
- [19] B. C. Lippens et J. H. De Boer, *J. Catal.* **3**, (1964), 32.
- [20] B. C. Lippens et J. H. De Boer, *J. Catal.* **4**, (1965), 319.



**DEUXIEME PARTIE**  
**MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE**

# CHAPITRE I

## LES CARBURES DE TUNGSTÈNE, ELECTROCATALYSEURS DE LA REACTION D'OXYDATION DE L'HYDROGENE

En 1968, H. Böhm et F. Pohl font le point sur les piles à combustibles [1]. S'il apparaît que la technologie des piles alcalines est bien au point, leur domaine d'utilisation est à ce jour restreint à des applications particulières telles la production de courant dans les engins spatiaux. Plusieurs problèmes émergent en ce qui concerne un développement généralisé vers de nombreuses applications terrestres. Le plus important concerne le choix du combustible. Aux températures d'utilisation de ces piles les combustibles fossiles ne sont pas très réactifs. Si l'hydrogène, à partir de critères thermodynamiques et cinétiques, apparaît être le meilleur combustible il est par contre d'un point de vue économique onéreux et d'un point de vue technologique difficile à stocker. L'origine du coût tient au fait que le gaz doit être purifié de son CO<sub>2</sub> afin de ne pas inhiber l'électrolyte en produisant des carbonates alcalins et de son CO qui bloque les sites actifs. Une alternative séduisante serait de travailler avec de l'hydrogène issu de réaction de réformage du méthane, voire de l'action des alcools avec de la vapeur d'eau. Le gaz réformé contenant du dioxyde de carbone comme impureté, il est de ce fait impératif de travailler en électrolyte acide afin d'éviter la formation de carbonates. A ce niveau se pose le problème du catalyseur, en effet seuls les métaux de la mine du platine catalysent la réaction anodique :



où H<sup>+</sup> représente l'ion hydrogène dans l'électrolyte, les autres métaux de transition n'étant pas résistants en milieu acide. Afin de développer un catalyseur peu onéreux il est possible de mettre à profit le fait que les métaux de transition en se combinant avec un atome non métallique génèrent des composés plus stables que les métaux parents en milieu acide. Au contraire des oxydes des métaux de transition qui sont de mauvais conducteurs électriques, les carbures, borures, nitrures et siliciures correspondants ont été systématiquement étudiés pour leur application en tant que matériau d'électrode. Parmi ces différentes alternatives le carbure de tungstène WC est le plus actif pour la conversion de l'hydrogène en milieu acide. De plus l'activité de WC n'est pas affectée par des poisons présents dans le combustible tels le monoxyde de carbone à quelque niveau que ce soit ou quelques ppm en volume de sulfure de dihydrogène. Un tel comportement conditionne une durée de vie élevée de la pile. Les auteurs estiment que pour pouvoir espérer utiliser WC en vue d'une application industrielle en pile à combustibles, il est nécessaire d'avoir une densité de courant de 100 mA/cm<sup>2</sup> d'électrode et une puissance de 50 à 100 mW/cm<sup>2</sup> d'électrode. Pour arriver à de telles performances les auteurs estiment que l'activité du carbure de tungstène doit être augmentée d'un facteur 2 à 3.

Au début des années 70 plusieurs laboratoires se sont engagés dans le développement d'un carbure de tungstène pouvant présenter de telles caractéristiques [2-4]. Comme énoncé par Binder [2], l'activité électrocatalytique de WC dépend grandement de la méthode de préparation adoptée. Ainsi des catalyseurs présentant des activités très différentes peuvent être obtenus suivant la réaction par laquelle le carbure est produit (carburation du W métal ou de l'oxyde de tungstène avec des gaz comme CO et CH<sub>4</sub> ou avec du carbone solide). Mis à part les réactifs de départ utilisés, la température de réaction et la composition de l'atmosphère réactionnelle jouent tout particulièrement un rôle prépondérant.

Böhm et coll. [5] obtiennent un carbure de tungstène présentant une activité importante par carburation sous CO à basse température (700-800°C) de petites particules de W métal ou sous forme oxyde. Ce catalyseur se caractérise par une quantité de carbone inférieure à celle obtenue pour un carbure stoechiométrique. Ils présentent en 1972 une pile à combustibles hydrogène-oxygène à anode de WC de surface de 5 cm<sup>2</sup> produisant 60 mW/cm<sup>2</sup> d'électrode à 60°C (**figure II.1**). Le matériau de la cathode est du charbon actif activé avec de l'ammoniac à 900-1000°C afin d'augmenter son aire BET de 20% [5].

Partant du fait que l'activité du catalyseur augmente lorsque sa structure et sa stoechiométrie dévient de celles de composés parfaitement ordonnés, l'équipe de Zabransky obtient l'activité la plus forte pour WC en partant de la modification blanche de l'acide tungstique WO<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O mélangée à 4,2% de NH<sub>4</sub>Cl. En effet celle-ci permet d'obtenir des cristallites de WO<sub>3</sub> à structure irrégulière. La réduction du mélange initial s'effectue sous flux d'hydrogène à 700°C pendant 3 heures (12L/h). La carburation se réalise sous CO à 900°C pendant 3,5h (9L/h) [6]. L'auteur attribue l'augmentation de l'activité par rapport au carbure synthétisé à partir de WO<sub>3</sub> à la fois au fait que l'oxyde hydraté permet d'obtenir un WC présentant un réseau déficient en carbone carbure (analyse élémentaire : %C : 4,56 à comparer à 6,2 pour un carbure stoechiométrique) en accord avec les résultats de l'équipe de Böhm [5] et au fait que l'addition de chlorure d'ammonium conduit à une augmentation de la surface et d'une diminution concomitante du carbone libre. A partir de ces résultats les auteurs suggèrent que la diminution de la quantité de carbone (comparée à celle de la stoechiométrie 1/1 soit WC) puisse être utilisée comme un indicateur de l'activité catalytique du fait que uniquement WC est observé par analyse DRX.

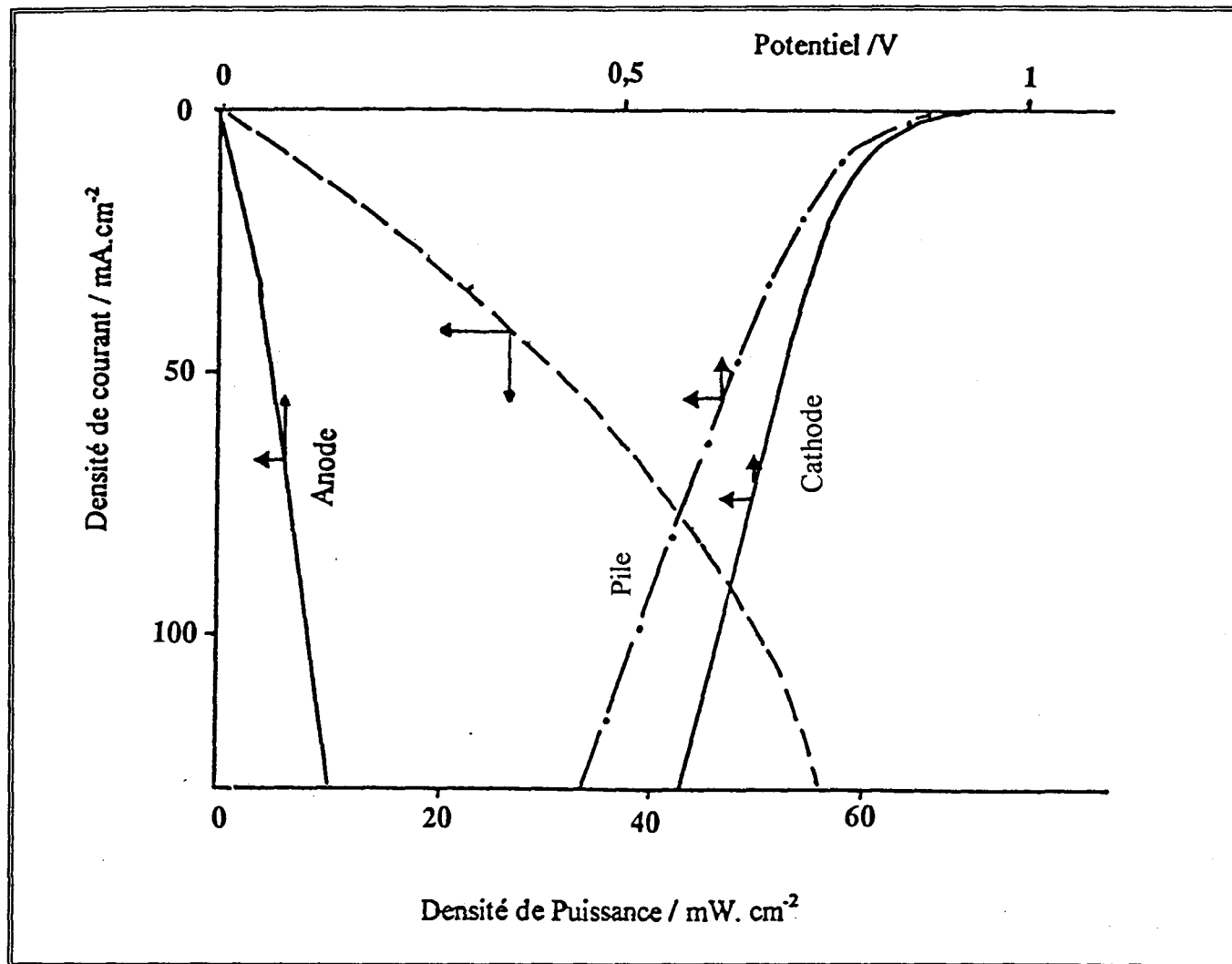


Figure II.1 :

Représentation de la densité de courant en fonction du potentiel et de la densité de puissance pour une cellule WC/C avec de l'hydrogène et de l'oxygène (60°C, aire de l'électrode : 5 cm<sup>2</sup>)

En 1975, l'équipe de Ross et Stonehart essaye de corréliser pour la première fois la plus ou moins grande facilité des carbures de tungstène à oxyder l'hydrogène en phase gaz avec l'état de surface de ces matériaux [7]. Plusieurs poudres de carbures de tungstène présentant des compositions de surface différentes ont été étudiées vis-à-vis de la titration de l'oxygène par l'hydrogène par adsorption volumétrique, cette procédure étant connue auparavant uniquement dans le cas des métaux du groupes du Pt (Pt, Ir, Pd, Rh). Les séquences du prétraitement sont données ci-dessous ainsi que les quantités d'hydrogène adsorbé après celles-ci (**tableau II.1**). On adsorbe respectivement l'hydrogène :

- 1- sur l'échantillon originel ayant été exposé à l'air et traité sous vide à 150°C pendant une heure.
- 2- après 1 et adsorption d'hydrogène puis évacuation sous vide à 150°C pendant une heure.
- 3- après 2 et adsorption d'hydrogène puis exposition de l'échantillon sous 400 Torr de O<sub>2</sub> à 25°C pendant 1 heure et traitement sous vide à 150°C.

Dans cette étude on compare tout particulièrement les propriétés chimisorptives d'un échantillon obtenu par l'équipe de Böhm (AEG Telefunken) actif pour l'électrooxydation de l'hydrogène



à celles d'échantillons de carbures de tungstène commerciaux de référence, donnés comme ultrapurs, obtenus chez Ventron, Materials Research Corporation and Hermann C. Starck Co. (Berlin) pour la stoechiométrie WC et chez Atomergic Chemical Co. pour W<sub>2</sub>C.

Echantillons	Aire BET m <sup>2</sup> /g	Consommation en hydrogène (μ mol/m <sup>2</sup> BET)		
		1	2	3
Ventron WC	1,6	0,2	0,2	0,3
MRC WC	0,2	0,2	0,1	0,2
Starck WC	1,0	0,2	0,2	0,2
PWA WC	15	0,7	0,2	0,7
AEG WC	5	7,0	0,2	7,0
Atomergic W <sub>2</sub> C	0,1	1,7	0,1	3,4

**Tableau II.1 :**

Adsorption d'hydrogène sur carbure de tungstène après les séquences de prétraitement 1, 2 et 3.

Les échantillons commerciaux présentent des aires très faibles, des paramètres de maille identiques aux valeurs habituellement admises pour la maille de WC ( $a = 2,906\text{Å}$  et  $c = 2,836\text{Å}$ ). L'échantillon AEG Telefunken présente quant à lui des paramètres de mailles  $a = 2,900\text{Å}$  et  $c = 2,843\text{Å}$ . La déviation de ceux-ci par rapport aux valeurs standard est interprétée par les auteurs comme étant due à un léger défaut de carbone carbure dans le réseau. Les résultats indiqués **tableau II.1** montrent que seul le "WC" AEG-Telefunken et l'échantillon W<sub>2</sub>C commercial chimisorbent l'hydrogène lorsque l'oxygène a été préadsorbé, l'hydrogène chimisorbé étant retiré par titration avec l'oxygène à 25°C. Les auteurs ont calculé qu'environ 20% de la surface de l'échantillon AEG Telefunken et 5% de celle de W<sub>2</sub>C participent à la formation d'eau à 25°C. A contrario les autres catalyseurs adsorbent l'hydrogène faiblement.

La composition de surface de ces carbures a été étudiée par spectroscopie d'électrons Auger (SEA) qui permet d'obtenir une composition moyenne des trois à quatre premières couches atomiques (**tableau II.2**). Les surfaces des échantillons WC commerciaux présentent un net excès de carbone comparativement à la stoechiométrie dans le coeur. Celui-ci s'apparente à un carbone de contamination. Un décapage de la surface sous argon (1keV, 30 mA, 10 min) permet son abstraction conduisant à des stoechiométries W/C identiques à celles de la masse. La composition de surface de AEG Telefunken est complètement différente. Le rapport W/C est beaucoup plus important que celui des autres carbures que ce soit avant et après traitement. Après décapage on obtient un rapport W/C de l'ordre de 2 pratiquement identique à W<sub>2</sub>C.

Or ces deux carbures se singularisent par leurs propriétés à chimisorber l'hydrogène sur une surface préalablement exposée à l'oxygène. Il semble donc exister une corrélation apparente entre l'excès de W sur une surface W-C et la possibilité de chimisorber l'hydrogène comme le platine.

Ces deux échantillons non traités, soit après exposition prolongée à l'air, diffèrent néanmoins au vu de leurs spectres d'émission des photopics W4f obtenu par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (SPX) représentés **figure II.2**. Les auteurs font l'hypothèse que le tungstène apparaît sous 2 valences différentes  $W^0$  et  $W^{+6}$  ( $W^0$  pour caractériser la composante du W dans WC qui est très proche du tungstène métallique en énergie de liaison) et estiment la proportion de  $W^{+6}$  qui est beaucoup plus importante pour l'échantillon  $W_2C$  que celle obtenue pour AEG Telefunken : (66% de  $W^0$  pour AEG Telefunken contre 15% dans  $W_2C$ ). Cette différence d'un ordre 4 relative en concentration en  $W^0$  est la différence observée approximativement dans la fraction de surface qui participe à la formation d'eau à 25°C.

L'échantillon "WC AEG Telefunken" se différencie des échantillons WC commerciaux par un rapport de surface C/W pratiquement de 1 à l'état non traité et de 0,5 après décapage ionique (**tableau II.2**) ; les échantillons de références présentent quant à eux, après exposition à l'air, en moyenne un rapport C/W bien supérieur à 1 qui évolue après décapage ionique vers une valeur de 1 en masse reflétant la valeur idéale du carbure pour une stoechiométrie WC. De plus l'échantillon "WC AEG Telefunken" présente un rapport O/W de 0,15 en masse ainsi que des paramètres de maille légèrement différents aux valeurs habituellement admises dans la littérature pour un WC stoechiométrique. A partir de ces différentes caractéristiques les auteurs considèrent que l'échantillon AEG Telefunken est un carbure atypique qui présente un défaut de carbone carbure de réseau dans la masse comparée à la stoechiométrie idéale WC.

Les auteurs concluent que le nombre de sites actifs pour la chimisorption dissociative de l'hydrogène sur carbure de tungstène est proportionnel au nombre d'atomes de W non oxydés car le tungstène à l'état métallique est connu pour son habilité à dissocier l'hydrogène à température ambiante. Les sites actifs sur le "WC AEG Telefunken" sont probablement des atomes de tungstène qui chimisorbent l'oxygène sous une forme facilement réductible par l'hydrogène. Ceci est une propriété unique de ce matériau car à la fois W et WC réagissent fortement avec l'oxygène pour donner une couche de passivation. Les auteurs pensent que la coordination des atomes de carbone autour des atomes de tungstène représente manifestement un facteur critique dans la détermination des interactions entre l'excès d'atomes de W en surface avec à la fois les molécules d'hydrogène et d'oxygène. Il est vraisemblable qu'une surface de WC déficitaire en carbone doit contenir une proportion élevée de tels sites.

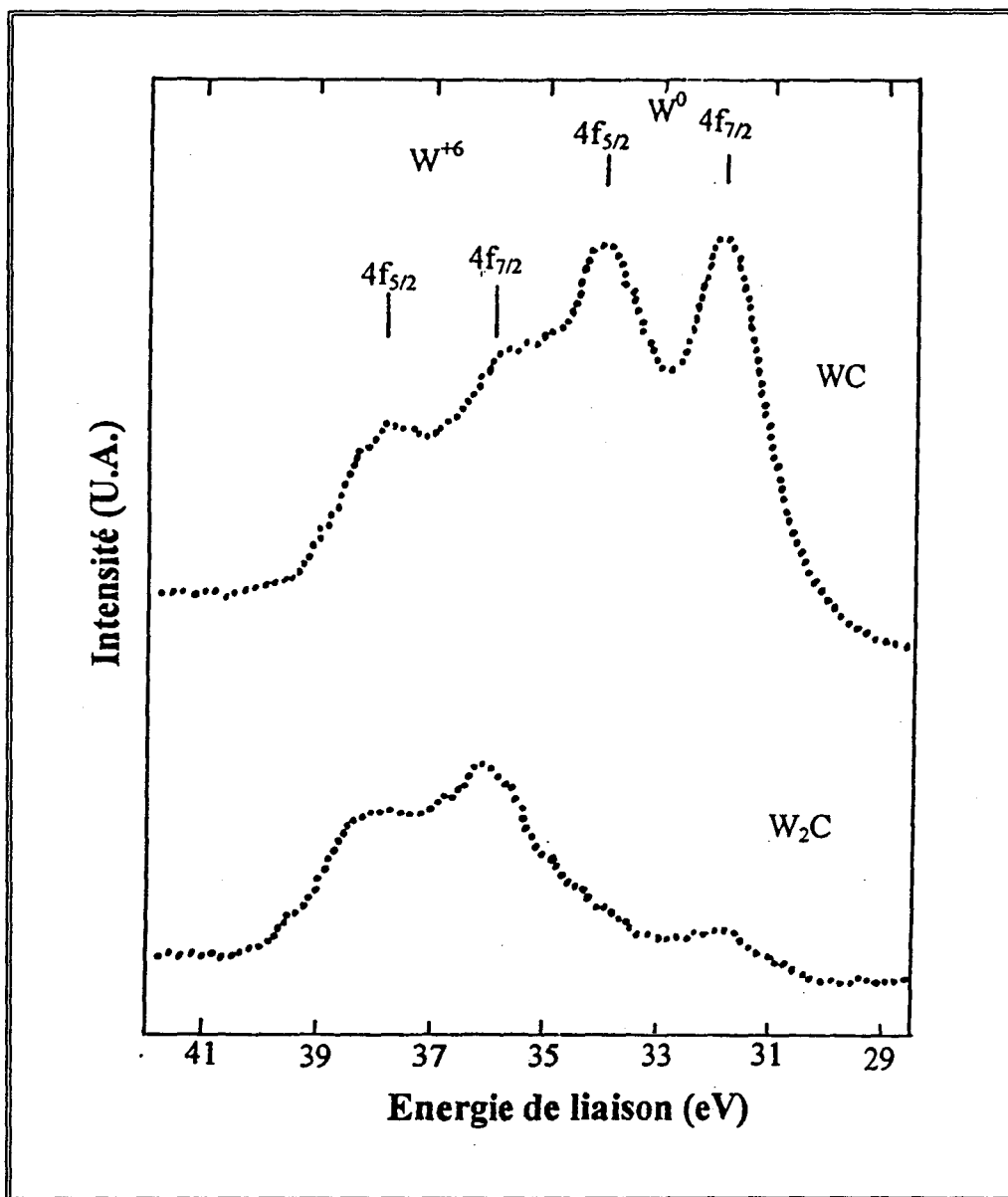


Figure II.2 :

Spectres SPX des échantillons AEG Telefunken "WC" et W<sub>2</sub>C. 2 états de valence sont clairement mis en évidence : W<sup>+6</sup> et W<sup>0</sup>. L'échelle des énergies de liaison est référencée par rapport au carbone C1s à 284 eV.

Echantillon	% atomique (échantillon non traité)				% atomique (échantillon traité)		
	W	C	O	Autres*	W	C	O
Ventron WC	15	73	2	10	54	46	Tr
MRC WC	14	66	6	14	56	44	Tr
Starck WC	29	48	7	16	48	52	Tr
PWA WC	14	85	1	-	49	51	Tr
AEG WC	41	45	14	-	65	25	10
Atomergic W <sub>2</sub> C	44	26	26	5	65	33	2
Fansteel W	57	13	28	2	88	11	1

Tableau II.2 :

Composition de surface des carbures de tungstène par SEA, avant et après nettoyage par bombardement à l'argon.

\* Principalement S, Fe et Ni entièrement retirés par bombardement ionique.

Dans la même année les auteurs présentent les activités électrocatalytiques de ces matériaux en milieu acide pour l'oxydation de l'hydrogène (**tableau II.3**) [8].

Préparations	Adsorption/ $\mu\text{mol.m}^{-2}$ BET	Capacitance (0-0,4V)/ $\mu\text{F.cm}^{-2}$ BET	Densité de courant/ $\mu\text{A.cm}^{-2}$ BET 0,2V ; 22°C ; 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Références
AEG Telefunken	7	475	2	[8]
W <sub>2</sub> C	2,5	330	1,9	[8]
Ventron	0	62	0,2	[8]
Starck	0	<50	0,4	[8]
MRC	0	<50	0,2	[8]
WO <sub>3</sub> +CO 600°C	0,5	<<50	0,09	[8]
WO <sub>3</sub> +CO 1100°C		1100 (géo.)	7 (géo.)	[11]
W+C 2500°C		900 (géo.) 300 (réelle)	8 (géo.) 2,7 (réelle)	[4]

**Tableau II.3 :**

Corrélation entre l'adsorption de l'hydrogène en phase gaz et en phase liquide avec l'activité électrochimique de WC pour la réaction d'oxydation de l'hydrogène en milieu acide.

Les mesures sont réalisées sur des électrodes poreuses du type couche mince selon la méthode développée par Vogel et coll. [9]. Du carbone hydrophobe imprégné de PTFE est utilisé comme substrat sur lequel on dépose la couche de carbure de tungstène par filtration directe. La charge de l'électrode varie entre 5 et 20mg de WC par cm<sup>2</sup> (aire géométrique de l'électrode). Les courbes potentiométriques sont enregistrées dans une cellule à trois compartiments en utilisant de faibles valeurs de balayages (0,005 Vs<sup>-1</sup>). La charge totale dans la gamme d'adsorption/désorption de l'hydrogène en potentiel (0-0,4 V/ERH) est calculée et normalisée à partir de l'aire BET pour donner la charge spécifique. Les courbes de polarisation à l'état stationnaire pour l'oxydation de l'hydrogène (1 atm) sont mesurées dans une cellule décrite auparavant dans la littérature [10]. Une feuille d'or est utilisée comme contre-électrode, une électrode H<sub>2</sub>/Pt comme électrode de référence. La stabilité des électrodes de WC est améliorée par des traitements anodiques-cathodiques entre -0,2V et +0,2V (ERH).

Le niveau de l'activité électrocatalytique est donné par la densité de courant à 0,2V normalisée par rapport à l'aire totale du carbure sur l'électrode. Il apparaît une assez bonne corrélation entre les mesures d'adsorption de l'hydrogène en phase gaz et celles obtenues par voie électrochimique reflétées par les valeurs de la capacitance spécifique de l'électrode. De même, la capacité à chimisorber l'hydrogène pour un catalyseur donné est d'autant plus importante que son activité pour l'oxydation de

l'hydrogène est forte. Suivant le même raisonnement donné précédemment les auteurs attribuent les disparités d'activité des différentes préparations à différentes composition de surface.

L'activité électrochimique de AEG est très proche de celles obtenues pour un WC stoechiométrique préparé par fusion des éléments à 2500°C [4] et pour une électrode lisse en WC issu de la carburation du W métal sous CO à 1100°C [11].

A partir de toutes ces études, il n'est pas possible de déterminer sans ambiguïté si la surface d'un carbure de tungstène doit être stoechiométrique ou déficiente en carbone carbure pour être active.

En 1977, Ross et Stonehart présentent une étude plus détaillée sur les corrélations possibles entre la composition en masse et en surface des carbures en étroite dépendance avec les méthodes de préparations et l'activité électrocatalytique [12]. A cet effet de nouveaux carbures de tungstène sont synthétisés à partir d'une phase oxyde carburée avec le monoxyde de carbone (**tableau II.4**).

Echantillons	Modification de l'acide tungstique	Conditions de carburation sous CO		% C en masse	Aire Spécifique (m <sup>2</sup> /g)
		Temp.(°C)	Temps (h)		
7P	jaune	700	4	6,2	15
22P	jaune +10% en masse de NH <sub>4</sub> Cl	700	4	6,0	15
41P-1	blanche cristallisée	900	2	6,1	5
41P-2	blanche cristallisée +10% de NH <sub>4</sub> Cl	900	2	6,1	5
70P	blanche amorphe	700	4	5,8	15
84P	blanche amorphe +10% NH <sub>4</sub> Cl	700	4	5,5	17
165	blanche amorphe +10% NH <sub>4</sub> Cl	900	2	5,1	8
AEG	non obtenu			5,8	5

**Tableau II.4 :**  
Carbures de tungstène préparés à partir d'hydrates d'acide tungstique.

Les phases oxydes de départ proviennent des modifications blanche ou jaune de l'acide tungstique (WO<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O). Les températures de carburation sont comprises entre 700 et 900°C, les échantillons étant rapidement chauffés sous Ar à la température de carburation. La durée de celle-ci est optimisée pour chaque température et se définit comme étant le temps minimum nécessaire à la conversion complète de la phase oxyde en phase carbure.

Les activités électrocatalytiques sont déterminées en utilisant un montage analogue à celui décrit précédemment avec une seule différence : la contre électrode est un ruban de carbone. Ici les électrodes sont laissées sous  $H_2$  en circuit ouvert pendant une durée de 24 à 72 heures. On notera que les performances électrocatalytiques sont améliorées après plusieurs cycles variant entre 0 et 0,35V avant la mesure. Les caractéristiques des courbes intensité - potentiel sont rassemblées **tableau II.5**.

Echantillon	Densité de courant spécifique à 0,05V (ERH) mA/m <sup>2</sup> BET	
	Etat initial	Après activation en phase gaz
7P	16	-
22P	18	9
41P-1	145	-
41P-2	140	-
70P	56	115
84P	255	pas de changement
165	220	pas de changement
AEG	370	-
39P1	105	25
75P (W <sub>2</sub> C)	26	polarisé

**Tableau II.5 :**  
Activité catalytique de préparations variées de carbures de tungstène obtenue dans  $H_3PO_4$  à 177°C sous 1 atm. de  $H_2$ .

Les densités de courant sont obtenues pour une surtension de 0,05V, la normalisation des valeurs s'effectuant à partir de l'aire BET de la poudre. Au vu des résultats, les valeurs de  $i$  varient de plus d'un ordre de grandeur. Les échantillons présentent des activités d'autant plus faibles que la teneur en carbone de pollution de surface est importante comme démontré dans le **tableau II.6** par les valeurs de spectroscopie Auger.

Préparation	Composition de surface (% atomique)					
	Initial			Après bombardement ionique		
	W	C	O	W	C	O
7P	17	82	1	47	53	-
7P après activation	36	45	11	52	44	4
70P	14	85	1	49	51	-
70P après activation	33	58	7	48	51	1
84P	42	50	7	45	44	10
165	41	50	8	45	40	15
AEG	41	45	14	55	38	7

**Tableau II.6 :**  
Composition de surface des carbures de tungstène donnée par SEA.

La diminution du carbone de type graphitique se traduit sur le spectre par des différences générées au niveau de la structure fine des transitions KLL du carbone (figure II.3). Partant de l'hypothèse que le carbone libre recouvre la surface de WC stoechiométrique alors l'épaisseur de la couche de carbone peut être estimée à partir des rapports d'intensité générés par les électrons Auger W (164 eV) avant (I) et après retrait de carbone libre (I<sub>0</sub>) par utilisation de la formule donnée par Seah [13]:

$$x_c = 0,74 \mu_{160} \text{Ln}(I_0/I) \quad (\text{II.2})$$

où  $\mu_{160}$  est le libre parcours moyen d'un électron 160 eV dans le carbone. En prenant une valeur de 6Å [14], la couche de carbone libre relative aux échantillons 7P et 70P est estimée à 7,5Å, soit approximativement 2 à 3 monocouches. Il est à noter que l'on peut détecter cet excès même sur les préparations catalytiques les plus actives, 84P, 165 et AEG. Les auteurs suggèrent que celui-ci résulte d'une exposition à l'air donnant lieu à l'adsorption de divers composés carbonés, de la procédure de pressage des poudres sur support d'aluminium avant introduction dans le spectrophotomètre.

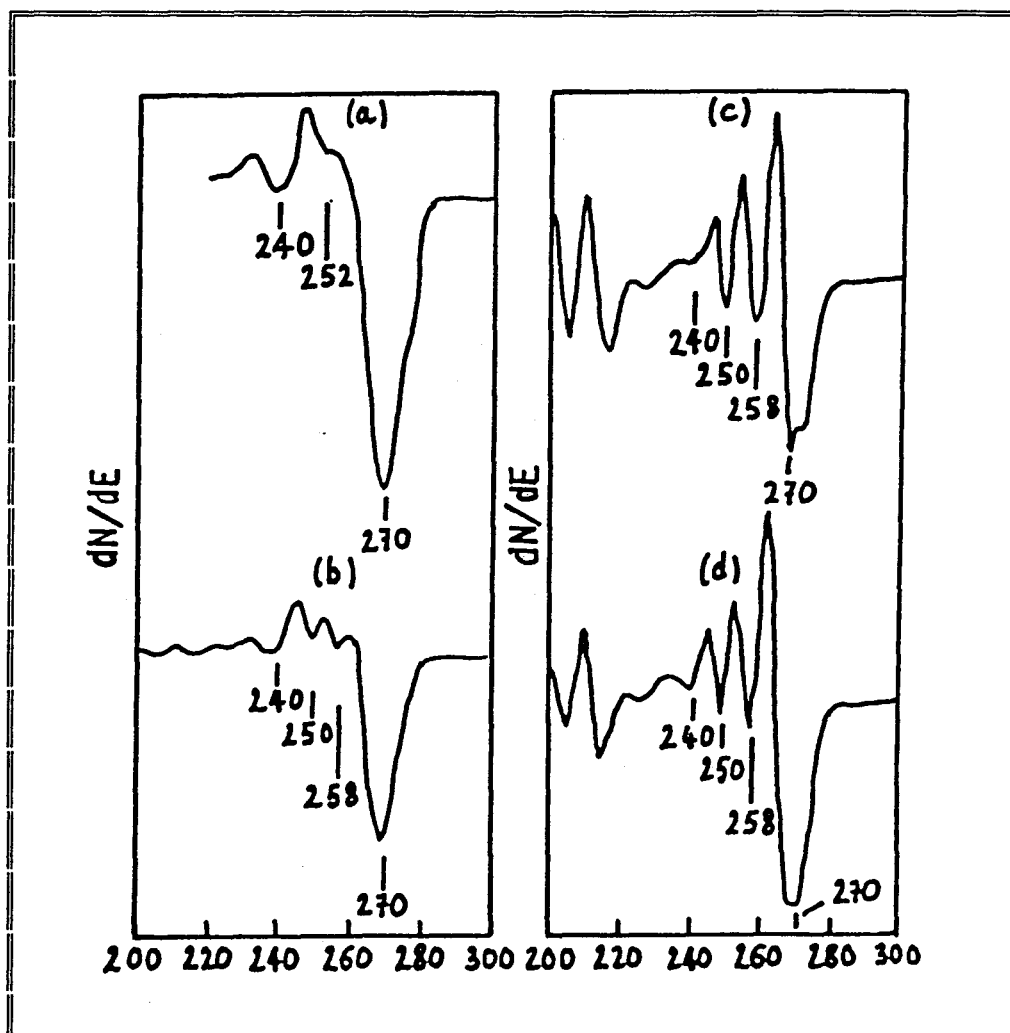


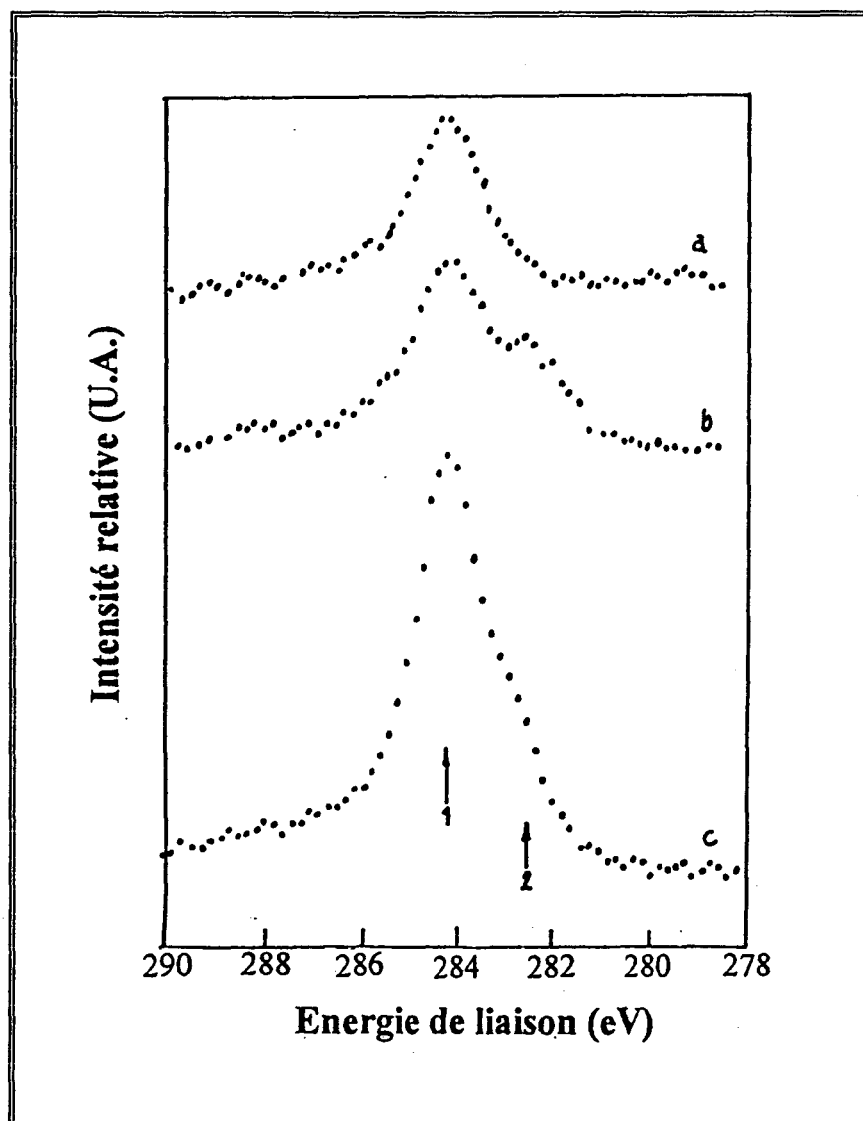
Figure II.3 :

Structures fines KLL du carbone obtenues par spectroscopie Auger pour  
(a) : un graphite recuit ; (b) : 7P ; (c) : 84P ; (d) ruban de WC coupé sous vide



Par ailleurs, la spectroscopie SPX a été utilisée comme outil afin d'examiner les différents états de valence des atomes à la surface suivant les modes de préparations.

Il apparaît un signal C1s important à 282,5 eV (énergie de référence : 284,3 eV) attribué à du carbone carbure pour les échantillons les plus actifs : 84P,165 et AEG par opposition aux autres composés qui présentent du carbone de contamination en majorité à 284,3 eV (**figure II.4**).



**Figure II.4 :**  
Spectres SPX de C1s pour  
(a) :  $\text{WO}_3$  ; (b) WC préparation 84P ; (c) WC préparation 70P.  
(1) Position du carbone dans le graphite ; (2) dans WC. L'énergie de liaison est référencée par rapport à celle du carbone de contamination donnée à 284,3 eV.

Les spectres SPX de W4f indiquent des différences majeures concernant l'état chimique des atomes de tungstène en surface pour les différentes préparations. Les carbures les plus actifs présentent tous une proportion significative (30-40%) d'atomes de tungstène au degré d'oxydation +6 après préparation et exposition prolongée à l'air, alors que les moins actifs (7P,70P) n'en contiennent pratiquement pas (**figure II.5**). A titre de comparaison le carbure de tungstène préparé par fusion des

éléments sous atmosphère inerte remis à l'air après refroidissement s'oxyde à l'air à température ambiante en formant 10 à 20% de  $W^{+6}$ . Il est à noter de plus que  $W_2C$  en forme une quantité plus importante que WC.

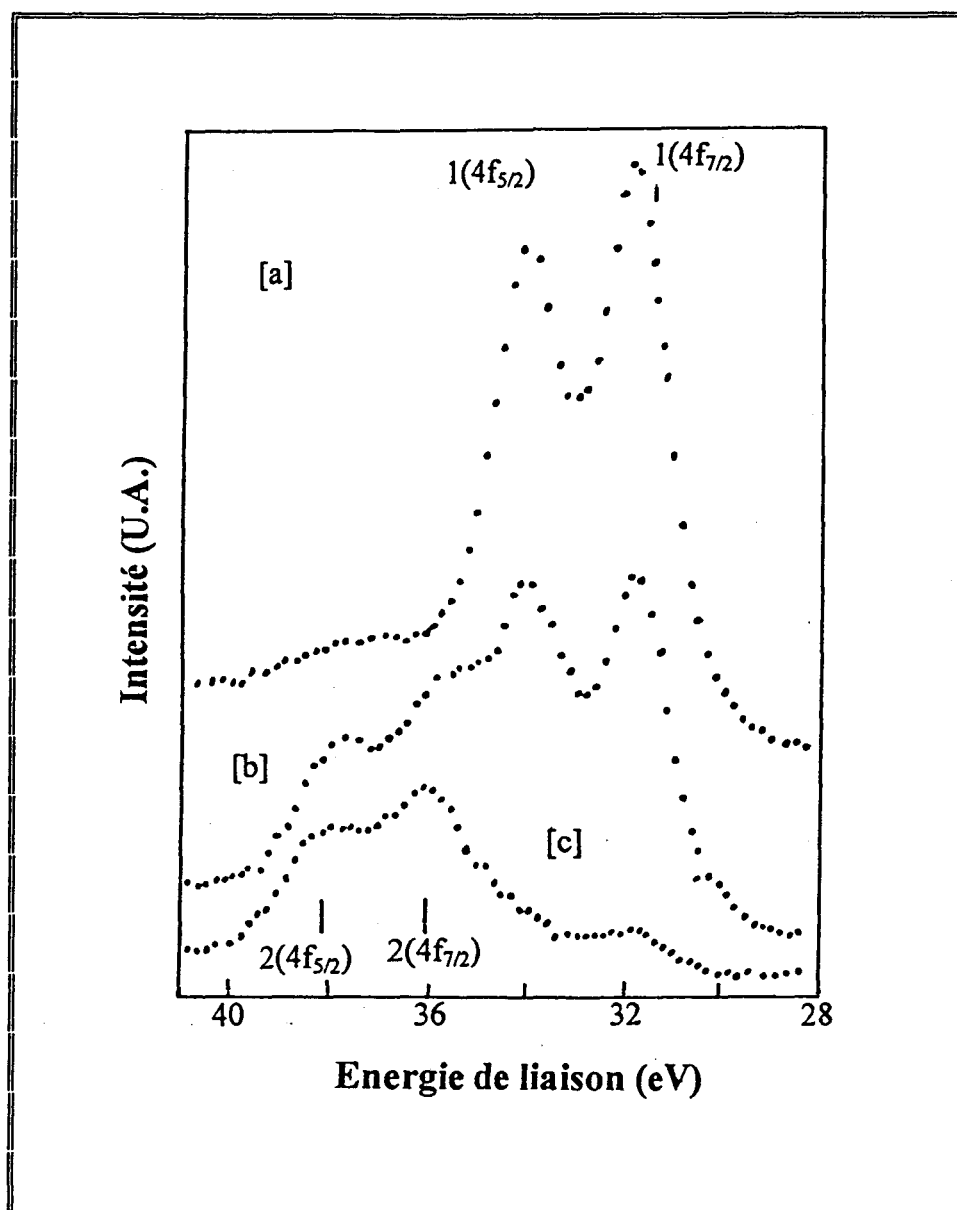


Figure II.5 :

Spectres SPX du niveau W4f pour différentes préparations de WC

(a) 7P ; (b) 84P ; (c)  $W_2C$  préparé par fusion des éléments. (1) Position du niveau W4f dans du tungstène métallique ; (2) dans  $WO_3$ . L'énergie de liaison est référencée par rapport à celle du carbone de contamination donnée à 284,3 eV.

Les diagrammes de diffraction par les rayons X présentent des différences significatives. Ainsi si la carburation de la forme jaune de l'acide tungstique conduit au réseau idéal de WC, celle de la forme blanche donne un réseau déformé, les réflexions des plans [110], [002], [003], [202] apparaissent diffuses. Les auteurs corrélient ces faits expérimentaux avec un réseau déficient en carbone carbure en masse.

Certains échantillons ont été soumis à un traitement d'activation en suivant le protocole expérimental donné par un brevet allemand [15]. Celui-ci indique que l'activité électrocatalytique d'un carbure de tungstène est accrue lorsqu'on le soumet à un flux d'oxygène gazeux pendant 30 min à 350°C. Uniquement le carbure 70P préparé à partir de la forme blanche répond positivement à cette "activation". Au contraire les carbures préparés par carburation de la modification jaune ou par fusion des éléments se désactivent, W<sub>2</sub>C préparé par fusion des éléments étant complètement désactivé par ce traitement (**tableau II.5**).

L'effet de cette activation se traduit par une augmentation du rapport W/C en surface pour les échantillons 7P et 70P. Un profil de concentration obtenu par décapage ionique laisse néanmoins apparaître des différences substantielles dans la distribution des espèces atomiques des couches de surface. Ainsi pour 70P, les toutes premières couches de surface sont déficitaires en carbone ( $C/W < 1$ ) avec une fine couche d'oxygène couvrant à la fois les atomes de carbone et de tungstène. Dans le cas de 7P, l'oxygène a diffusé plus profondément bien que les premières couches de surface présentent un excès de carbone libre mis en évidence par AES.

L'oxydation de ces deux échantillons non traités présentant du carbone libre s'effectue de manière différente. L'oxydation du carbone libre en surface s'accompagne simultanément de l'oxydation dans la masse pour le carbure stoechiométrique et de l'oxydation uniquement des toutes premières couches pour le carbure sous-stoechiométrique. Il est à noter la détection persistante de carbone libre par SEA pour l'échantillon 7P.

A partir de tous ces résultats, les auteurs ont montré que les échantillons carburés sous CO à 700°C présentent du carbone libre en surface, le dépôt étant moindre à 900°C (comparaison de 7P et 41P-1). Par contre l'ajout de NH<sub>4</sub>Cl à l'acide tungstique paraît inhiber ce dépôt presque complètement. Les principales réactions chimiques ayant lieu lors de la carburation sont la réduction de WO<sub>3</sub> en W par CO ou par le carbone, le dépôt de carbone par décomposition catalytique de CO et la dissolution du carbone dans W. Par un simple modèle de carburation les auteurs montrent qu'à l'état stationnaire le rapport de surface propre  $1-\theta$  à celle recouverte de carbone  $\theta$  s'exprime suivant la relation :

$$1-\theta/\theta \propto D/k_c \propto \exp[(E_c-E_d)/RT] \quad (\text{II.3})$$

où  $k_c$  représente la constante de vitesse de déposition de carbone,  $D$  la diffusivité du carbone dans WC. Tenant compte du fait que la valeur de l'énergie d'activation ( $E_d$ ) relative à la diffusion du carbone dans la phase carbure (estimée à 90 kcal/mol pour la diffusion de C dans TiC, TaC, NbC[16]) soit plus importante que l'énergie d'activation pour la dissociation catalytique de CO (20 kcal/mol) sur Fe [17], il s'ensuit que le rapport  $1-\theta/\theta$  augmente avec la température. L'effet de NH<sub>4</sub>Cl, quant à lui, peut s'expliquer à partir de ce modèle si l'on considère que sa décomposition génère des chlorures

susceptibles de jouer le rôle de poison vis-à-vis de la réaction de disproportionation de CO. Ceci a pour effet de diminuer le rapport de surface de WC couverte de carbone à celle de WC nettoyée.

L'un des effets du traitement d'activation en phase gaz est le départ du carbone libre de surface sous forme de CO<sub>2</sub>. Dans les conditions opératoires adoptées il est également possible de retirer du carbone carbure et ce faisant d'oxyder le tungstène au degré d'oxydation +6.

Les profils de concentrations réalisés lors de l'oxydation par SEA indiquent qu'une exposition prolongée à l'oxygène à 350°C (7P, 41P, 39P) conduit à une oxydation dans la masse et à une oxydation presque complète de la surface en WO<sub>3</sub>.

Dans le cas du carbure sous-stoechiométrique (70P), une même exposition produit un équilibre à la surface consistant en un mélange d'oxydes de tungstène (25% en atomes de W<sup>+6</sup>) et de carbure de tungstène (75%). En ce qui concerne la préparation des échantillons 84P, 165, AEG, cet équilibre est apparemment présent du fait que le traitement d'oxydation n'a pratiquement pas d'effet au niveau des spectres SEA et SPX et sur l'activation catalytique.

A partir de toutes ces considérations, les auteurs spéculent sur la nature de la surface active ou sur les sites actifs de la surface de carbure de tungstène pour la chimisorption de l'hydrogène et son oxydation.

Selon eux, la surface active présente des atomes d'oxygène en plus du tungstène et du carbone. Les atomes d'oxygène se trouvent sous deux formes différentes, un état covalent et un état ionique O<sup>2-</sup>. Les atomes de tungstène présentent deux états de valence différents, W<sup>+6</sup> et W<sup>0</sup>, le dernier présentant un certain degré de charge positive. Les anions O<sup>2-</sup> sont probablement associés avec les ions W<sup>+6</sup> et correspondent à une certaine proportion de la surface sous forme de clusters WO<sub>3</sub>. L'état de valence 0 représente un mode de liaison covalent du tungstène avec les atomes de carbone et d'oxygène. Sur ce point, Ross et Stonehart proposent que la liaison entre l'oxygène localisé dans les sites du réseau carbure est similaire à la liaison W-C, i.e. Il est possible de concevoir en première approche une interaction W5d-O2p avec un certain transfert de charge (0.3 eV) du tungstène vers l'oxygène.

En solution électrolytique acide au potentiel anodique de l'hydrogène, 0-0,1V (ERH), la surface de W<sup>6+</sup> est réduite à l'équilibre au degré d'oxydation W<sup>5+</sup> mais celle-ci ne chimisorbe pas l'hydrogène et de ce fait constitue un mauvais catalyseur pour la réaction d'ionisation de l'hydrogène (r.i.h.).

Une surface de stoechiométrie WC est stable en milieu électrolytique acide pour des potentiels anodiques de 0-0,3V, mais après 0,3V une sévère oxydation apparaît. La surface catalytiquement active du carbure déficient en carbone est cependant stable à des potentiels plus anodiques (0,6V). Il est à noter qu'une surface de W<sub>2</sub>C pure est moins stable vis-à-vis de l'oxydation que celle de son homologue WC.

La substitution du carbone par l'oxygène, et non le défaut de carbone lui-même, produit une stabilisation de la surface carbure. Cette observation est en accord avec le fait que les oxycarbures de métaux de transition sont des matériaux plus performants dans les conditions oxydantes que le carbure pur associé. En l'absence d'électrolyte, i.e. en phase gaz, le tungstène métal est l'un des métaux les plus actifs pour la dissociation de l'hydrogène, au moins aussi actif que le platine [18]; du fait que la dissociation de l'hydrogène en milieu acide soit l'étape cinétiquement déterminante sur platine, on pourrait s'attendre en l'absence d'interférences à ce que les atomes de tungstène en surface à l'état métallique soient les sites pour la dissociation de l'hydrogène. D'un point de vue de la corrosion il apparaît que la liaison W-C stabilise les atomes de W vis-à-vis de l'oxydation par l'électrolyte acide et produit une surface contenant une concentration significative d'atomes de W. Selon Sturms [19] et d'après le comportement électrocatalytique de ces matériaux, la substitution du carbone carbure par l'oxygène stabilise à la fois les atomes de carbone et de tungstène et diminue leur oxydabilité. Du fait que l'oxydation de WC en milieu acide procède via l'attaque de H<sub>2</sub>O de l'électrolyte [20], la liaison covalente W-O réduit probablement l'interaction de l'eau avec les sites de surface O-W-C. Les molécules de H<sub>2</sub> adsorbées peuvent maintenant rentrer en compétition de manière plus efficace avec l'H<sub>2</sub>O pour le site métallique actif, et l'on s'attend à ce que la vitesse d'oxydation de H<sub>2</sub> soit plus rapide au niveau des sites O-W-C que ceux des sites C-W-C.

D'un point de vue pratique et fondamental, l'activité catalytique du carbure de tungstène sous sa forme la plus active a été comparée à celle d'autres matériaux. Le **tableau II.7** donne les activités catalytiques relatives à celle du platine pour l'oxydation de la molécule d'hydrogène à 25°C en milieu acide. Les valeurs sont comparables uniquement pour de faibles tensions anodiques (<50 mV). L'activité absolue rapportée pour le platine est une densité de courant d'échange de 0,03 A/cm<sup>2</sup> [18] correspondant à un nombre de rotation de 75 (molécules / atome.seconde) pour la consommation de l'hydrogène à l'équilibre. Il ressort que WC présente une activité similaire à Au ou de tout autre métal qui ne chimisorbe pas l'hydrogène soit Cu, Ag, Al, Hg etc. [21], mais et significativement moins actif que les métaux du groupe du platine, i.e. Pt, Ir, Pd, Rh et Ru. Ces résultats suggèrent que le carbure de tungstène ne catalyse pas l'oxydation de l'hydrogène via une chimisorption dissociative, ce qui est en désaccord avec les travaux de Sokolsky et coll. [11], ou que seulement une faible proportion du nombre total d'atomes de surface sont actifs comme les travaux précédemment exposés le suggèrent.

Catalyseur	Pt	Rh	Ru	WC	Au	Carbon
Activité	1[18]	0,5 [18]	0,07 [22]	0,0001	0,00005 [23]	<10-6 [23]

**Tableau II.7 :**  
Electroactivité relative par rapport au Pt pour l'oxydation de H<sub>2</sub> en milieu acide à 25°C.

D'un point de vue pratique, pour une application commerciale en pile à combustible, il est d'un intérêt primordial de considérer l'activité électrocatalytique à partir d'hydrogène impur, particulièrement pour les mélanges CO/H<sub>2</sub>. Avec 2% de CO, même à 160°C, le platine est empoisonné à un tel niveau que la vitesse de réaction diminue de deux ordres de grandeur [18], alors que le carbure de tungstène n'est pas empoisonné à quelque niveau que ce soit. Ainsi pour certaines compositions de combustibles et de température d'opération, le carbure de tungstène présente des avantages économiques sur le groupe des métaux du Pt et du Pd comme le montre la figure II.6 [53].

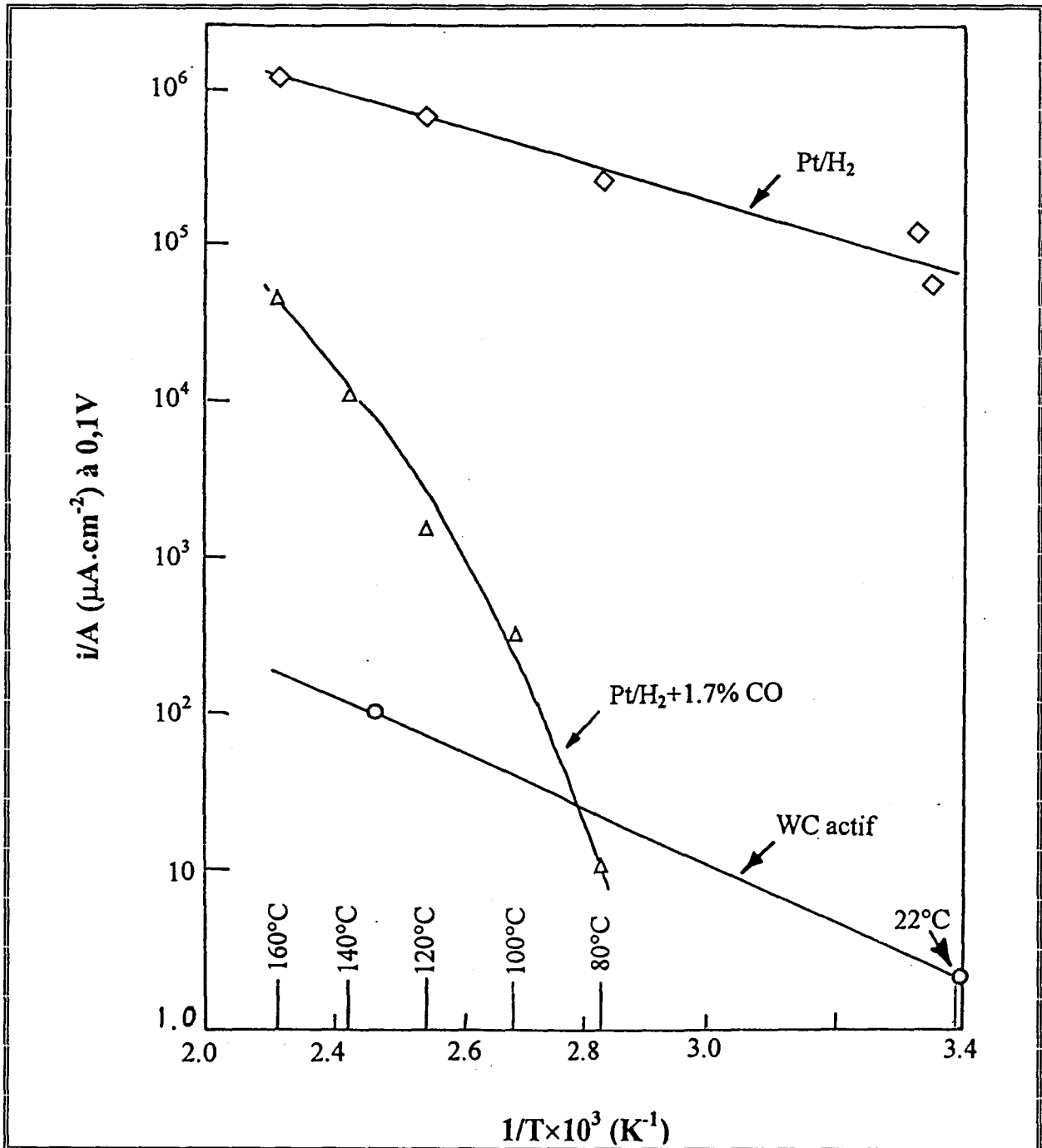


Figure II.6 :  
Tracé d'Arrhénius de la vitesse d'oxydation des molécules d'hydrogène dans l'acide phosphorique à 0,1V par rapport à ERH.

Parallèlement, l'équipe de Sokolsky s'est intéressée à préciser les conditions d'adsorption de l'hydrogène (détermination de la région d'adsorption en potentiel, quantification de l'hydrogène adsorbé) sur les carbures de tungstène [24]. Une telle démarche a été entreprise antérieurement par Böhm [3] sur électrodes lisses. Celui-ci, par une méthode de pulse anodique a déterminé la charge totale de surface (estimée à partir du potentiel initial jusqu'à 0,4V) qu'il attribue à l'adsorption de l'hydrogène tout en négligeant la charge de la double couche malgré le fait que les valeurs de charge totale de surface soient très faibles (variant entre 7 et 32,5  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ).

De plus avant enregistrement de la courbe, Böhm et coll. appliquent un prétraitement anodique allant jusqu'à +1 V négligeant le changement considérable en composition de surface résultant de cette procédure. K. Mund et coll. rapportent quant à eux une valeur de charge totale de 300 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  dans le cas d'un carbure de tungstène préparé de manière différente [4].

Ces quelques résultats conflictuels ont donc poussé l'équipe de Sokolsky à préciser les capacités chimisorptives du carbure de tungstène vis-à-vis de l'hydrogène en solution. Les courbes de charges et potentiodynamiques sont enregistrées dans une cellule conventionnelle à trois électrodes. Le carbure de tungstène est saturé avec de l'hydrogène en fixant un potentiel de 40-50 mV pendant 30 à 40 min de façon à obtenir les conditions d'équilibre.

Les résultats du **tableau II.9** montrent une grande différence entre les charges spécifiques de surface des différentes préparations. Les auteurs en déduisent que plus la concentration en carbone libre est importante et plus la charge spécifique de surface est faible.

Echantillon	Température de carburation (°C)	Aire spécifique $\text{m}^2/\text{g}$	Electrolyte (1M à 25°C)	Potentiel sur les courbes potentiodynamiques (mV)		Charge de surface spécifique de 0-0,35V $\mu\text{C}/\text{cm}^2$
				max.	min.	
1	750	29	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	-	5,5
2	750	5	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	130	370	80
3	750	8,5	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	200	320	96
			HCl	220	350	93
			H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	250	395	81
4	1000	1,5	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	155	330	325
5	1500	0,08	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	160	360	297
			HCl	190	390	272
			H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	210	405	250

**Tableau II.9:**

Quelques propriétés de différents échantillons de carbures de tungstène carburés sous CO.

La chimisorption de l'hydrogène se caractérise par la réversibilité des courbes de charge jusqu'à 0,35V et par de fortes valeurs de la charge spécifique totale qui ne correspondent pas à la charge de la double couche.

Afin de tenter d'apprécier la fraction de charge totale due à l'adsorption d'hydrogène les auteurs conçoivent une cellule ressemblant à une cellule conventionnelle à trois électrodes si ce n'est que celle-ci est étirée sur sa longueur de façon à pouvoir chauffer la partie basse de quelques centaines de degrés sans trop affecter la température dans la partie haute. Le potentiel désiré de l'électrode de carbure de tungstène est fixé par un potentiostat et l'on maintient celui-ci pendant un temps requis pour atteindre l'état d'équilibre. On le coupe ensuite. A partir de cet instant l'hydrogène désorbé par chauffage de la partie basse de la cellule est analysé par chromatographie en phase gaz. Les auteurs montrent que 90% de l'hydrogène se désorbe jusqu'à des températures de 350°C en l'absence d'électrolyte. En présence de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> seulement 5 à 7 % de la quantité totale d'hydrogène désorbe jusqu'à cette même température, par contre, on note une forte production d'hydrogène à des températures supérieures à 400-450°C. Apparemment, il semble que le départ de ce type d'hydrogène soit associé à l'interaction du carbure de tungstène avec de l'électrolyte à l'état adsorbé. Les résultats reportés **figure II.7** sont donnés pour une température maximale de thermodésorption de 350°C et représentent donc la quantité minimale d'hydrogène adsorbé sur le carbure de tungstène.

Les différentes thermodésorptions ont été effectuées à des potentiels donnés représentés par des cercles (**figure II.7**). La quantité d'hydrogène est exprimée en terme de charge et corrélée à la courbe de charge. Par extrapolation de la courbe d'adsorption de l'hydrogène à son intersection avec l'axe des abscisses les auteurs déterminent la région allant jusqu'à 0,35V pour laquelle l'adsorption d'hydrogène prévaut vis-à-vis de celle de l'oxygène. En effet il faut noter que la méthode décrite permet de déterminer uniquement la quantité d'hydrogène excédant celle d'oxygène dans la couche de surface car des quantités équivalentes d'oxygène et d'hydrogène peuvent réagir pendant le chauffage. Cette valeur coïncide grossièrement avec le minimum de potentiel des courbes potentiodynamiques et avec la fin de la réversibilité des courbes de charges. La **figure II.7** montre que la valeur de la charge relative à l'adsorption de l'hydrogène peut être estimée grossièrement à la moitié de la variation de la charge dans la région de potentiel étudié.

Sokolsky et coll. ayant réussi à montrer que la capacitance totale caractérise dans une certaine mesure l'état de surface du carbure de tungstène et sa capacité à adsorber l'hydrogène, ils se proposent de relier ce paramètre ainsi que l'activité électrocatalytique avec des paramètres tels que la composition du carbure, sa dispersion et sa méthode de préparation [25]. Pour mener une telle étude, il est nécessaire de s'affranchir du carbone libre en excès. Tenant compte du fait que les carburations en



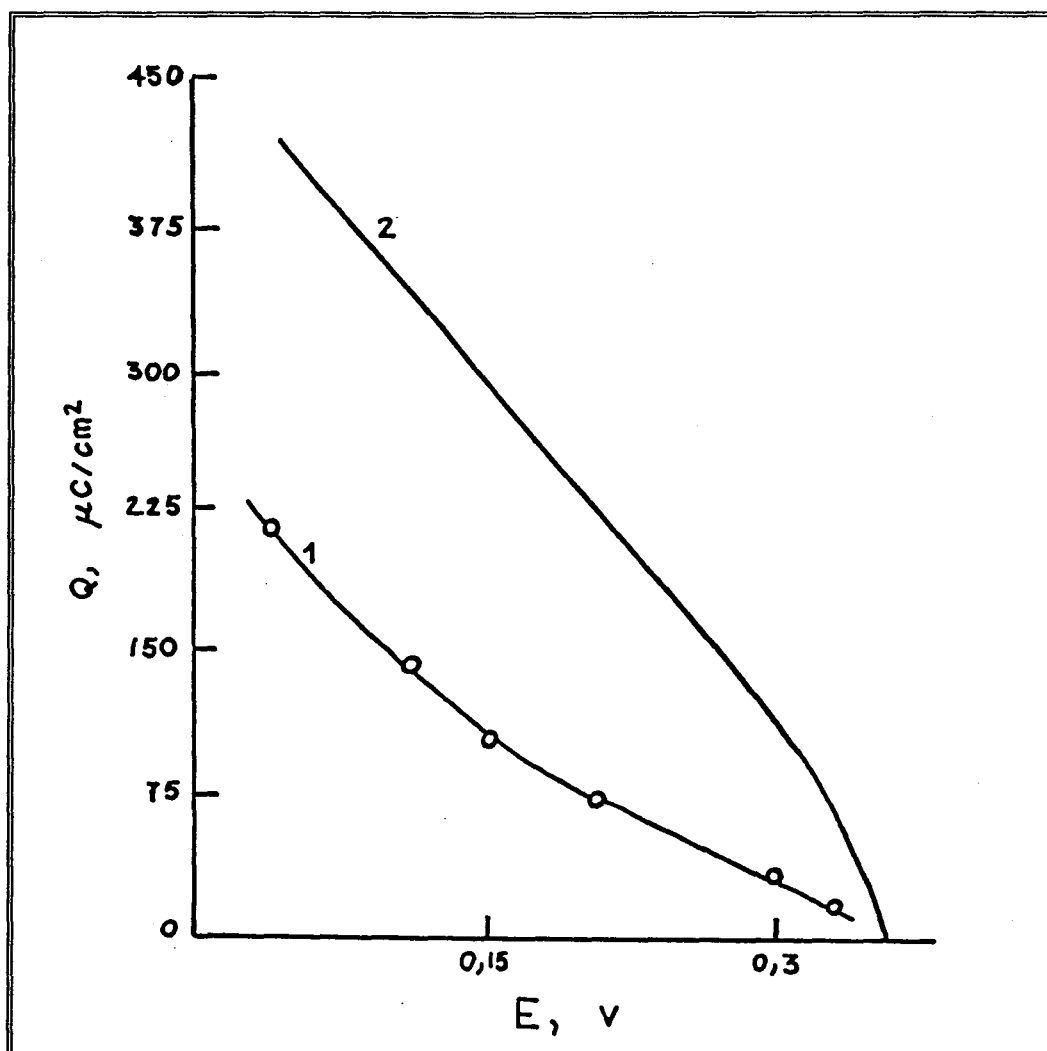


Figure II.7 :

Dépendance en potentiel de l'adsorption d'hydrogène sur carbure de tungstène (1) et de courbe de charge (2) à 0,1N de  $H_2SO_4$  à 25°C.

dessous de 1000°C conduisent à un dépôt de carbone libre les échantillons obtenus sont systématiquement traités in situ sous  $H_2$  pendant 3-5 heures à la température de carburation afin de l'éliminer. Les carbures de tungstène étudiés à aire spécifique élevée (20-30  $m^2/g$ ) sont obtenus par carburation de l'acide tungstique hautement dispersé (50-80  $m^2/g$ ) avec du monoxyde de carbone à 750°C ou 1000°C [26]. Pour couvrir la gamme la plus large possible en dispersion, des échantillons présentant des aires variant entre 0,1 à 30  $m^2/g$  ont été synthétisés tenant compte du fait que la surface du carbure de tungstène dépend de la surface de l'acide tungstique de départ, et aussi des conditions de réduction et de carburation. A titre de comparaison ils utilisent du WC ( $S = 0,08 m^2/g$ ) provenant de préparation métallurgique à partir du W métal et du noir de carbone à 1500°C et aussi d'électrodes lisses de carbure de tungstène préparées par carburation du tungstène métal sous CO à 1100°C [11]. Tous les échantillons présentent uniquement la phase WC en DRX. La détermination de la capacitance du carbure de tungstène est réalisée en utilisant la méthode des courbes de charge et calculée en divisant la charge totale dans la région 0-0,3V par la différence de potentiel.

Les résultats obtenus montrent que même après retrait du carbone libre de la surface du carbure, les différences de valeurs de capacitance entre les divers échantillons restent importantes. Ainsi la capacitance pour des échantillons ayant une aire spécifique faible est 10 à 20 fois plus importante que celle obtenue pour les échantillons hautement dispersés (**figure II.8**). La capacitance totale d'une électrode lisse de carbure de tungstène est similaire à celle d'un carbure ayant une taille de particule de  $5\mu$ . L'effet de tailles de particules sur la capacitance est important lorsque l'on passe de 5 et  $0,1\mu$  mais la capacitance demeure inchangée pour des tailles de particules inférieures à  $0,1\mu$ . Les auteurs ne donnent aucune explication quant à la nature physique du phénomène.

Plusieurs études ont montré qu'un traitement anodique d'électrodes de tungstène en présence de réducteurs à 700 mV conduit à l'activation du matériau [2, 34]. Afin de vérifier ces observations différentes polarisation anodiques en présence de  $H_2$  ont été réalisées. Les auteurs ne constatent pas d'activation vraie, i.e. aucune augmentation de l'activité en terme d'activité spécifique, l'observation d'une augmentation de courant étant due à une augmentation de la surface spécifique du catalyseur.

200 échantillons de carbures de tungstène ont été étudiés dans le but de trouver une corrélation entre l'activité catalytique et des propriétés telles la dispersion ou la composition en terme de stoechiométrie ainsi que d'élucider l'effet des différentes étapes de préparation sur l'activité catalytique [25]. Différents matériaux de départ ( $H_2WO_4$ , W) et réducteurs ( $H_2$ , CO, noir de carbone) ont été utilisés. On obtient ainsi des aires spécifiques qui varient entre 0,08 et  $30\text{ m}^2/\text{g}$ , les températures variant entre 750 et  $1500^\circ\text{C}$ . Les échantillons faiblement dispersés préparés à hautes températures correspondent exactement à la formule WC. Pour les échantillons bien dispersés la quantité de carbone libre est inférieure à 50% en masse. Uniquement les catalyseurs ne contenant pas de carbone libre sont utilisés pour comparaison des activités spécifiques. En portant la densité de courant vraie en fonction de l'aire spécifique les auteurs montrent que pour 90% des échantillons l'activité spécifique varie uniquement d'un facteur 3 (entre 10 et  $30\text{ mA}/\text{cm}^2$ ) (**figure II.9**). A l'intérieur de cette dispersion il est difficile de déterminer des règles générales. Ces résultats contredisent la suggestion habituellement acceptée que les carbures de tungstène avec un pourcentage atomique inférieur à 50% ont une activité électrocatalytique importante. Dans la région des carbures fortement dispersés une tendance à une diminution de l'activité spécifique étant même observée.

Les auteurs arrivent à la conclusion suivante :

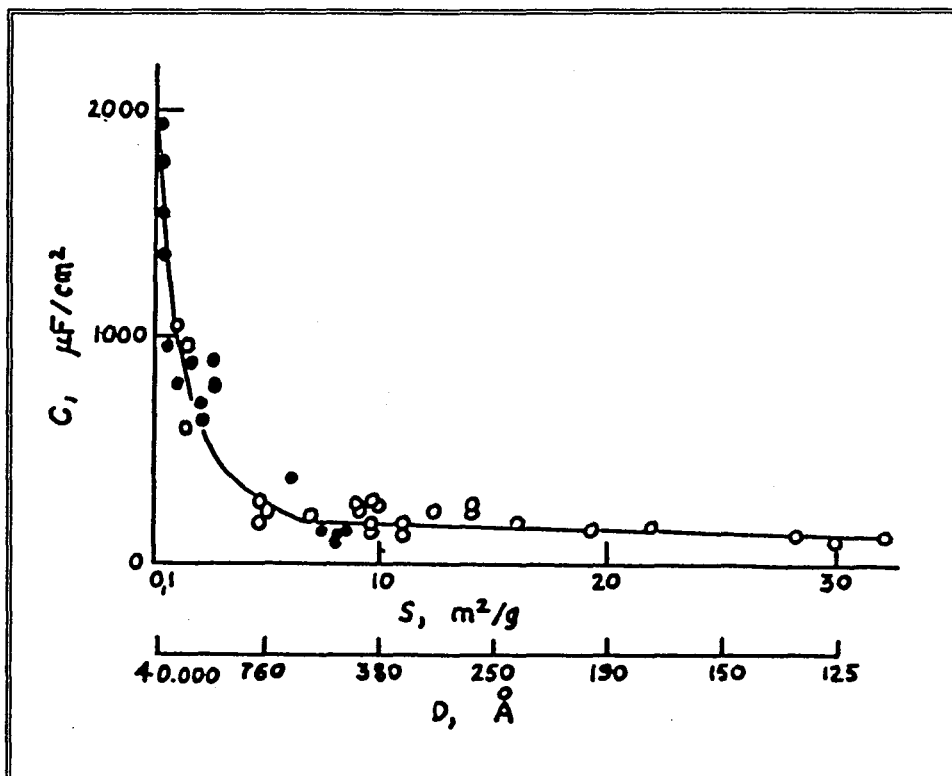


Figure II.8 :

Dépendance de la capacitance totale en fonction de l'aire spécifique (taille de la particule) de carbure de tungstène.  
( $H_2SO_4$  2M, 25°C)

Les points clairs représentent les carbures obtenus à 750°C, les points noirs ceux obtenus à 1000°C et au-dessus.

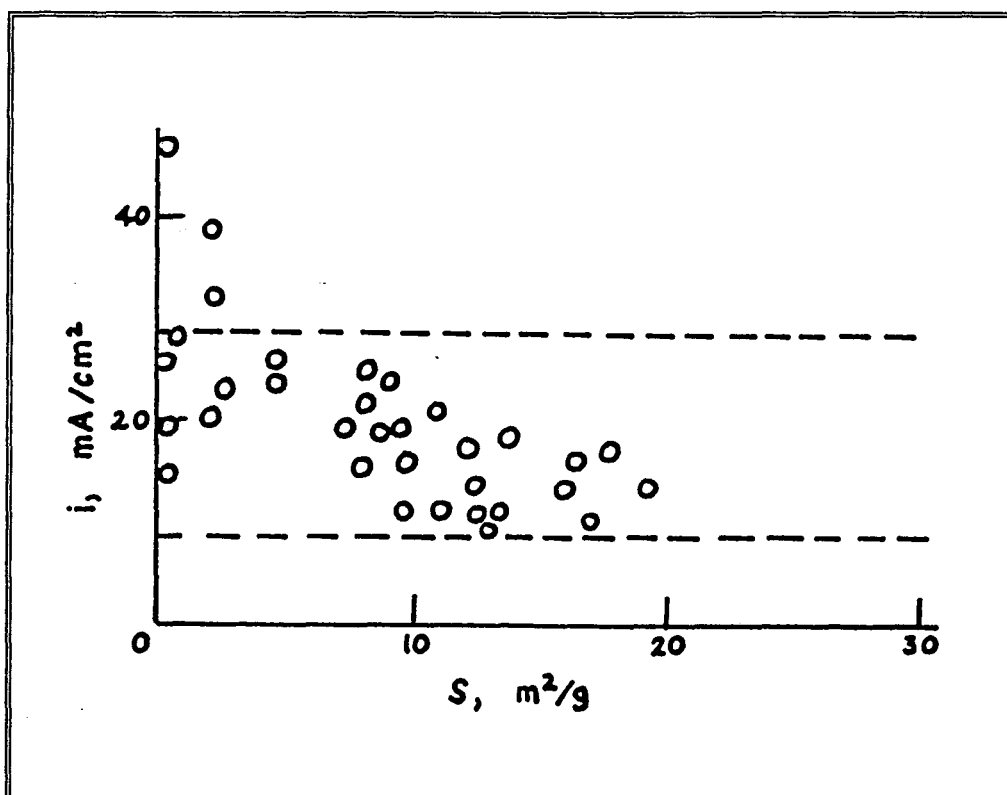


Figure II.9 :

Représentation de la densité de courant vrai en fonction de l'aire spécifique du carbure de tungstène obtenu par différentes méthodes.

L'activité spécifique des carbures de tungstène n'est pratiquement pas affectée que ce soit par (i) les différences dans le rapport W/C (ii) les facteurs technologiques relatifs à la préparation du carbure (iii) l'activation anodique. Ils expliquent ceci par le fait qu'en passant à l'état stationnaire, les états de surface de différents catalyseurs présentant une même composition s'égalisent malgré des disparités initiales.

Si la vitesse d'électrooxydation de l'hydrogène semble indépendante de la dispersion contrairement à la capacitance, on peut expliquer cette contradiction apparente par le fait que la capacitance dépend de la densité totale de sites d'adsorption alors que la vitesse d'électrooxydation ne dépend uniquement que d'un faible nombre de sites actifs. La densité totale de sites d'adsorption est dépendant en grande partie de la dispersion (la cause étant inconnue) alors que le nombre de sites actifs par unité de surface change peu avec celle-ci. La participation de peu de sites actifs pour l'oxydation électrocatalytique a été mise en évidence par des expériences réalisées avec des mélanges de H<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>S [27]. L'introduction de H<sub>2</sub>S affecte peu les courbes de charge, soit la quantité totale d'hydrogène adsorbé, mais entrave l'oxydation de l'hydrogène. H<sub>2</sub>S bloque une faible proportion du nombre total de sites ; ceci n'a pas d'effet sur l'adsorption totale de H<sub>2</sub>, mais le faible nombre de sites représente une proportion considérable des sites responsables de l'oxydation électrocatalytique de l'hydrogène.

Il est à noter que toutes les mesures ont été réalisées sur des carbures de tungstène qui ont vu l'air. Une surface propre de carbure de tungstène ne peut pas être obtenue par réduction dans l'hydrogène et évacuation comme pour les métaux car l'hydrogène ne retire pas uniquement l'oxygène mais aussi du carbone carbure, bien que faiblement. Un enrichissement en surface de W change considérablement les propriétés de celle-ci. De plus en obtenant un carbure de tungstène propre il n'y a pas de certitude que celui-ci ne serait pas oxydé par l'eau au potentiel du couple H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub> même dans une solution saturée en H<sub>2</sub>.

I. Nikolov et coll. montrent quant à eux que l'activité catalytique des carbures varie d'un ordre et demi de magnitude, le meilleur catalyseur générant une densité de courant de 4,510<sup>-8</sup>A/cm<sup>2</sup> d'aire réelle [28]. Ils concluent que les catalyseurs préparés à partir de WO<sub>3</sub> sont plus actifs que ceux préparés à partir de H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> et W et attribuent cette disparité de résultats par la différence de morphologie et composition de surface. Il est à noter que l'utilisation de la forme blanche de l'acide tungstique présentant une aire de 70 m<sup>2</sup>/g permet d'obtenir des carbures de 22 à 26 m<sup>2</sup>/g mais leur réactivité vis-à-vis de la r.i.h n'est pas celle attendue du fait de la faible résistance de ces matériaux à la corrosion [29].

En 1987 A. Kawamura et coll. essayent de clarifier l'état de l'oxygène dans WC et sa relation avec l'activité catalytique pour l'oxydation électrocatalytique du méthanol [30]. L'échantillon le plus actif pour l'oxydation du méthanol présentant 25% (pourcentage atomique) d'oxygène dans la masse,

l'état et le rôle de cet élément en quantité importante sont étudiées au moyen de DPT (Décomposition Programmée en Température) et RPT (Réaction en Programmation de Température) ainsi que par analyse de masse et de surface.

La préparation du catalyseur consiste en l'emploi d'un sel ammoniacal d'acide tungstique lyophilisé qui est converti en  $WO_3$  par chauffage dans l'air à  $500^\circ C$  pendant 6 heures ( $S_{BET} = 3,3 \text{ m}^2/\text{g}$ ). 5 grammes de cette poudre sont carburés par CO (0,1L /min) de la température ambiante à  $700^\circ C$ . La période de carburation est ajustée de façon à obtenir des carbures ayant des taux différents de carburation.

Il a été montré dans tous les cas de figure qu'après remise à l'air, la surface est plus oxydée que la masse même pour l'échantillon WC(11) carburé pendant 11 heures qui présente beaucoup de carbone libre en surface. La surface est donc oxydée par l'oxygène atmosphérique de l'air comme décrit en réf.[31]. Tous les échantillons présentent du carbone carbure en surface (SEA) excepté l'échantillon WC(11) qui est fortement recouvert de carbone libre.

L'échantillon carburé pendant 6h est le plus actif pour l'oxydation du méthanol alors que celui carburé pendant 5 heures l'est pour la r.i.h..

L'échantillon WC(6) présente un rapport atomique en masse O/W de 0,25 ; cet oxygène est considéré par les auteurs comme étant présent dans le réseau de WC pour 3 raisons :

- 1- WC(6) ne présente pas d'oxydes de tungstène comme  $WO_2$ .
- 2- La quantité d'oxygène adsorbée à la surface calculée à partir des aires spécifiques et des sections d'adsorption n'explique pas cette forte quantité.
- 3- WC(6) chauffé jusqu'à  $800^\circ C$  ne produit pas d'oxydes cristallisés.

Lors du chauffage de WC(6) dans l'hélium jusqu'à  $800^\circ C$  une partie du réseau de WC se décompose pour donner W, CO et  $CO_2$ . L'activité électrocatalytique n'est pas modifiée par une telle procédure. Ils concluent que cette forte quantité d'oxygène ne joue pas un rôle prépondérant pour l'oxydation du méthanol. Cependant le rôle d'une faible quantité d'oxygène ne peut pas être clarifié.

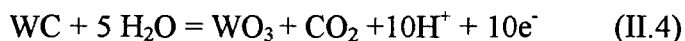
W-C(6) chauffé dans de l'hydrogène présente 2 pics d'eau dont les maximums se situent à  $520^\circ C$  et  $605^\circ C$ . Le pic à  $605^\circ C$  est attribué à la réduction d'oxydes de surface alors que celui qui apparaît à  $520^\circ C$  est considéré comme étant dû à la réduction de l'oxygène présent dans le réseau carbure. Cet oxygène est considéré comme étant plus réactif car ce pic de production apparaît à des températures plus basses.

Il a été montré que WC peut être activé soit par oxydation en solution ou en phase gaz [7, 8, 12, 32]. Un exemple particulier de cette dernière est la forte augmentation de l'activité de WC grossièrement dispersé pour l'oxydation de l'hydrogène après stockage à l'air pendant plusieurs années comme observés par Böhm et coll. [1, 5]. L'activation en solution peut être obtenue par la présence

d'oxydants [32] ou par polarisation anodique (traitement potentiostatique à 0,5-1V/ERH). Dans de nombreux cas celle-ci ne peut se voir qu'en présence de réducteurs tels H<sub>2</sub>, HCHO ou N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> [2, 34]. L'activation anodique de WC est expliquée à partir de la formation de bronzes de tungstène [2, 34], de composés similaires à WO<sub>3</sub> à la surface [20, 32, 35-38]. Cependant les valeurs d'activité catalytique [39-42] et de conductivité sur les oxydes de tungstène contredisent de telles vues ; en références [28, 43] il a été montré que le lavage des phases oxydes de la surface de carbure résulte en une activation additionnelle. L'interprétation de l'activation comme une augmentation de l'aire BET [25] n'est pas en accord avec les valeurs expérimentales [43, 44] pour une gamme variée de matériaux.

Les travaux de Zoltowsky [45] visent à obtenir plus d'informations sur le processus d'activation sur électrodes de carbures de tungstène par voie électrochimique. La nature de l'activation sur des électrodes de carbure de tungstène pour la r.i.h. résultant d'un traitement prolongé des électrodes à un potentiel de +0,7V a été étudiée sur des électrodes lisses dans des électrolytes 0,5M en sulfate pour des pH allant de 0,3 et 1,85 à 80°C par des méthodes potentiostatiques et potentiodynamiques. Les résultats suggèrent que même à de faibles potentiels anodiques un processus d'adsorption-désorption a lieu, réduisant l'activité de l'électrode pour la r.i.h. jusqu'à zéro à environ +0,55V/ERH. La surface serait partiellement recouverte d'une couche d'adsorption d'oxygène et de groupements OH. A des potentiels plus élevés une forte corrosion apparaît à la surface de l'électrode, ceci avec une aire vraie pratiquement inchangée et une augmentation de la capacitance totale.

Le mécanisme de l'activation consisterait tout d'abord en une forte corrosion anodique à la surface de W-C. Selon le processus décrit par Vorrhies en accord avec l'équation bilan donnée ci-dessous [20] le fait de porter le potentiel à 0,7V/ERH pendant une heure conduit à corroder une centaine de couches de WC.



Ensuite il faut attendre un temps suffisant long pour que la dépassivation puisse avoir lieu. Celle-ci consiste non seulement en la désorption de la couche d'adsorption mais aussi du lavage des produits solides résultant du processus de corrosion à partir de la surface. Selon les références [2, 34], cette dépassivation ne serait effective qu'en présence d'un réducteur (hydrogène ou hydrazine) dans l'électrolyte. Ceci est en contradiction avec les résultats de cette étude. Ces observations contradictoires apparentes peuvent se concilier si l'on suppose que le produit originel du processus de corrosion, probablement WO<sub>3</sub> ou plutôt WO<sub>3-x</sub> (x ≥ 0) ayant une faible solubilité dans l'électrolyte peut être chimiquement réduit au voisinage de la surface de l'électrode par un agent réducteur présent dans l'électrolyte pour donner WO<sub>3-y</sub> (y > x) d'une plus grande solubilité qui sera lavé et entraîné dans l'électrolyte.

Dans le cas des électrodes poreuses, le transport des produits de corrosion est plus difficile surtout dans sa forme originelle et non réduite chimiquement.

Le processus de corrosion entraîne la coupure des liaisons W-C et la formation d'un produit solide volumineux. Lorsque le processus stoppe par diminution du potentiel les atomes d'oxygène restent irréversiblement à la surface à la place d'atomes de carbone carbure, ceci est probablement la principale raison de l'augmentation de l'activité de WC pour la r.i.h.. Le processus de corrosion n'augmente pas l'aire de l'électrode mesurée électrochimiquement à bas potentiels ; les valeurs de la capacitance de la double couche sont peu augmentées par l'activation. Cependant la capacitance électrochimique totale augmente avec l'activation, ceci pourrait s'expliquer du fait que l'adsorption dissociative de l'hydrogène ne s'effectuerait qu'à la proximité des atomes d'oxygène [12].

Zoltovsky essaye de connecter ces conclusions avec la composition de surface de WC observée dans les conditions de ultra-haut vide par Ross et Stonehart [12]. Les atomes d'oxygène implantés à la surface de WC devraient être dans un état covalent liés aux atomes de tungstène de degré 0. La couche d'adsorption serait composée d'atomes d'oxygène dans un état ionique ( $O^{2-}$ ) liés à des atomes de degré d'oxydation +5. Les atomes de  $W^{+6}$  observés à la surface de WC dans les conditions de ultra-haut vide serait le résultat de l'oxydation de la surface à l'air avant de placer l'échantillon dans la chambre ultra-haut vide. Cependant il doit être souligné que l'électrochimie des oxydes est complexe [46, 47], par voie de conséquence cette description apparaît comme une simplification grossière.

La même année Tsirlina et Petrii publient des résultats sur l'influence de la non-stoechiométrie et de l'oxydation anodique sur les propriétés électrochimiques des carbures WC,  $W_2C$ ,  $Cr_3C_2$  et  $Cr_7C_3$  à partir de mesures de courbes de charge, de courbes potentiodynamiques pour la r.i.h. et la réaction de dégagement d'hydrogène, d'adsorption d'ions, de caractérisation SPX ainsi que de l'analyse des produits de corrosion [48].

A propos de la composition de surface il apparaît que les processus de charge et de décharge pour les carbures soient en de nombreux points identiques à ceux observés en références [39-41] pour les bronzes de tungstène (réversibilité des courbes I-E, position des pics, région de forte corrosion à  $E > 1V$ ). Cette similarité laisse des raisons de supposer que dans la région anodique en potentiel des composés similaires à  $H_yWO_3$  ( $y < 1$ ) forment une partie de la surface du carbure et que le rapport  $W(V)/W(VI)$  dans  $H_yWO_3$  dépend de la valeur de E. Par voie de conséquence les processus de charge-décharge se réduisent au processus de réduction-oxydation de  $H_yWO_3$ . Des atomes de plus basses valence sont présents à la surface du carbure à -0,1V jusqu'à -0,2V et sont des centres actifs pour les réactions d'hydrogène.

L'oxydation à l'air des carbures procède plus ou moins rapidement selon le nombre de défauts dans la structure du matériau qui augmente avec la dispersion de celui-ci. Ainsi les échantillons les plus dispersés s'oxydent plus rapidement avec une prédominance de hautes valences du tungstène.

Un défaut en carbone carbure conduit à une plus grande oxydation de la surface qui ce faisant stabilise le carbure vis-à-vis d'une nouvelle oxydation. Les auteurs pensent que la surface doit présenter un certain optimum de composition de surface oxydée à chaque potentiel pour assurer une vitesse maximale pour la r.i.h..

Il ne faut pas oublier de citer les travaux de Kawamura et coll. sur les carbures mixtes de molybdène et de tungstène qui s'avèrent actuellement être les meilleurs catalyseurs pour la r.i.h. et pour la réaction d'oxydation du méthanol. Ainsi en 1983 l'équipe de Kawamura chez Hitachi rapportent l'obtention de carbures mixtes de molybdène et de tungstène par une nouvelle voie synthétique [49]. Un film métallique est obtenu par décomposition chimique en phase vapeur de  $W(CO)_6$  et  $Mo(CO)_6$  sur fibre de carbone. La carburation s'effectue à  $820^\circ C$  sous CO. Le catalyseur le plus actif pour la r.i.h. est obtenu par décomposition chimique en phase vapeur (DCV) à  $450^\circ C$  en partant de 10mg de  $W(CO)_6$  et 2 mg de  $Mo(CO)_6$ . La carburation s'effectue à  $820^\circ C$  avec 500 Torr de CO pendant 1 heure. Le catalyseur ainsi obtenu présente la structure hexagonale de WC (a:2,89Å; c:2,85 Å) et peu de carbone libre en surface comme observé par spectroscopie Auger.

L'activité d'un carbure (W,Mo)C déposé sur une électrode de papier de carbone donne une densité de courant de  $0,12 A/m^2$  (surface réelle) pour la r.i.h. en solution acide à 0,2V/ERH et à  $50^\circ C$ . Par rapport au meilleur catalyseur de carbure de tungstène WC de AEG Telefunken (densité de courant de  $0,02 A/m^2$  (surface réelle) à 0,2V/ERH et  $22^\circ C$  [8]), le carbure mixte donne une densité de courant estimée à  $0,03 A/m^2$  soit une densité de courant d'échange estimée à  $0,03 A/m^2$ .

En 1985 la même équipe montre que les performances catalytiques de ces carbures mixtes peuvent être augmentées vis-à-vis de la r.i.h. par exposition du film métallique obtenu par DCV à une pression d' $H_2O$  de 20 à 30 Torr entre 5 et 30 min [50]. Par AES il est montré que le film après DCV inclue une quantité significative de carbone libre et que celui-ci n'est pas distribué uniformément à la surface mais aussi dans une partie plus profonde du film. Le rapport C/Mo+W est de 0,2 et celui de Mo/(W+Mo) est de 0,44 alors que les quantités de départ étaient prévues pour un rapport de 0,2. Le film traité sous  $H_2O$  ( $820^\circ C$ , 20Torr, 5min) présente une augmentation significative d'oxygène que l'on retrouve jusqu'à une profondeur de 100Å de la surface originelle. Le rapport O/métal entre 20 et 100Å est d'environ 0,3 ce qui coïncide avec la composition  $W_3O$  ou  $(W,Mo)_3O$  connue pour être la forme  $\beta W$  alors que par DRX on ne détecte que du tungstène. Parallèlement à l'introduction d'oxygène, le traitement à la vapeur d'eau élimine le carbone de surface vraisemblablement sous forme de CO. Un



autre effet important est la diminution significative du Mo partant vraisemblablement sous forme de  $\text{MoO}_3$ . L'échantillon le plus actif pour la r.i.h. présente un rapport C/métal de 0,88 qui décroît à 0,67. Le spectre Auger du carbone ne montre plus de carbone de contamination.

A partir de différentes observations obtenues par AES et par DRX les auteurs suggèrent que le film obtenu à  $450^\circ\text{C}$  contient du  $\text{Mo}_2\text{C}$  inclu dans du W métallique. La carburation d'un tel film sous CO aurait pour conséquence d'engendrer une mauvaise dispersion de Mo du fait qu'à cette température la diffusion du carbone est très faible. Le rôle de l'eau serait de permettre une meilleure dispersion de celui-ci. Ainsi lorsque le film est exposé à la vapeur d'eau, le cluster de  $\text{Mo}_2\text{C}$  se décomposerait à sa surface pour donner vraisemblablement le composé  $(\text{W},\text{Mo})_3\text{O}$ . Conséquence de cette modification, la distribution de surface en Mo serait beaucoup plus homogène car une structure ouverte de sous-oxydes permettrait au Mo de diffuser vers la surface de la couche. Cette homogénéité de surface serait préservée dans le carbure après traitement sous CO.

Le meilleur catalyseur génère une densité de courant d'oxydation de  $\text{H}_2$  de  $0,27\text{A}/\text{m}^2$  (aire active) dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M à  $0,2\text{V}/\text{ERH}$  à  $50^\circ\text{C}$ .

La préparation des composés ci-dessus étant coûteuse l'équipe de Kawamura s'est tournée vers la synthèse de poudres de carbures mixtes de molybdène et de tungstène préparés à partir de sels mixtes lyophilisés de tungstène et de molybdène ( $\text{Mo}/\text{W}+\text{Mo} = 0,1$ ) carburés à  $700^\circ\text{C}$  sous CO ( $100\text{ cm}^3/\text{min}$ ) avec des périodes de carburation différentes. Les aires obtenues sont de 20 à  $30\text{ m}^2/\text{g}$ , les échantillons n'étant testés que pour l'oxydation de l'hydrogène [31].

En 1991, G. Bronoel et coll. testent différents carbures de tungstène et des mixtes molybdène tungstène[51]. Les expériences ont été conduites avec des carbures massifs et supportés sur charbon actif. La densité de courant maximale est obtenue pour un carbure de tungstène supporté sur charbon actif qui donne une densité de courant d'échange de  $4,8\mu\text{A}/\text{cm}^2$  (aire déterminée par chimisorption de CO). Il est à noter que les mixtes donnent des valeurs moindres à celles mentionnées ci-dessus, l'activité diminuant avec l'augmentation de la teneur en Mo.

La même année, Bronoel effectue une mise au point sur l'utilisation de catalyseurs non précieux pour la réaction d'oxydation de l'hydrogène [52]. Par rapport aux résultats obtenus à température ambiante sur un WC dispersé sur noir de carbone donnant des valeurs de  $i_0$  de  $5\mu\text{A}/\text{cm}^2$  et un coefficient de transfert de 0,5 à comparer avec les valeurs de  $i_0$  de  $30\mu\text{A}/\text{cm}^2$  et de  $\alpha = 0,62$  pour le platine dispersé sur le même support il devrait être démontré conformément aux prévisions théoriques que l'on peut réaliser avec ce catalyseur non précieux une électrode à triple contact débitant une densité de courant apparente de  $30\text{mA}/\text{cm}^2$  pour une surtension de  $100\text{mV}$ ; à  $60^\circ\text{C}$  cette densité de courant étant de  $70\text{mA}/\text{cm}^2$ . A partir de ces bases, Bronoel considère que pour satisfaire les objectifs

*pile pour véhicule électrique* il convient d'augmenter d'un facteur 3 l'activité du catalyseur, compte tenu de la nécessité d'obtenir des densités de courant apparentes de l'ordre de 200 mA/cm<sup>2</sup>. Cet accroissement d'activité peut être raisonnablement espéré en améliorant la dispersion du carbure sur le support afin d'en accroître la surface réactionnelle.

Les travaux de recherche initiés dans les années 1970 ayant trait à la sélection d'un matériau conducteur à faible coût, résistant à l'empoisonnement, capable de catalyser l'oxydation de l'hydrogène en milieu acide sans être corrodé se sont focalisés rapidement sur le carbure de tungstène.

Ross et Stonehart corrélaient pour la première fois les caractéristiques de surface du carbure de tungstène avec les propriétés chimisorptives de l'hydrogène en phase liquide et en phase gaz. Il ressort de cette étude les conclusions suivantes :

- (i) Le carbone libre a un rôle inhibiteur vis-à-vis des sites actifs pour l'électrooxydation de l'hydrogène.
- (ii) Le catalyseur le plus actif, c'est à dire l'échantillon AEG Telefunken (équipe de Böhm) présente la particularité de chimisorber l'oxygène sous une forme particulièrement réductible par l'hydrogène. Ses caractéristiques se résument ainsi :

Par AES on note un excès de tungstène par rapport aux échantillons commerciaux. Après décapage ionique le rapport C/W est proche de 0,5 et celui de O/W de 0,15. Par SPX on note deux valences du W : 66% de W<sup>0</sup> et 33% de W<sup>+6</sup>. Par DRX on observe une diminution du paramètre c. Les auteurs concluent que la surface active présente des atomes d'oxygène en plus des atomes de tungstène et de carbone. Ceux-ci se trouvent dans un état covalent et viennent se positionner dans les sites prismatiques des atomes de carbone. Aucune preuve directe ne vient étayer cette conclusion. Sans trop anticiper sur nos résultats, il est clair que la diminution du paramètre c n'est pas un critère d'insertion d'oxygène dans le réseau carbure. De plus aucune preuve n'est donnée par SPX quant à l'existence de cet oxygène covalent. Les résultats de décapage ionique sont eux aussi à prendre avec précaution sachant que les atomes les plus légers sont les plus faciles à partir.

## CHAPITRE II

### ADSORPTION ET CINÉTIQUE ELECTROCHIMIQUE

#### I/ CARACTERISTIQUES DE L'ADSORPTION SUR PLATINE

##### I.1/Thermodynamique et cinétique d'adsorption de l'hydrogène sur platine [54]

Le nombre de molécules  $n$  d'un gaz (sous une pression  $p$  et une température  $T$ ) adsorbées à l'équilibre sur une surface présentant  $N$  sites est en accord avec la thermodynamique statistique :

$$n/(N-n) = [p/kT](Z_A/Z^\circ)\exp(E_{ad}/kT) \quad (\text{II.5})$$

où :

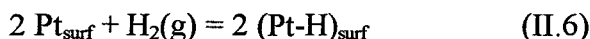
$k$  est la constante de Boltzmann

$Z_A$  : la fonction de partition de la molécule adsorbée

$Z^\circ$  : la fonction de partition de la molécule libre

$E_{ad}$  : chaleur d'adsorption (représente l'énergie perdue ou la chaleur dégagée lors de l'adsorption d'une molécule.

Dans le cas de la chimisorption dissociative de l'hydrogène sur platine on peut écrire la réaction:



Pour un métal comme le platine, où l'énergie de liaison Pt-H compense celle de dissociation de la molécule d'hydrogène ( $E_{\text{dissH}_2}$ ),  $E_{ad}$ , qui est égale à la chaleur d'adsorption, peut être obtenue à partir de l'équation :

$$E_{ad} = 2 E_{\text{Pt-H}} - E_{\text{dissH}_2} \quad (\text{II.7})$$

De nombreux travaux ont été dévolus à la détermination de ces variables [55-58]. Les énergies d'adsorption  $E_{ad}$  sont mesurées soit directement par calorimétrie ou indirectement par mesure de  $p=f(T)$  à taux de recouvrement constant (isochore) en accord avec l'équation :

$$p = [\theta/(1-\theta)](1/\lambda) \quad (\text{II.8})$$

où  $\lambda$  représente le coefficient d'adsorption :

$$\lambda = [1/kT](Z_A/Z^\circ)\exp(E_{ad}/kT) \quad (\text{II.9})$$

ou en négligeant les variations du facteur entropique avec la température :

$$\text{Ln}(p) = -E_{ad}/kT + \text{constante} \quad (\text{II.10})$$

Les énergies d'adsorption peuvent être obtenues à partir d'expériences de thermodésorption [55,56,58,59]. Lorsque les molécules touchent la surface, le nombre de collisions  $v$ , est une fonction de la température  $T$  et de la pression  $p$ , en suivant l'équation de Knudsen :

$$v = p/(2\pi mkT)^{1/2} \quad (\text{II.11})$$

( $m$  = masse moléculaire;  $k$  = constante de Boltzmann).

La comparaison entre les vitesses d'adsorption et le nombre de collisions montre que la probabilité de collage de l'hydrogène sur le platine est grande (proche de 1). Ainsi, toute molécule qui arrive au contact d'une surface nue de platine s'adsorbe. Ceci montre que l'adsorption d'hydrogène sur platine est une réaction non activée avec une énergie d'activation proche de zéro.

Par ailleurs l'énergie d'adsorption,  $E_{ad}$ , est donnée par la différence entre l'énergie d'activation de désorption et l'énergie d'activation d'adsorption :

$$E_{ad} = E_d - E_a \quad (\text{II.12})$$

La détermination expérimentale de l'énergie d'activation de désorption de l'hydrogène sur platine conduit à l'évaluation de l'énergie d'adsorption.

La vitesse de désorption avec recombinaison de deux atomes, comme pour  $H_2$ , est donnée par:

$$-d\theta / dt = kT/h \exp(-E_d/kT) \theta^2 \quad (\text{II.13})$$

En tenant compte qu'au maximum du pic de thermodésorption  $-d^2\theta / dt^2 = 0$ , l'énergie d'adsorption est donnée par :

$$E_d = E_{ad} = RT_{max} \ln((kT_{max}/h) / (dT/dt)) \quad (\text{II.14})$$

( $T_{max}$  : température au maximum du pic de thermodésorption;  $dT/dt$  : gradient de température).

Les valeurs de  $E_{ad}$  et par voie de conséquence celle de  $E_{Pt-H}$  qui correspondent aux trois plans du platine à bas indices sont données **tableau II.9**. Sur chaque plan, on observe deux états d'adsorption. Ils correspondent à deux énergies de liaison, l'une faible, l'autre forte. Enfin plus le plan est ouvert et plus forte sera l'énergie de liaison Pt-H, ce qui signifie que l'hydrogène est adsorbé avec de plus fortes énergies sur les atomes de platine de nombre de coordination faible.

Surface de Pt	$E_{ad}$ (kJ/mol)	$E_{Pt-H}$ (kJ/mol)
Pt(100)	51,94	242,263
Pt(110)	58,79	245,256
Pt(111)	42,75	237,254

**Tableau II.9 :**  
Chaleur initiale d'adsorption de l'hydrogène sur platine [60].

**I.2/ Adsorption de l'hydrogène sur platine en phase liquide : étude électrochimique**

Sur un catalyseur au platine les réactions d'électroréduction de protons ou d'électrooxydation de l'hydrogène sont rapides, par voie de conséquence l'équilibre correspondant à la réaction totale :



est assuré à chaque moment.

Ainsi, tout catalyseur travaillant en phase liquide et en présence d'hydrogène se comporte comme une électrode réversible à hydrogène dont le potentiel obéit à la loi de Nernst :

$$E = 0,06 \lg[\text{H}^+] - 0,03 \lg p\text{H}_2 \quad (T \approx 298\text{K}; E^\circ = 0\text{V}) \quad (\text{II.16})$$

Par conséquent pour une concentration en protons définie par le solvant la mesure du potentiel est une mesure de la pression d'hydrogène à proximité du catalyseur, donc en tenant compte des lois de la chimisorption, c'est la mesure du taux de recouvrement en hydrogène.

**I.2.1/ Définition du taux de recouvrement en hydrogène**

La méthode utilisée consiste à intégrer la quantité d'électricité associée, soit à l'hydrogène adsorbé sur le catalyseur :



soit à l'électroréduction des protons :



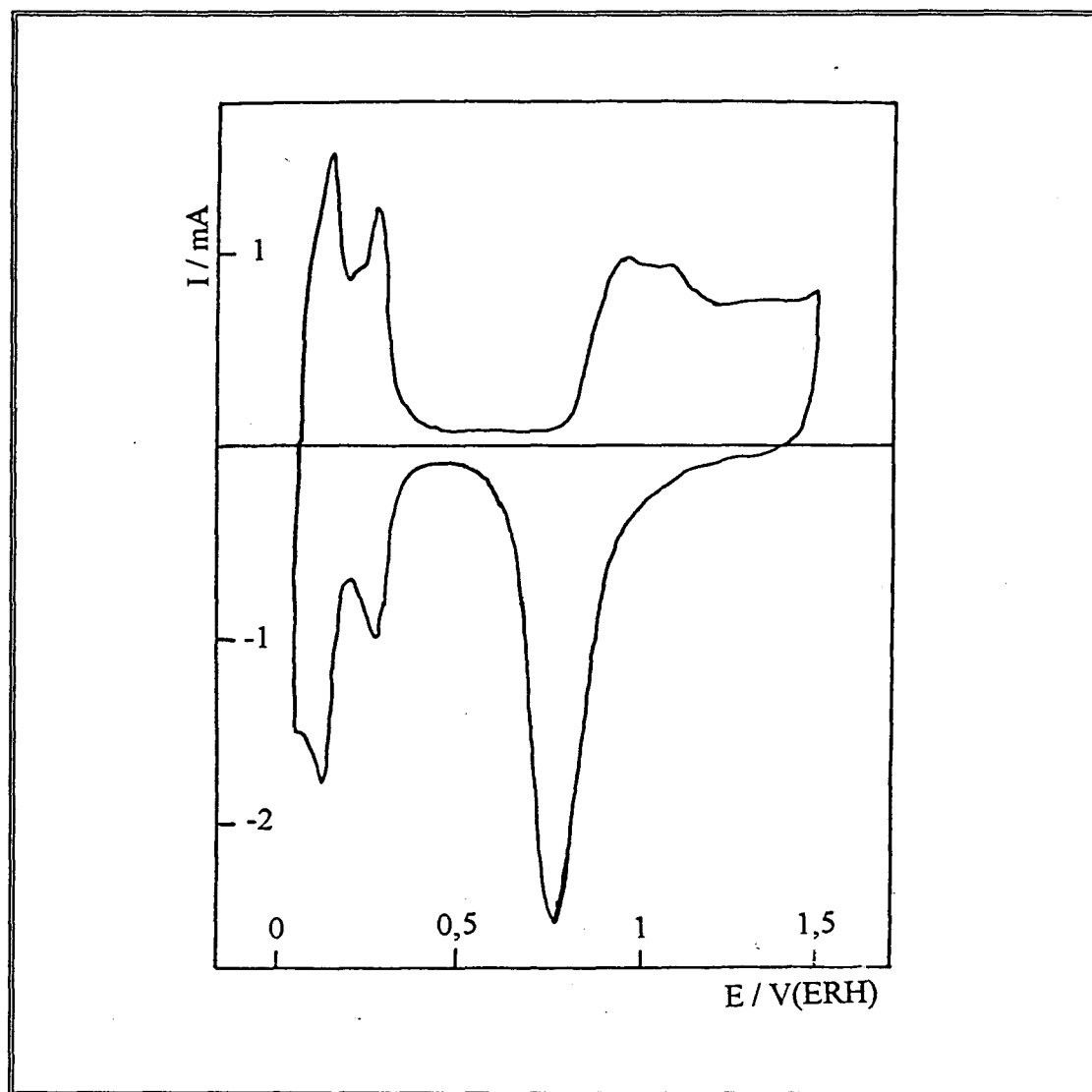
qui conduit à la formation d'une monocouche ou à la fraction d'une monocouche d'hydrogène adsorbé.

D'un point de vue expérimental, la voltammétrie cyclique avec une variation linéaire de potentiel qui permet d'étudier les phénomènes transitoires apparaissant à l'interface électrode-solution a été largement utilisée. Le principe de cette technique consiste à appliquer à l'électrode de travail un potentiel  $E$  variant de façon linéaire avec le temps entre deux valeurs extrêmes ( $E_c$  : limite cathodique ;  $E_a$  : limite anodique) et à enregistrer la courbe  $i = f(E)$ . La courbe résultante est caractérisée par des pics de courant variés qui correspondent à différentes réactions chimiques. Le voltammogramme d'un catalyseur polycristallin de platine peut ainsi être divisé en trois domaines (**figure II.10**) :

i) La partie I correspond à l'adsorption (intensité négative :  $\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{H}_{\text{ads}}$ ) et à la désorption (intensité positive  $\text{H}_{\text{ads}} = \text{H}^+ + \text{e}^-$ ) de l'hydrogène. La totale symétrie des courbes anodique et cathodique confirme la réversibilité de l'équilibre de  $\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$  sur le platine (entre 0 et 0,4 eV/ERH).

ii) La partie II où aucune réaction électrochimique ne se passe (entre 0,4 et 0,6 V).

iii) La partie III correspond à l'adsorption et à la désorption d'oxygène. L'absence de symétrie entre les pics obtenus indique que la cinétique de la réaction totale  $\text{H}_2\text{O} = \text{O}_{\text{ads}} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$  est lente (entre 0,6 et 1,3 V).



**Figure IL.10 :**  
Voltammogramme sur un catalyseur au platine réalisé dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5M

Par intégration de la partie anodique et cathodique de l'aire de l'hydrogène du voltammogramme, on obtient la quantité d'électricité  $Q^{\circ}_{\text{H}}$ , ce qui permet de calculer le nombre d'atomes d'hydrogène adsorbés sur le platine.

Bien que ces mesures soient réalisées en présence de solvant, qui est plus ou moins adsorbé à la surface du catalyseur, toutes les études qui comparent les résultats obtenus par chimisorption d'hydrogène en phase gaz ou par caractérisation physique des solides (Microscopie Electronique à Transmission ; Diffraction des Rayons X) ont montré que la voltammétrie cyclique compte en moyenne un atome d'hydrogène pour un atome de platine accessible [61,62].

### I.2.1/ Thermodynamique de l'hydrogène adsorbé en phase liquide

Le potentiel auquel la réaction électrochimique se déroule peut être corrélé à l'énergie libre correspondant à cette réaction qui est donnée par l'équation de Gibbs :

$$\Delta_r G = -nFE = \Delta_r H - T\Delta_r S \quad (\text{II.19})$$

Le voltammogramme montre deux pics d'adsorption d'hydrogène et de désorption qui correspondent à deux potentiels différents, par conséquent à des énergies d'adsorption différentes ; le premier pic relatif à de l'hydrogène fortement lié apparaît à un potentiel  $E = 0,26\text{V/ERH}$  (faible taux de recouvrement en hydrogène). Le second pic qui correspond à un hydrogène faiblement lié apparaît à  $E = 0,13\text{V/ERH}$  (fort taux de recouvrement).

## II/ CARACTERISTIQUES DE L'ADSORPTION SUR CARBURE DE TUNGSTENE

### II.1/ Adsorption de l'hydrogène en phase gaz sur carbure de tungstène

La thermodésorption d'hydrogène préalablement adsorbé sur une surface de carbure de tungstène propre a été étudiée par Wehrer et coll. [63]. Les mesures sont réalisées dans un système à flux et sous la pression atmosphérique. Les échantillons de carbure de tungstène sont synthétisés dans un appareil de chimisorption par carburation de l'oxyde de tungstène  $\text{WO}_3$  ou du complexe  $(\text{W}_{12}\text{O}_{41})(\text{NH}_4)_{10}(\text{H}_2\text{O})_{15}$  à 1150K sous flux du mélange gazeux  $\text{CH}_4$  (20%) +  $\text{H}_2$  (80%) (débit gazeux : 50mL/min ; durée : 1 à 12 heures). L'élimination du carbone libre s'effectue par réaction avec l'hydrogène vers 1050K sur une durée qui dépend des conditions de carburation, soit de 60 à 150 min. Les traitements à haute température sous hydrogène pour des durées importantes ayant pour effet secondaire de détériorer la surface de l'échantillon, les auteurs soumettent celui-ci, de manière systématique pour disposer de la même surface, à la séquence réactionnelle suivante : carburation suivie d'une élimination du carbone excédentaire dans les mêmes conditions que précédemment si ce n'est que la durée est moindre (10 min pour la carburation et 5 min pour le traitement sous  $\text{H}_2$ ). Les profils de thermodésorption de l'hydrogène chimisorbé à la surface de WC représentés **figure II.11** sont obtenus après mise en contact de l'échantillon avec l'hydrogène à 198K et 298K durant 10 minutes (ce qui correspond sensiblement à l'obtention de l'état d'équilibre) et après saturation de l'échantillon par l'hydrogène réalisée en refroidissant l'échantillon de 900K à 298K (50K par minute) en présence d'hydrogène. Le **tableau II.10** rassemble les quantités de gaz chimisorbés.

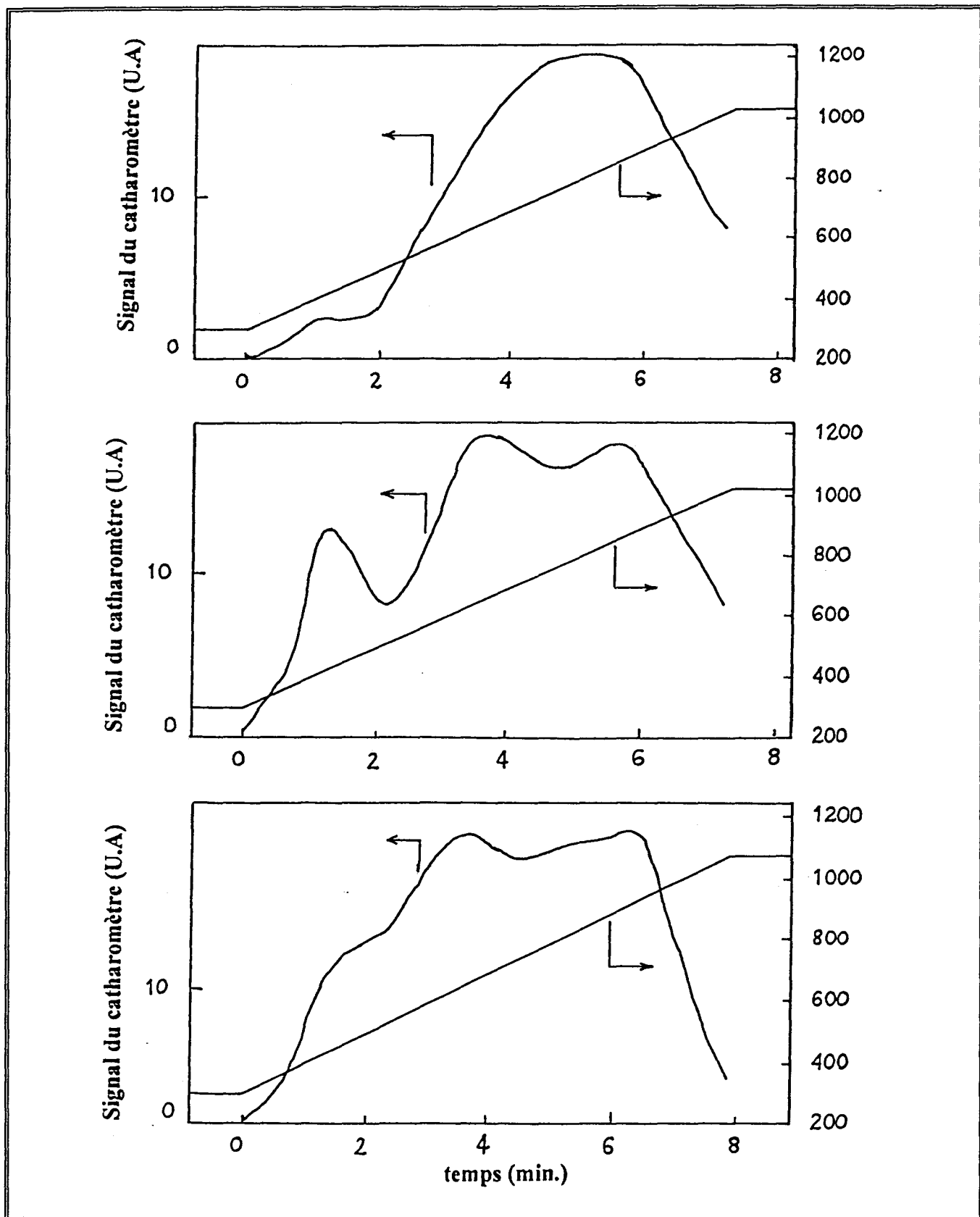


Figure II.11 :

- Profils de thermodesorption de l'hydrogène chimisorbé à la surface d'un carbure de tungstène
- a) après saturation de l'échantillon dans  $H_2$  à 198K
  - b) après saturation de l'échantillon dans  $H_2$  à 298K
  - c) après saturation de l'échantillon dans  $H_2$  durant son refroidissement (de 900K à 298K).



Espèce adsorbée	méthode	densité			densité F. H. Ribeiro [64]
		P. Wehrer			
H		198K	298K	>298K	298K
	pulses	0,54	0,57		
	équilibre	0,60	0,74	1,10	0,37

Tableau II.10 :

Quantités d'hydrogène adsorbé sur une surface de carbure de tungstène WC.  
(convention : 1 monocouche =  $10^{15}$  espèces adsorbées/cm<sup>2</sup> ↔ densité = 1)

Au vu de la **figure II.11**, il apparaît qu'après mise en contact de l'échantillon avec de l'hydrogène à 198K pendant 10 minutes, celui-ci se désorbe sous forme d'un pic assez large. Par contre après 10 minutes à 298K, la désorption d'hydrogène donne lieu à trois pics discernables vers 450K, 600K et 900K. Après saturation de l'échantillon dans H<sub>2</sub> durant son refroidissement de 900K à 298K, le profil qui englobe les précédents, est ici complètement différent et les pics sont peu apparents. Les différences entre ces courbes sont expliquées de deux manières non exclusives par les auteurs :

i) d'une part l'adsorption serait non activée sur certains sites. Le profil (a) obtenu à 198K peut raisonnablement être attribué entièrement à une adsorption de ce type alors que sur d'autres sites elle serait activée, cette dernière prenant de plus en plus d'importance au fur et à mesure que la température d'adsorption croît (cas des profils (b) et (c)). Il est à noter que l'existence d'une telle adsorption activée a déjà été proposée par J. B. Benziger et coll. [65].

ii) d'autre part l'hydrogène serait susceptible de modifier la surface du carbure, peut-être dès la température ambiante, soit par des processus de reconstruction, soit plus probablement en réagissant avec le carbone superficiel pour donner du méthane. Dans ce dernier cas l'augmentation de la chimisorption d'hydrogène refléterait le caractère plus métallique de la surface de l'échantillon.

Il est clair que ces profils liés à la distribution énergétique des sites d'adsorption et à leur localisation à la surface sont des révélateurs de l'état qualitatif de la surface. Tous les échantillons étudiés dans ce travail présentant cette reproduction dans le tracé des courbes de thermodésorption de la **figure II.11** et une constance dans la quantité d'hydrogène adsorbé, on peut légitimement penser que tous ces catalyseurs présentent une même surface. A contrario les auteurs montrent que toute contamination de la surface par l'oxygène et le carbone entraîne une altération plus ou moins profonde de ces profils en même temps évidemment qu'une modification des quantités de gaz adsorbé.

Il est à noter que la technique de dosage de l'oxygène chimisorbé par l'hydrogène proposée anciennement par J. E. Benson et M. Boudart [66] pour certaines surfaces métalliques n'est pas exploitable dans cette étude. En effet à 298K, l'oxygène chimisorbé n'est pas déplacé par l'hydrogène ; même à plus haute température cette méthode ne conduit pas à des résultats quantitatifs.

Les caractéristiques de chimisorption rapportées ici n'étant pas celles du carbone, qui ne chimisorbe pas l'hydrogène moléculaire à température ambiante, ni celles du tungstène, qui donne lieu à des adsorptions d'hydrogène et d'oxyde de carbone plus importantes que celles obtenues dans ce travail [65], les auteurs pensent avoir affaire à une surface de WC. Ceux-ci soulignent à nouveau comme l'avait fait précédemment Frennet et coll. [67] le rôle ambigu de l'hydrogène qui servant à éliminer le carbone excédentaire risque de décarburer partiellement la surface de l'échantillon avant thermodésorption. Ainsi des courtes séquences "carburation-action de l'hydrogène-recuit sous gaz rare" précèdent les chimisorptions afin d'éviter un contact prolongé entre le carbure et l'hydrogène. Le traitement terminal de recuit de l'échantillon à haute température sous gaz rare vise précisément à corriger un éventuel début de décarburation superficielle. Même dans ces conditions l'élimination totale du carbone excédentaire par l'hydrogène sans altérer la surface du carbure de tungstène reste une opération difficile au résultat sans doute imparfait.

En ce qui concerne les données fournies par la littérature concernant la chimisorption de l'hydrogène sur des surfaces de carbure de tungstène WC, Wehrer et coll. pensent fortement que les résultats antérieurs faisant état d'une faible chimisorption de  $H_2$  sont relatifs à des surfaces de tungstène plus ou moins contaminées par l'oxygène ou le carbone [7,68]. Par contre ils ne remettent pas en cause les résultats de Madix et coll. [69] du fait que les états de surface étaient contrôlés en permanence. Ces derniers ont montré que la carburation de la face (100) d'un monocristal de tungstène supprime la chimisorption d'hydrogène, mais non celle de monoxyde de carbone et d'oxygène. P. Wehrer conclue que le comportement tout à fait différent des poudres de carbure de tungstène tient à la diversité des faces cristallines présentes et au caractère très hétérogène de la surface.

Sur le plan qualitatif les résultats sont davantage en accord avec ceux de F. H. Ribeiro et coll. et montrent que la surface de carbure de tungstène est aussi réactive qu'une surface métallique. Pour tenter d'expliquer les écarts de quantités d'hydrogène chimisorbé de l'ordre de 40%, les auteurs suggèrent un contenu en carbone superficiel de réseau différent.

Comparé au platine le carbure de tungstène WC chimisorbe moins d'hydrogène et, surtout, les spectres de thermodésorption sont tout à fait différents. Le carbure de tungstène se singularise surtout par une chimisorption de l'hydrogène particulièrement forte : avec le platine l'ultime pic de thermodésorption se situe à 600K [59], alors qu'avec le carbure de tungstène on le trouve vers 900K. Le spectre de thermodésorption sur tungstène polycristallin n'étant pas connu dans ces conditions expérimentales, en considérant parmi les spectres de thermodésorption d'hydrogène connus ceux des métaux pour lesquels l'énergie de la liaison H-métal est comparable à celle de la liaison H-tungstène, c'est le cas notamment du nickel, on constate là encore une désorption plus aisée de l'hydrogène

chimisorbé vis-à-vis de celle du carbure de tungstène WC [70]. La présence de carbone carbure modifie donc de façon importante les propriétés du tungstène vis-à-vis de la chimisorption de l'hydrogène.

Il est à noter que cette surface de WC propre et reproductible chimisorbe des adsorbats variés : O, N, CO (les quantités d'atomes adsorbés qui se chimisorbent à 298K correspondent aux densités superficielles suivantes : 1,3 ; 0,11 ; 0,65.

*Cette propriété alliée au caractère non activé d'une part importante de l'adsorption et à la forte densité des sites d'adsorption justifie l'appellation de pseudo-métal pour le carbure de tungstène.*

Si la procédure d'étude des propriétés chimisorptives de WC in situ permet d'obtenir les caractéristiques d'un carbure propre, quant est-il exactement pour un catalyseur qui a revu l'air?. On détecte nécessairement de l'oxygène, du carbone polymérique en plus ou moins grande quantité selon la procédure de nettoyage adoptée et du tungstène en excès (défaut de carbone carbure). Une des questions les plus importantes est de savoir quel est le rôle de l'oxygène de surface.

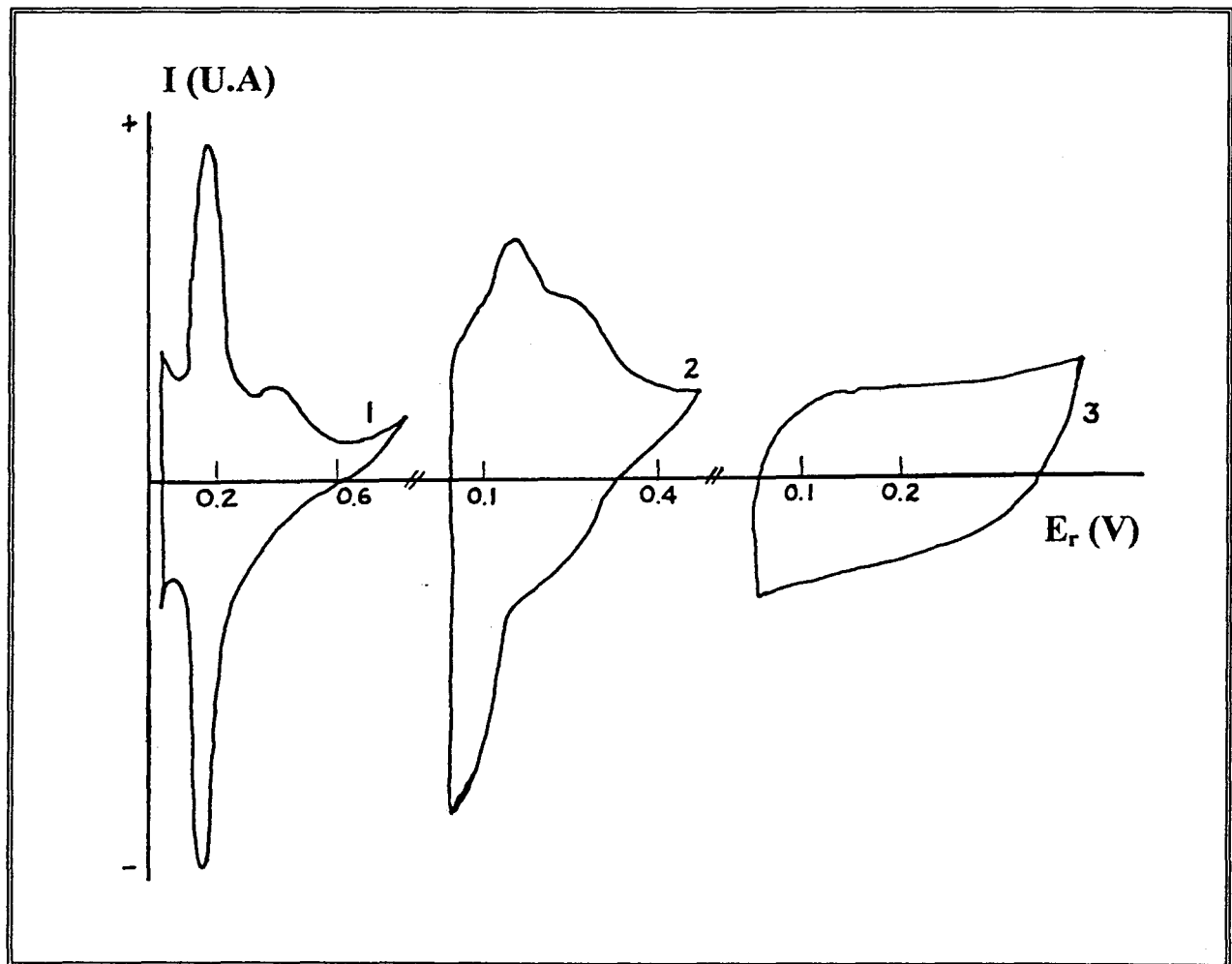
Les travaux menés par l'équipe de Boudart [71] montrent qu'un échantillon de carbure de tungstène provenant de AEG Telefunken ( $6,3 \text{ m}^2/\text{g}$ ) abandonné à l'air et traité sous vide 1 heure à 423K chimisorbe  $5 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$  d'hydrogène. Par contre la prise d'hydrogène augmente très fortement sur ce même échantillon sur lequel on a adsorbé préalablement de l'eau. La valeur est d'environ  $100 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$  d'hydrogène ce qui correspond à  $2 \cdot 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup>. Cette valeur est double de celle obtenue sur platine. L'eau préadsorbée augmente donc la vitesse d'adsorption de l'hydrogène en accélérant le spillover de l'hydrogène des sites WC vers les sites voisins de WO<sub>3</sub> formant un bronze H<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>. Si après évacuation de l'échantillon on adsorbe de l'oxygène et qu'ensuite on évacue le système pour chimisorber de l'hydrogène on observe de nouveau une augmentation de la quantité d'hydrogène adsorbée. Ceci s'explique par le fait que de l'eau est produite pendant que l'échantillon est exposé à de l'oxygène. Il apparaît clairement que l'hydrogène sur WC et sur le bronze réagissent avec l'oxygène. La quantification des résultats montre que tout l'hydrogène adsorbé peut contribuer à la formation d'H<sub>2</sub>O par réaction avec l'hydrogène.

*S'il est sûr que le facteur le plus important contrôlant la réactivité du carbure de tungstène est la présence de carbone polymérique en surface, l'oxygène de surface lié au tungstène réagit avec l'hydrogène résultant du phénomène de spillover à partir des sites actifs de WC capables de dissocier l'hydrogène. L'excès de carbone bloque les sites actifs de WC et l'excès de tungstène en surface réagit de manière irréversible avec l'oxygène. La réactivité de surface des poudres de tungstène est donc dominée par la non stoechiométrie de leur surface.*

## II.2/ Adsorption de l'hydrogène sur carbure de tungstène en phase liquide : étude électrochimique

Si la procédure d'obtention d'une surface propre et reproductible de WC en phase gaz peut être réalisée, il n'en n'est pas de même en phase liquide. Ainsi l'application d'un tel matériau pour l'électrooxydation de l'hydrogène requiert que celui-ci revoie l'air lors de la mise en forme de l'électrode.

L'étude de la réaction d'oxydation de l'hydrogène sur un carbure de tungstène faiblement dispersé ( $1\text{m}^2/\text{g}$ ) par voltammétrie cyclique a été menée par l'équipe de G. Tsirlina et O. A. Petrii) et l'évolution du voltammogramme en fonction du temps est représentée **figure II.12** [72].



**Figure II.12 :**  
Différents voltammogrammes d'un échantillon de WC laissé à l'air  
durant 3 jours (1), 1,5 mois (2) et 3 mois (3) ( $v = 10 \text{ mV/min}$ ).

Les auteurs détaillent peu les différentes parties obtenues sur celui-ci. Le premier voltammogramme enregistré trois jours après synthèse peut être divisé en deux parties que nous interprétons de la façon suivante :

i) La partie I correspond à l'adsorption (intensité négative :  $H^+ + e^- = H_{ads}$ ) et à la désorption (intensité positive  $H_{ads} = H^+ + e^-$ ) de l'hydrogène. De nouveau ici la totale symétrie des courbes anodique et cathodique confirme la réversibilité de l'équilibre de  $H_2 = 2H^+ + 2e^-$  sur la surface du matériau étudié (entre 0 et 0,3 eV).

ii) La partie II (entre 0,3 et 0,6V) montre un large pic de désorption mal défini auquel n'est associé aucune contribution en balayage cathodique.

Le deuxième voltammogramme obtenu 1,5 mois après préparation montre en balayage anodique un élargissement des pics, l'intensité du premier pic diminuant au profit du deuxième, le balayage cathodique montre une absence de symétrie. Enfin le dernier tracé obtenu après trois mois de préparation ne présente plus aucun pic.

Les formes des courbes potentiodynamiques de ce carbure WC faiblement dispersé dépendent donc fortement du temps de stockage du matériau à l'air. Le pic de courant obtenu sur la courbe d'un échantillon fraîchement préparé diminue graduellement avec le temps et pour un échantillon ayant séjourné à l'air durant trois mois la courbe I-E ne présente plus de maximum.

D'après les auteurs, les maximums en intensité des pics pour différents matériaux sont apparemment le résultat de la superposition de transitions rédox individuelles et suivant le rapport de concentration en surface des différentes valences du tungstène des disparités considérables apparaissent quant à la largeur et la position des pics. En principe un lissage complet de la courbe est possible, ce qui correspond à la présence d'un large spectre de valence du tungstène avec des concentrations similaires de surface.

*Cette étude montre bien que les caractéristiques de composition de surface du matériau sont complexes et que celles-ci évoluent dans le temps en présence d'air.*

### II.2.1/ Détermination de l'aire de l'électrode de carbure de tungstène

Dans la majorité des publications, l'activité électrocatalytique du carbure de tungstène pour l'oxydation de l'hydrogène est ramenée à l'unité de surface géométrique de l'électrode ou à l'unité de surface vraie déterminée par physisorption d'azote (BET). Les valeurs données à partir de la première méthode peuvent être le reflet de la présence de divers effets secondaires (surface, structure, morphologie); la deuxième approche suppose que la surface de l'électrode prenant part à la physisorption de l'azote soit identique à celle active pour le processus électrochimique. Si du PTFE ou tout autre agent liant est utilisé pour la préparation de l'électrode [6,12] une partie de celle-ci peut être bloquée. De même, si aucun agent liant n'est employé, mais si on utilise une forte quantité de catalyseur ( $40\text{mg}/\text{cm}^2$ ) [25], il apparaît que certaines particules ne sont pas accessibles pour ce qui est de l'adsorption entraînant de ce fait une diminution de la proportion du matériau actif d'électrode.

Pour comparer les activités spécifiques, les densités de courant sont référencées à l'aire unitaire réelle par l'équipe de I. Nikolov [73]. Celle-ci est déterminée électrochimiquement et prise comme étant le rapport de la capacité de la double couche de l'électrode de travail sur celle de l'électrode lisse ( $150\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ) [74]. La capacité de la double couche est calculée à partir des courbes de charge qui sont enregistrées pour chaque échantillon après mesure des courbes courant-potentiel (après que la solution ait été purgée par barbotage d'azote pendant une heure) dans la gamme de +350 à +150 mV pour différents courants de charge (2, 4, 8  $\mu\text{A}$ ). A chaque fois, une valeur de capacité constante est obtenue montrant qu'un quasi-équilibre est atteint.

Les erreurs possibles dans la détermination de la surface par cette méthode incluent :

i) la présence possible de carbone et /ou d'oxydes de tungstène à la surface du catalyseur qui devrait augmenter la capacité totale mais qui ne devrait pas prendre part dans le processus électrochimique.

ii) une contribution additionnelle à la charge générée par la réduction des oxydes dans le potentiel de la région étudiée.

Pour quantifier l'influence du carbone libre, la courbe de charge pour une électrode de noir de carbone est déterminée et la capacité de la double couche est calculée. Une valeur de  $6\mu\text{F}/\text{cm}^2$  d'aire BET est obtenue (en accord avec les valeurs obtenues dans la littérature [75]) et comme le contenu en carbone libre dans les échantillons est inférieur à 0,9%, l'erreur due à cet effet est inférieure à 0,5%. Pour estimer l'influence des oxydes sur la capacité de la double couche des analyses DRX sont menées après les mesures courant-potentiel et les échantillons contenant des oxydes sont placés de côté.

L'aire vraie de l'électrode est déterminée de la façon suivante par l'équipe de Kawamura et coll. [49]. L'enregistrement d'un voltammogramme à balayage linéaire sur carbure étant reproductible et réversible on considère que le courant observé peut être considéré comme étant généré par la capacité de la double-couche et l'adsorption-désorption de l'hydrogène à l'électrode. La capacité peut être donnée par la relation :

$$C = i/(dE/dt) \quad (\text{II.20})$$

où  $i$  est le courant et  $(dE/dt)$  est la vitesse de balayage en potentiel. A titre d'exemple une capacité de  $750\mu\text{F}$  est estimée à partir du plateau de courant de  $7,5\mu\text{A}$  et une vitesse de balayage de  $10\text{mV/s}$ . A partir de mesures au microscope électronique à balayage ils déduisent un facteur de rugosité de 1. Ainsi, la capacité par aire de surface unitaire serait de  $1,25 \text{ F}/\text{m}^2$ .

L'équipe de Ross et Stonehart quant à elle normalise les densités de courant en fonction des aires BET des poudres [12].

*On en conclue que la comparaison des catalyseurs en terme de densité de courant vraie sur électrode de carbure de tungstène n'est pas une chose aisée.*

### **III/ CINETIQUE ELECTROCHIMIQUE [76,77,78]**

Afin d'évaluer les potentialités électrocatalytiques des carbures, nos travaux ont été axés sur la détermination de leur activité catalytique, via la détermination du courant d'échange apparent  $i_0$  et du coefficient de transfert électronique  $\alpha$ .

#### **III.1/ Lois cinétiques simples**

Considérons le cas du système rédox le plus simple se produisant au niveau d'une interface électrode-solution :



où  $\bar{k} = k_c$  et  $\bar{k} = k_a$  représentent les constantes de vitesse directes et inverses.

Pour l'établissement des lois cinétiques, nous supposons que l'ordre de la réaction est égal à sa molécularité. Par ailleurs nous remplacerons les activités par les concentrations. L'oxydation de red,  $\text{red} - ne^- \rightarrow \text{ox}$ , s'effectue avec une vitesse  $v_a$  (nombre de moles de red oxydées par unité de temps et par  $\text{cm}^2$  d'électrode) qui s'exprime par (réaction du premier ordre):

$$v_a = k_a[\text{red}]_{el} \quad (\text{II.22})$$

où  $[\text{red}]_{el}$  représente la concentration en réducteur à la surface de l'électrode.

S'agissant de deux réactions en sens inverse, on ne peut noter que l'effet global (oxydation, avec vitesse comptée positivement par convention, ou réduction, avec vitesse comptée négativement). La vitesse s'écrit donc :

$$v = v_a - v_c = k_a[\text{red}]_{el} - k_c[\text{ox}]_{el} \quad (\text{II.23})$$

A cette vitesse  $v$  correspond un courant d'électrolyse  $I$ , relié à  $v$  par :

$$v = \frac{I}{nFS} = \frac{i}{nF} \quad (\text{II.24})$$

où  $S$  représente l'aire de l'électrode,  $n$  le nombre d'électrons échangés,  $F$  la constante de Faraday égale à  $96490 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $i$  la densité de courant ( $\text{A}/\text{cm}^2$ ). Il est clair que toute entité participant à la réaction rédox sera influencée par la différence de potentiel à l'interface. Il est facile de montrer que les

constantes de vitesse  $k_a$  et  $k_c$  sont des fonctions exponentielles de la différence de potentiel  $E - E^\circ$  où  $E$  est le potentiel de l'électrode et  $E^\circ$  est le potentiel standard de l'électrode, soit :

$$k_a = \bar{k}^0 \exp \left\{ \frac{\alpha n F (E - E^\circ)}{RT} \right\} \quad (\text{II.25})$$

$$k_c = \bar{k}^0 \exp \left\{ \frac{-(1 - \alpha) n F (E - E^\circ)}{RT} \right\} \quad (\text{II.26})$$

où le coefficient de transfert  $\alpha_a = \alpha$  représente la fraction d'énergie électrique qui active la réaction anodique tandis que  $\alpha_c = (1 - \alpha)$  représente la fraction qui active la réaction cathodique.  $\bar{k}^0$  et  $\bar{k}^0$  sont respectivement les constantes de vitesse directe et inverse en l'absence de champs électrique ( $E = 0$ ).  $k^0$  appelée constante de vitesse standard (c'est à la fois la constante de vitesse  $k_a$  et la constante de vitesse  $k_c$  lorsque  $E = E^\circ$ ). Elle est exprimée en cm/s. Elle est elle même de la forme :

$$k^0 = \frac{kT}{h} \exp \left\{ \frac{-\Delta G^\ddagger}{RT} \right\} \quad (\text{II.27})$$

$k$  : constante de Boltzmann ;  $h$  : constante de Planck ;  $\Delta G^\ddagger$  : enthalpie libre d'activation

$$i = nF [k_a [\text{red}]_{\text{el}} - k_c [\text{ox}]_{\text{el}}] = \bar{i} - \vec{i} = i_a - i_c \quad (\text{II.28})$$

En insérant les expressions (II.25) et (II.26) dans (II.28) on obtient :

$$i = nF k^0 \left[ [\text{red}]_{\text{el}} \exp(\alpha n f (E - E^\circ)) - [\text{ox}]_{\text{el}} \exp(-(1 - \alpha) n f (E - E^\circ)) \right] \quad (\text{II.29})$$

$f = F/RT = 38,92 \text{V}^{-1}$  à 298K. A l'équilibre le courant résultant est égal à zéro. Il faut donc que l'électrode adopte un potentiel tenant compte des concentrations de l'oxydant et du réducteur dans la masse  $[\text{red}^*]$  et  $[\text{ox}^*]$  comme le stipule la loi de Nernst. A partir de l'équation (II.29) nous avons donc:

$$[\text{red}]_{\text{el}} \exp \left[ \alpha n f (E_{\text{eq}} - E^\circ) \right] = [\text{ox}]_{\text{el}} \exp \left[ -(1 - \alpha) n f (E_{\text{eq}} - E^\circ) \right] \quad (\text{II.30})$$

Comme l'équilibre s'applique, les concentrations au sein de la solution de l'oxydant  $[\text{ox}^*]$  et du réducteur dans la masse  $[\text{red}]$  se retrouvent aussi à la surface de l'électrode, donc :

$$\frac{k_a}{k_c} = \frac{[\text{ox}^*]}{[\text{red}^*]} = \exp \left[ n f (E_{\text{eq}} - E^\circ) \right] \quad (\text{II.31})$$

qui est simplement la forme exponentielle de la relation de Nernst :

$$E_{\text{eq}} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \text{Ln} \frac{[\text{ox}^*]}{[\text{red}^*]} \quad (\text{II.32})$$



Définition de la densité de courant d'échange  $i_0$ :

Même si le courant résultant est égal à zéro à l'équilibre, nous pouvons envisager une activité faradaïque qui peut s'exprimer à partir de la densité de courant d'échange  $i_0$ , qui est égal en magnitude soit à la composante  $i_c$  ou  $i_a$ . Soit :

$$i_0 = nF \bar{k}^0 [\text{red}^*] \exp[\alpha n f (E_{\text{eq}} - E^\circ)] \quad (\text{II.33})$$

Si les deux membres de l'équation (II.31) sont élevés à la puissance  $\alpha$ , nous obtenons :

$$\left( \frac{[\text{ox}^*]}{[\text{red}^*]} \right)^\alpha = \exp[\alpha n f (E_{\text{eq}} - E^\circ)] \quad (\text{II.34})$$

La substitution de (II.34) dans (II.33) donne :

$$i_0 = nF k^0 [\text{red}^*]^{(1-\alpha)} [\text{ox}^*]^\alpha \quad (\text{II.35})$$

L'avantage de travailler avec  $i_0$  plutôt que  $k_0$  est que le courant peut être décrit en termes de déviation par rapport au potentiel d'équilibre, soit par la surtension  $\eta = E - E_{\text{eq}}$  au lieu du potentiel formel  $E^0$ . En divisant (II.29) par (II.35) on obtient :

$$\frac{i}{i_0} = \frac{[\text{red}]_{\text{el}} \exp\{\alpha n f (E - E^\circ)\}}{[\text{red}^*]^{(1-\alpha)} [\text{ox}^*]^\alpha} - \frac{[\text{ox}]_{\text{el}} \exp\{-(1-\alpha) n f (E - E^\circ)\}}{[\text{red}^*]^{(1-\alpha)} [\text{ox}^*]^\alpha} \quad (\text{II.36})$$

$$\frac{i}{i_0} = \frac{[\text{red}]_{\text{el}} \exp\{\alpha n f (E - E^\circ)\}}{[\text{red}^*]} \left( \frac{[\text{red}^*]}{[\text{ox}^*]} \right)^\alpha - \frac{[\text{ox}]_{\text{el}} \exp\{-(1-\alpha) n f (E - E^\circ)\}}{[\text{ox}^*]} \left( \frac{[\text{ox}^*]}{[\text{red}^*]} \right)^{1-\alpha} \quad (\text{II.37})$$

Les rapports  $\left( \frac{[\text{red}^*]}{[\text{ox}^*]} \right)^\alpha$  et  $\left( \frac{[\text{ox}^*]}{[\text{red}^*]} \right)^{1-\alpha}$  sont rapidement évalués à partir des équations (II.30) et

(II.33) et l'on obtient l'équation courant surtension caractéristique :

$$\frac{i}{i_0} = \frac{[\text{red}]_{\text{el}} \exp(\alpha n f \eta)}{[\text{red}^*]} - \frac{[\text{ox}]_{\text{el}} \exp(-(1-\alpha) n f \eta)}{[\text{ox}^*]} \quad (\text{II.38})$$

Pour de faibles valeurs de la surtension  $\eta$  au voisinage de l'équilibre un développement au premier ordre des exponentielles donne :

$$i = i_0 n f \eta \quad (\text{II.39})$$

$i$  varie donc proportionnellement à  $\eta$ , le coefficient de proportionnalité dépendant de la densité de courant d'échange  $i_0$  qui caractérise ainsi la rapidité du couple rédox considéré. La résistance du transfert électronique  $R_t = \frac{\eta}{i} = \frac{RT}{nF} \frac{1}{i_0}$  est d'autant plus faible que  $i_0$  est élevé.

Si  $i_0 \rightarrow 0$ , le potentiel de l'électrode se modifie sans qu'aucun courant ne traverse la cellule : l'interface est dit idéalement polarisable.

Si  $i_0 \rightarrow \infty$ , le potentiel de l'électrode reste sensiblement constant quelle que soit la valeur de la densité de courant ; l'interface est impolarisable.

Pour de fortes valeurs absolues de  $\eta$ , l'une ou l'autre des exponentielles devient négligeable.

Ainsi pour une surtension anodique élevée :

$$i = i_0 (\exp(\alpha n F \eta_a)) \quad (\text{II.40})$$

$$\eta_a = \frac{2,3RT}{\alpha n F} \lg i - \frac{2,3RT}{\alpha n F} \lg i_0 \quad (\text{II.41})$$

De même pour une surtension cathodique élevée :

$$i = -i_0 (\exp(-(1-\alpha) n F \eta_c)) \quad (\text{II.42})$$

$$\eta_c = \frac{2,3RT}{(1-\alpha) n F} \lg i - \frac{2,3RT}{(1-\alpha) n F} \lg i_0 \quad (\text{II.43})$$

Dans les deux cas de figures,  $\eta$  varie comme le logarithme de la densité de courant pour donner la loi de Tafel :

$$\eta = a + b \lg |i| \quad (\text{II.44})$$

Il est possible d'obtenir une telle expression à chaque fois que la réaction inverse contribue à moins de 1% du courant total, ce qui implique à 25°C que  $|\eta| > 0,118 \text{ mV}$ .

Si les cinétiques d'électrode sont faciles, nous approchons le courant limite de transport de matière avant qu'une forte surtension soit atteinte. La loi de Tafel ne peut s'appliquer dans ce cas là car elle nécessite l'absence d'effet de transport de matière sur le courant. De bonnes relation de Tafel sont observées lorsque les cinétiques sont lentes et que des surtensions significatives sont requises. Un tracé de  $\lg i$  en fonction de  $\eta$  permet d'évaluer les paramètres cinétiques. En général on obtient une branche anodique avec une pente de  $\alpha n F / 2,3RT$  et une branche cathodique avec une pente  $(1-\alpha) n F / 2,3RT$  ; les deux segments donnent par extrapolation  $\lg i_0$  à leur intersection.

L'accroissement de la densité de courant au niveau de l'électrode est à l'origine de l'apparition de gradients de concentration par suite de la consommation ou de l'apparition d'espèces par réaction électrochimique. Dans ces conditions les différences de concentrations entre le sein de la solution et l'électrode induisent des résistances supplémentaires au transport et des surtensions dites de concentration. L'équation cinétique de Butler-Volmer prévoit une croissance exponentielle de la densité de courant avec la surtension  $\eta$ . Il est clair que l'apparition de gradients de concentration à l'électrode va limiter cette croissance exponentielle étant donné un transport de matière plus lent. L'expression de

la loi cinétique en présence de limitation par transport de matière a été donnée précédemment, il s'agit de l'équation (II.38) qui fait apparaître les rapports de concentrations  $\frac{[\text{red}]_{\text{el}}}{[\text{red}^*]}$  et  $\frac{[\text{ox}]_{\text{el}}}{[\text{ox}^]}$ .

La surtension  $\eta$  prend donc en compte ici deux irréversibilités et résistances :

- l'une dépendante de l'étape de transfert électronique,
- la seconde étant liée à la valeur finie de la vitesse de transport de matière.

A titre d'exemple, pour une surtension anodique élevée, on en déduit facilement à partir de (II.38) l'expression suivante :

$$\eta_a = \frac{RT}{\alpha nF} \text{Ln} \frac{i}{i_0} + \frac{RT}{\alpha nF} \text{Ln} \frac{[\text{red}^*]}{[\text{red}]_{\text{el}}} \quad (\text{II.45})$$

qui montre que la surtension  $\eta_a$  se trouve augmentée du terme  $\frac{RT}{\alpha nF} \text{Ln} \frac{[\text{red}^*]}{[\text{red}]_{\text{el}}}$  correspondant à la surtension de concentration. Un cas de figure intéressant est celui où la vitesse du processus est entièrement définie à partir de la cinétique physique, c'est à dire lorsque la densité de courant d'échange  $i_0$  est infiniment grande. L'expression (II.38) devient :

$$\frac{[\text{red}]_{\text{el}}}{[\text{red}^*]} \exp(\alpha n f \eta) = \frac{[\text{ox}]_{\text{el}}}{[\text{ox}^*]} \exp(-(1-\alpha) n f \eta) \quad (\text{II.46})$$

En remplaçant le rapport  $\frac{k_a}{k_c} = \frac{[\text{ox}^*]}{[\text{red}^*]} = \exp[nf(E_{\text{eq}} - E^\circ)]$  on obtient :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \text{Ln} \frac{[\text{ox}]_{\text{el}}}{[\text{red}]_{\text{el}}} \quad (\text{II.47})$$

Pour des réactions où la vitesse globale est gouvernée par la vitesse de transport de matière ( $v_{\text{tm}}$ ), on peut écrire  $v = v_{\text{tm}} = i/nF$ .

En l'absence de migration, la vitesse de transport de matière est proportionnelle au gradient de concentration à la surface de l'électrode (où l'on suppose que la vitesse de la solution est égale à zéro).

Si l'on considère la réaction d'oxydation du réducteur red à l'anode :  $\text{red} = \text{ox} + n\text{e}^-$ , on obtient :

$$\frac{i}{nF} = m_{\text{ox}} ([\text{red}^*] - [\text{red}]_{\text{el}}) \quad (\text{II.48})$$

où  $m_{\text{ox}}$  représente le coefficient de transport de masse exprimé en  $\text{cm s}^{-1}$ . On obtient la plus grande valeur de vitesse de transport de matière lorsque  $[\text{red}]_{\text{el}} \ll [\text{red}^*]$ , la valeur du courant obtenu dans ces conditions est appelée courant limite anodique  $i_{1,a}$  :

$$i_{1,a} = m_{\text{ox}} [\text{red}^*] \quad (\text{II.49})$$

Les équations (II.48) et (II.49) conduisent à l'expression suivante :

$$\frac{[\text{red}]_{\text{el}}}{[\text{red}^*]} = 1 - \frac{i}{i_{1,a}} \quad (\text{II.50})$$

Avec un raisonnement similaire, on obtient :

$$\frac{[\text{ox}]_{\text{el}}}{[\text{ox}^*]} = 1 - \frac{i}{i_{1,c}} \quad (\text{II.51})$$

En substituant  $[\text{red}]_{\text{el}}/[\text{red}^*]$  et  $[\text{ox}]_{\text{el}}/[\text{ox}^*]$  par leurs expressions (II.50) et (II.51) dans l'équation (II.38) on obtient :

$$\frac{i}{i_0} = \left(1 - \frac{i}{i_{1,a}}\right) \exp(\alpha n f \eta) - \left(1 - \frac{i}{i_{1,c}}\right) \exp(-(1-\alpha) n f \eta) \quad (\text{II.52})$$

Dans la région de Tafel pour des valeurs de  $\eta$  supérieures à 90 mV, on peut considérer que la contribution cathodique est insignifiante, donc négliger le deuxième terme du second membre.

$$\frac{i}{i_0} = \left(\frac{i_{1,a} - i}{i_{1,a}}\right) \exp(\alpha n f \eta) \quad (\text{II.53})$$

$$\eta = \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{i}{i_0} + \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{i_{1,a}}{i_{1,a} - i} \quad (\text{II.54})$$

ou encore :

$$\ln \frac{i}{i_{1,a} - i} = \frac{\alpha n F \eta}{RT} - \ln \frac{i_{1,a}}{i_0} \quad (\text{II.55})$$

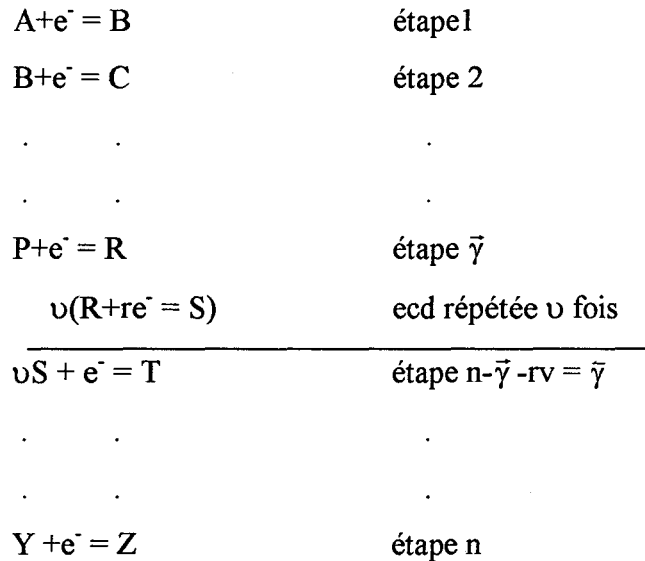
Cette relation permet donc l'obtention de paramètres cinétiques pour des systèmes pour lesquels les tracés normaux de Tafel sont compliqués par des effets de transport de matière. En traçant  $\ln[i/(i_{1,a}-i)]$  en fonction de  $\eta$  on obtient une droite dont la pente permet le calcul de  $\alpha n$ . Si  $\ln[i/(i_{1,a}-i)] = 0$ , la valeur du potentiel correspondant permet de calculer le courant d'échange  $i_0$ .

La théorie élémentaire conduisant à l'expression de Butler-Volmer comporte un certain nombre d'hypothèses limitant sa généralité :

- i) elle n'est applicable qu'à un mécanisme unique de transfert électronique
- ii) le coefficient  $\alpha$  est indépendant du potentiel d'électrode,
- iii) aucun équilibre chimique ou électrochimique ne précède ou ne suit l'étape de transfert électronique proprement dite.

**III.2 Lois cinétiques plus complexes**

On admet que la réaction globale  $R + ne^- = S$  ne constitue pas une étape élémentaire, puisqu'elle met en jeu plus d'un électron. Le concept de l'étape cinétiquement déterminante (ecd) consiste à admettre la séquence suivante :



Elle comporte  $\bar{\gamma}$  étapes rapides précédant l'étape de cinétique lente et  $\bar{\gamma}$  étapes rapides suivant l'étape de cinétique lente. On envisage ici le cas où l'étape déterminante doit être répétée plusieurs fois ( $\nu$  fois) pour que la réaction globale  $A + ne^- = Z$  ait lieu une seule fois.  $\nu$  est appelé le nombre stoechiométrique et  $r$  est le nombre de charges mis en jeu dans l'étape cinétiquement déterminante. En l'absence de transport de matière la relation suivante est obtenue :

$$i = i_0 \left( \exp\left(\frac{n - \bar{\gamma}}{\nu} - r(1 - \alpha)\right) f\eta - \exp\left(-\left(\frac{\bar{\gamma}}{\nu} + r(1 - \alpha)\right) f\eta\right) \right) \quad (\text{II.56})$$

où  $\alpha$  représente le coefficient de transfert de l'étape cinétiquement déterminante.

Cette équation est de la forme générale de l'équation de Butler-Volmer où les termes  $\left(\frac{n - \bar{\gamma}}{\nu} - r(1 - \alpha)\right)$  et  $\left(\frac{\bar{\gamma}}{\nu} + r(1 - \alpha)\right)$  sont appelés à nouveau coefficients de transfert et notés  $\bar{\alpha}$  et  $\bar{\alpha}$ . Il est facile de montrer que :

$$\bar{\alpha} + \bar{\alpha} = \frac{n}{\nu} \quad (\text{II.57})$$

### III.3/ Détermination des paramètres cinétiques $\alpha$ et $i_0$ sur l'électrode à disque tournante

La détermination des paramètres cinétiques est réalisée à partir de l'électrode à disque tournante. L'avantage d'utiliser une méthode hydrodynamique est que l'état stationnaire est atteint relativement vite et que les mesures peuvent être faites avec une grande précision. Les équations données ci-dessous supposent ici :

- un état stationnaire de diffusion convective,
- un couplage diffusion + adsorption + transfert

La densité de courant peut être exprimée par la loi de Koutecky-Levitch généralisée, incluant un courant limite d'adsorption  $i_L^{ads}$ .

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_L^{dif}} + \frac{1}{i_L^{ads}} + \frac{1}{i_K} \quad (II.58)$$

$i$  est la densité de courant d'oxydation de l'hydrogène.

$i_L^{ads}$  est la densité de courant limite d'adsorption.

$i_L^{dif}$  est la densité de courant limite de diffusion.

$i_K$  est la densité de courant cinétique, c'est à dire celle obtenue en l'absence de diffusion et d'adsorption.

Elle est fonction du potentiel de l'électrode, soit si l'on considère une réaction d'oxydation quelconque :

$$i_K = nFC_0k_{ox} \exp(\alpha n_a FE / RT) \quad (II.59)$$

$k_{ox}$  est la constante de vitesse de la réaction

$C_0$  est la concentration de l'espèce réagissante au sein de la solution électrolytique.

$n_a$  est le nombre d'électrons impliqués dans l'étape cinétiquement déterminante

On a :

$$\frac{1}{i_L^{dif}} = \frac{1}{nB\sqrt{\Omega}} \text{ et } \frac{1}{i_K} = \frac{1}{i_0 \exp\left(\frac{\alpha n_a F}{RT} \eta\right)} \quad (II.60)$$

$n$  est le nombre d'électrons impliqués dans la réaction globale.

$n_a$  est le nombre d'électrons impliqués dans l'étape cinétiquement déterminante.

$B$  est le coefficient donné par :  $B = 0,20(D_0)^{2/3}v^{-1/6}FC_0$

où 0,2 est le coefficient qui permet de faire le calcul en exprimant  $\Omega$  en tours par minute,

$D_0$  est le coefficient de diffusion de l'espèce réagissante.

$v$  est la viscosité cinématique de la solution considérée.

$\Omega$  est la vitesse de rotation de l'électrode en tours/min.

$\alpha$  est le coefficient de transfert.

### III.3.1/ Calcul du nombre d'électrons mis en jeu

Le nombre d'électrons impliqués lors de l'oxydation de l'hydrogène a été calculé en utilisant la loi de Koutecky-Levitch, c'est à dire à partir du tracé de  $1/i$  en fonction de  $1/\sqrt{\Omega}$  à différents potentiels. Cette loi est basée sur le fait que pour un processus de premier ordre par rapport à l'espèce diffusante, en l'occurrence l'hydrogène, le courant d'oxydation sur le disque tournant dépend de la vitesse de rotation  $\Omega$  (en tours/min). Plus la vitesse de rotation est élevée, plus la densité de courant d'oxydation est grande; ceci s'explique par un apport d'espèces électroactives de plus en plus rapide à la surface de l'électrode. On peut exprimer la loi de Koutecky-Levitch de la façon suivante :

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_{\text{ext}}} + \frac{1}{nB\sqrt{\Omega}} \quad (\text{II.61})$$

$i_{\text{ext}}$  est la densité de courant en l'absence de diffusion (pour  $\Omega \rightarrow \infty$ ,  $\Omega^{-1/2} \rightarrow 0$ )

Le tracé de  $1/i$  en fonction de  $\Omega^{-1/2}$  à différents potentiels  $E$  doit être linéaire et conduire à  $1/i_{\text{ext}}$  par extrapolation à  $\Omega^{-1/2}$  égale 0 et à la valeur de  $n$  à partir de la pente égale à  $1/nB$  (figure II.13).

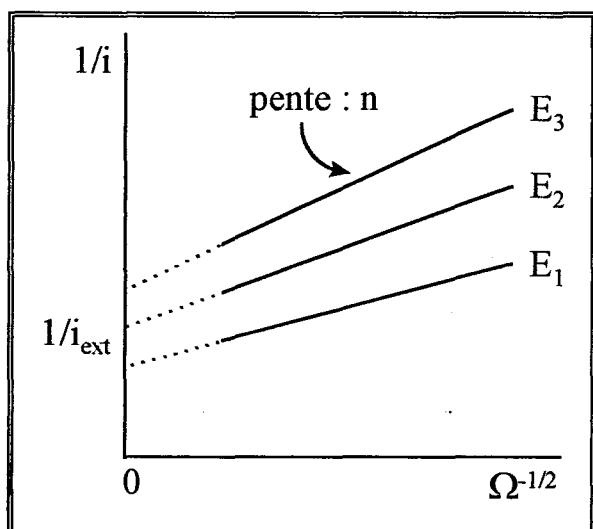


Figure II.13 :  
Droites de Koutecky-Lévitch  $1/i = 1/nB\Omega^{1/2}$

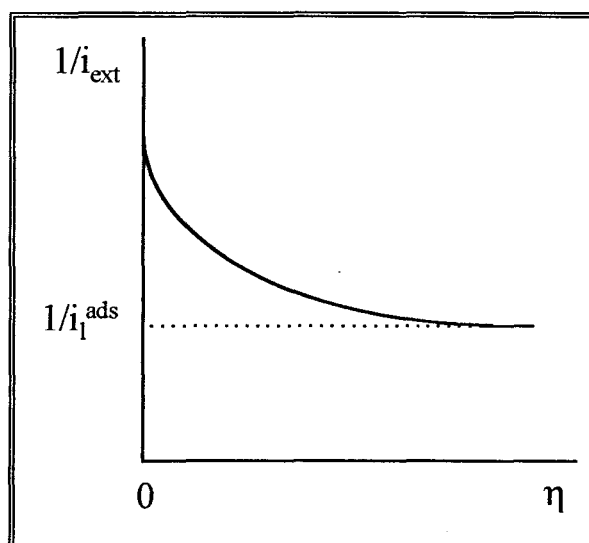


Figure II.14 :  
Courant  $1/i_{\text{ext}}$  déduit de l'extrapolation des droites de Koutecky-Lévitch en fonction de la surtension  $\eta$ .

### III.3.2/ Détermination du courant limite d'adsorption $i_L^{\text{ads}}$

Sachant que par définition :

$$\frac{1}{i_{\text{ext}}} = \frac{1}{i_L^{\text{ads}}} + \frac{1}{i_0 \exp\left(\frac{\alpha n_a F}{RT} \eta\right)} \quad (\text{II.62})$$

il s'ensuit que le tracé de  $1/i_{\text{ext}}$  en fonction de  $\eta = E - E_{\text{eq}}$  permet de connaître le courant limite d'adsorption  $i_L^{\text{ads}}$ . En effet, si  $\eta$  tend vers l'infini, alors  $1/i_{\text{ext}}$  tend vers  $1/i_L^{\text{ads}}$  en supposant que  $i_L^{\text{ads}}$  est indépendant du potentiel (**figure II.14**).

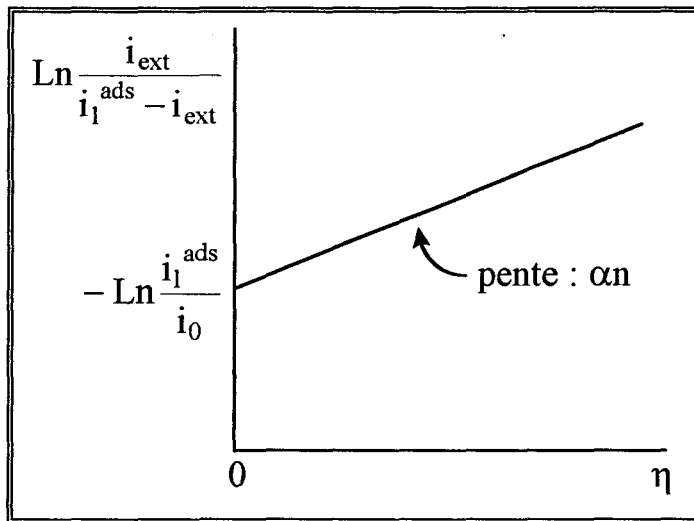


Figure II.15 :

$$\ln \left( \frac{i_{\text{ext}}}{i_L^{\text{ads}} - i_{\text{ext}}} \right) \text{ en fonction de } \eta.$$

### III.3.3/ Calcul de $\alpha n_a$ et du courant d'échange $i_0$ .

Le logarithme népérien de l'équation (II.62) mène à la formulation suivante :

$$\ln \left( \frac{i_{\text{ext}}}{i_L^{\text{ads}} - i_{\text{ext}}} \right) = \frac{\alpha n_a F}{RT} \eta - \ln \left( \frac{i_L^{\text{ads}}}{i_0} \right) \quad (\text{II.63})$$

Le tracé de  $\ln \left( \frac{i_{\text{ext}}}{i_L^{\text{ads}} - i_{\text{ext}}} \right)$  en fonction de  $\eta$  permet de calculer  $\alpha n_a$  et la densité de courant d'échange  $i_0$  (**figure II.15**).

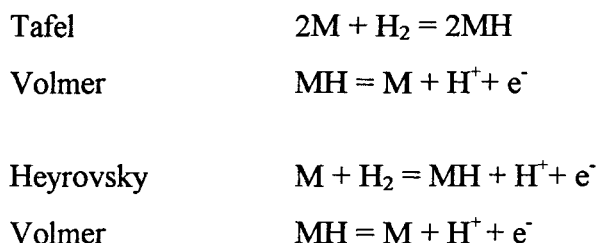
## IV/ APPROCHE MECANISTIQUE DE LA REACTION D'OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DE LA MOLECULE D'HYDROGENE

### IV.1/ Mécanisme de la réaction d'oxydation de l'hydrogène sur les métaux de transition du groupe VIII

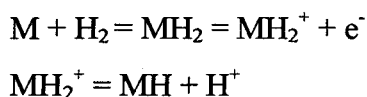
P. Stonehart et P. Ross ont réalisé une mise au point concernant les réactions de la molécule d'hydrogène sur certains métaux de transition du groupe VIII [18]. L'oxydation de la molécule d'hydrogène apparaît à des potentiels où le recouvrement en hydrogène adsorbé est généralement moins d'une monocouche sur les métaux de transition [79]. Si l'on s'attend à ce que le recouvrement en



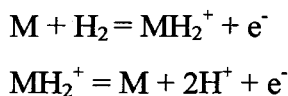
hydrogène adsorbé à la surface de l'électrode joue un rôle crucial dans la réaction, il est clair que le mécanisme peut changer en allant des potentiels cathodiques vers les potentiels anodiques. Parmi tous les mécanismes, les deux enchaînements, à deux étapes l'un et l'autre, Tafel (dissociation catalytique) - Volmer (ionisation) et Heyrovski (ion + atome) - Volmer (ionisation) sont classiquement admis. Selon la nature de l'électrode, la première étape peut être, soit la réaction de Tafel, soit la réaction de Heyrovsky. La deuxième étape est dans tous les cas la réaction de Volmer.



Une adsorption non-dissociative de l'hydrogène pour former un intermédiaire moléculaire a été proposée par Horiuti [80] comme étant l'étape déterminante pour quelques substrats. La séquence réactionnelle peut être représentée de la manière suivante :



Bagotzky et coll. [81] ont proposé un mécanisme similaire à celui de Horiuti pour l'oxydation de l'hydrogène en milieu acide.



Il y a un certain nombre de variations possibles en ce qui concerne le mécanisme de Horiuti, celles-ci ont la même caractéristique : l'étape d'adsorption sans dissociation de la molécule d'hydrogène requiert un site unique. Seul l'enchaînement Tafel-Volmer nécessite deux sites voisins pour la dissociation de l'hydrogène.

La principale question est de savoir quelle est la nature de l'étape limitante : s'agit-il d'une étape de transfert électronique, d'adsorption de la molécule, ou d'une étape adsorption - dissociation. On obtient la réponse la plus directe à cette question en mesurant les vitesses des différentes étapes et en les comparant avec la vitesse de réaction d'oxydation de la molécule d'hydrogène. Les vitesses d'oxydation des atomes d'hydrogène adsorbés (réaction de Volmer) sur quelques métaux du groupe VIII ont été mesurées [82,83]. Ces valeurs peuvent être comparées à celles de la réaction de Tafel (dissociation catalytique) obtenues séparément soit à partir d'une étude cinétique du système  $H_2$ - $D_2$  en phase gaz soit à partir d'expériences électrochimiques [84].

Le **tableau II.11** résume ces vitesses pour Pt, Rh et Ni. Afin de pouvoir comparer les résultats électrochimiques obtenus près du potentiel d'équilibre de l'hydrogène, la vitesse à l'équilibre H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub> doit être estimée pour un taux de recouvrement maximal de la surface par de l'hydrogène (deutérium) adsorbé. Les vitesses de réaction données sont équivalentes à celle de la vitesse unidirectionnelle exprimée en électrochimie par la densité de courant d'échange  $i_0$ . Les vitesses de la réaction de Tafel et de Volmer sont sensiblement égales Sur Ni et Rh à 12°C alors que la réaction de Volmer est plus rapide d'un ordre de grandeur sur Pt. Ces vitesses peuvent être comparées à celles obtenues pour l'oxydation de la molécule d'hydrogène au potentiel d'équilibre. Dans le cas du platine et du nickel l'accord entre la vitesse de la réaction de Tafel et la vitesse d'oxydation de la molécule d'hydrogène est bon (facteur de 2). Comme énoncé par Ross et Stonehart [83] la vitesse de l'adsorption dissociative de l'hydrogène sur Pt à l'équilibre est en accord (non seulement en vitesse absolue mais aussi en énergie d'activation) avec la vitesse d'oxydation de la molécule d'hydrogène dans l'électrolyte acide et, comme montré dans le **tableau II.11**, est en accord avec la vitesse électrochimique d'adsorption dissociative de l'hydrogène.

Réactions								
Réaction de Tafel (dissociation catalytique)				Volmer (ionisation)		oxydation de H <sub>2</sub>	Ref.	
Metal	Electrochimie	Ref.	Phase gaz	Ref.	Réaction			Ref.
Ni	1,8. 10 <sup>14</sup> (pH = 5-13)	[82] <sup>a</sup>	2,5.10 <sup>17</sup>	[85] <sup>b</sup>	1,3 10 <sup>14</sup> (pH = 5-13)	[82]	6,8.10 <sup>13</sup> pH<5	[21] <sup>c</sup>
Rh	1-7.10 <sup>17</sup> (pH=0-5)	[82] <sup>a</sup>	1,2.10 <sup>17</sup>	[86] <sup>b</sup>	(3-10).10 <sup>17</sup> (pH = 0-5)	[82] <sup>a</sup>	3,5.10 <sup>16</sup> (pH = 0,9)	[23] <sup>b</sup>
Pt	3,5.10 <sup>17</sup> (pH = 3)	[82] <sup>b</sup>	2,2.10 <sup>17</sup>	[83] <sup>b</sup>	3,3.10 <sup>18</sup> (pH=3) 4,0.10 <sup>18</sup> (pH = 0.9)	[82] <sup>a</sup> [83] <sup>b</sup>	1,7.10 <sup>17</sup> (pH = 0.9)	[83] <sup>b</sup>

**Tableau II.11 :**

Comparaison des vitesses absolues de réactions (molécules/cm<sup>2</sup>.sec).

a : 12°C, valeur extrapolée à 1 atm de H<sub>2</sub> en utilisant les ordres expérimentaux de réaction.

b : 25°C.

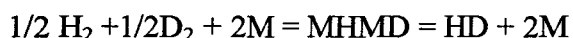
c : calculé à partir de la densité de courant d'échange pour l'évolution de l'hydrogène dans l'acide [23].

*Comme les vitesse de ces trois réactions sont d'un ordre de grandeur plus lentes que celle obtenue avec la réaction de Volmer, ces résultats établissent avec une certitude raisonnable que l'étape de la réaction de Tafel est l'étape cinétiquement limitante pour l'oxydation de la molécule*

*d'hydrogène sur Pt en électrolyte acide. Le chemin réactionnel étant caractérisée par la séquence suivante : Tafel-Volmer (lente dissociation catalytique et ionisation rapide).*

*Dans le cas de Ni et de Rh il n'apparaît pas d'étape limitante bien caractérisée. L'oxydation de la molécule d'hydrogène sur Rh et Ni procède vraisemblablement suivant un mécanisme Tafel - Volmer sans étape limitante spécifique.*

De nombreux travaux ont montré comment un empoisonnement sélectif au monoxyde de carbone peut être utilisé pour déterminer l'étape limitante de l'oxydation de l'hydrogène sur platine. Le rapport des constantes de vitesse d'une surface empoisonnée à un taux de recouvrement en poison connu et la constante de vitesse pour une surface propre  $k_{\text{poison}}/k$  est représenté en fonction de la fraction de sites de chimisorption de  $H_2$  pour l'oxydation électrochimique de l'hydrogène et l'étude cinétique du système  $H_2$ - $D_2$ . Les travaux de Breakspeare et coll. [87] et Tsuchiya et coll. [88] concernant la cinétique de  $H_2$ - $D_2$  sur platine indiquent que le mécanisme le plus vraisemblable à haute température ( $T > 200K$ ) est la séquence de Bonhoeffer-Farkas :



avec l'étape cinétiquement limitante correspondant à l'étape de chimisorption dissociative. Dans le cas d'une étape de chimisorption dissociative pour un site double en présence d'un poison sélectif, la vitesse doit être proportionnelle à  $(1-\theta_{\text{poison}})^2$ . Ceci est exactement la proportionnalité observée **figure II.16** pour l'équilibre  $H_2$ - $D_2$  et pour l'oxydation électrochimique de l'hydrogène sur platine [21] et Rh [83,84].

### **Mesures cinétiques sur des structures poreuses d'électrocatalyseurs**

Les problèmes de dispersion des électrocatalyseurs sur une structure d'électrode sont de même nature que ceux rencontrés lors de l'utilisation de catalyseurs dispersés dans des réactions hétérogènes gaz - solide. On doit considérer dans les deux cas la diffusion des réactifs et des produits à travers les structures poreuses du catalyseur vers et à partir des sites catalytiques de réaction. En électrocatalyse la vitesse de réaction peut être augmentée en tenant compte du potentiel, qui a le même effet phénoménologique qu'une augmentation de température. Si l'on accélère la vitesse de réaction, les effets de diffusion commencent à diminuer l'efficacité du catalyseur. Pour une meilleure compréhension des phénomènes d'interaction entre les phénomènes cinétiques et de diffusion, des couches d'électrocatalyseur poreux peuvent être utilisées comme puissants outils pour déterminer les paramètres cinétiques. De plus, les isothermes d'adsorption de poisons chimisorbés à la surface d'électrocatalyseurs peuvent être réalisés.

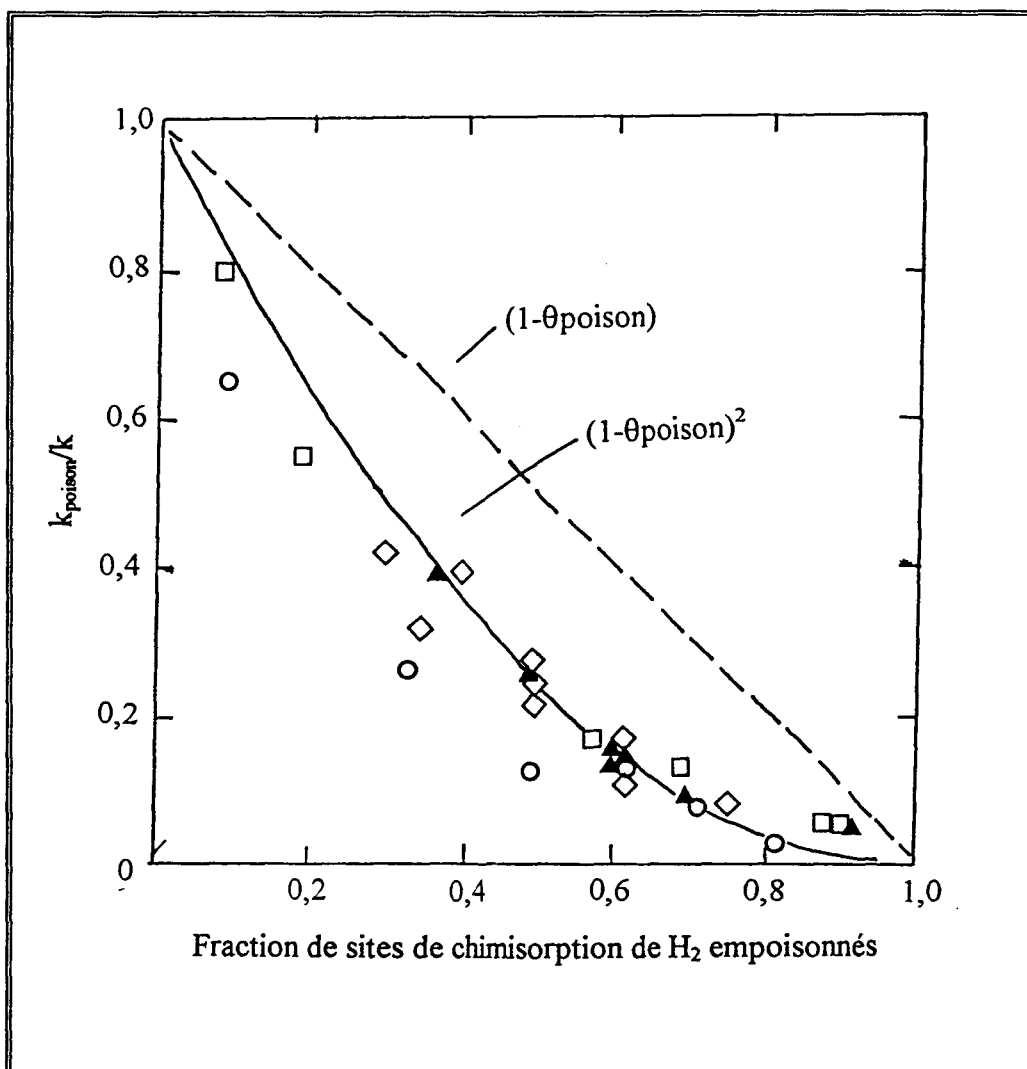


Figure II.16 :

Empoisonnement sélectif pour la réaction d'oxydation électrochimique de l'hydrogène sur Pt par ( $\square$ ) le monoxyde de carbone et par ( $\circ$ ) des espèces réduites de dioxyde de carbone (Pt 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 25°C). Empoisonnement pour la réaction d'échange H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub> sur fils polycristallins de Pt ( $\diamond$ ) et de Rh ( $\blacktriangle$ ) par du monoxyde de carbone adsorbé. (—) calculé pour un mécanisme de chimisorption dissociative à site double; (---) calculé pour un mécanisme à 1 seul site.

### Oxydation électrocatalytique de la molécule d'hydrogène sur Pt :

Nous avons précisé auparavant que l'étape limitante d'oxydation de l'hydrogène sur platine est la chimisorption dissociative de la molécule d'hydrogène qui est purement une réaction chimique. La vitesse de la réaction augmente avec le potentiel de l'électrode, et ceci est dû à une diminution du taux de recouvrement en hydrogène à la surface du platine. L'hydrogène adsorbé agit comme un poison vis-à-vis de la chimisorption dissociative de la molécule d'hydrogène.

La vitesse est décrite par l'équation [84]:

$$\frac{I}{S} = i_0 \left[ \frac{1}{\theta_0 + (1 - \theta_0) \exp(F\eta / RT)} \right]^2 \left[ \left( \frac{C}{C_0} \right) \exp(2F\eta / RT) - 1 \right] \quad (\text{II.64})$$

C et  $C_0$  représentent respectivement les concentrations en hydrogène à la surface de l'électrode et au sein de l'électrolyte.  $\theta_0$  est le taux de recouvrement par l'hydrogène adsorbé à l'équilibre. La densité de courant anodique mesurée pour une électrode à couche mince sera donnée par :

$$i = (nFDC_0)[1 - \exp(-2F\eta / RT)]\sqrt{\sigma} \tanh(L\sqrt{\sigma}) \quad (\text{II.65})$$

où

$$\sigma = \left( \frac{\gamma i_0}{nFDC_0} \right) \left[ \frac{\exp(F\eta / RT)}{\theta_0 + (1 - \theta_0) \exp(F\eta / RT)} \right]^2 \quad (\text{II.66})$$

La région d'intérêt pour des considérations cinétiques est à de fortes surtensions où l'oxydation de l'hydrogène atteint un courant limite de réaction, correspondant à la vitesse de dissociation de l'hydrogène sur une surface de Pt nue (exempte d'hydrogène adsorbé). En pratique cette région est aux environs de 300 mV à 20°C et à 200 mV à 160°C. Pour  $\eta \rightarrow \infty$  :

$$i_{\text{lim}} = \frac{(nFDC_0\gamma i_0)^{1/2}}{(1 - \theta_0)} \tanh \left[ \frac{L}{(1 - \theta_0)} \sqrt{\frac{\gamma i_0}{nFDC_0}} \right] \quad (\text{II.67})$$

Il est facile d'introduire la constante de vitesse chimique anodique  $k_{\text{at}}$ , en tenant compte de la densité du courant d'échange :

$$i_0 = nFk_{\text{at}}C_0(1 - \theta_0)^2 \quad (\text{II.68})$$

alors :

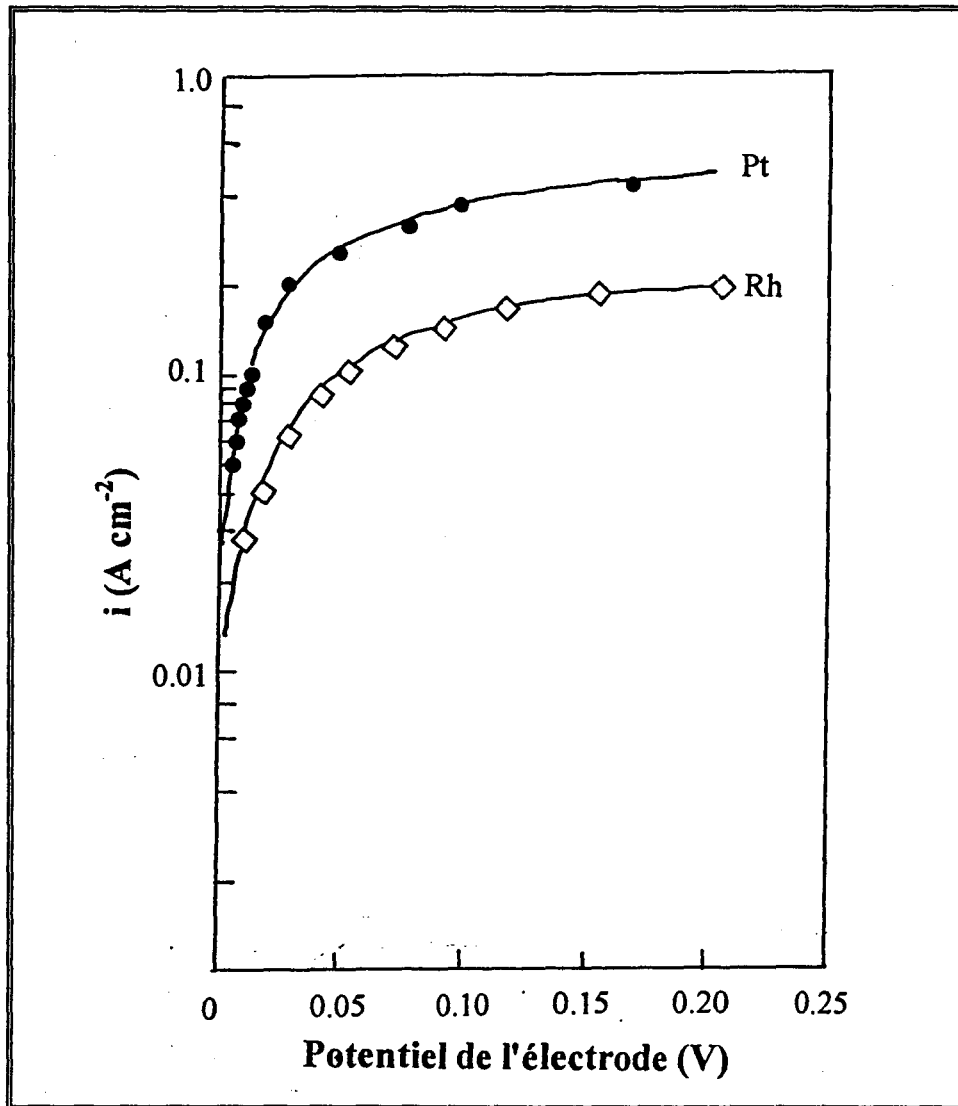
$$i_{\text{lim}} = nFC_0(\gamma Dk_{\text{at}})^{1/2} \tanh \left[ L\sqrt{k_{\text{at}}\gamma / D} \right] \quad (\text{II.69})$$

Dans le cas de l'oxydation de la molécule d'hydrogène sur Pt, la constante de vitesse  $k_{\text{at}}$  est si importante vis-à-vis de la diffusivité du liquide que la couche d'électrocatalyseur ne peut pas être réalisée aussi fine que possible. En pratique pour des électrodes poreuses de Pt, le courant limite de réaction peut être obtenu directement :

$$k_{\text{at}} = \left[ \frac{i_{\text{lim}}}{nFC_0} \right]^2 (\gamma D) \quad (\text{II.70})$$

La **figure II.17** montre les courbes de polarisation à l'état stationnaire obtenues pour l'oxydation de la molécule d'hydrogène sur Pt et Rh à 160°C dans  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Les lignes sont celles obtenues à partir de l'équation (II.65).  $k_{\text{at}}$  est obtenu à partir du courant limite  $i_{\text{lim}}$  et de l'équation (II.70). Les constantes physiques  $\gamma$ ,  $C_0$ ,  $D$ , et  $\theta_0$  sont mesurées de manière indépendante. Sur platine en solution  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2N à 25°C et 1 atm d'hydrogène,  $i_0$  a été calculé [84] à partir de  $i_{\text{lim}}$  et des équations

(II.68) et (II.69) et prend la valeur de  $20 \text{ mA/cm}^2$  ( $6 \cdot 10^6 \text{ molécules}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ ), ce qui est en accord avec les valeurs déterminées par voltammétrie cyclique données dans le **tableau II.11**.



**Figure II.17 :**

Polarisation anodique à l'état stationnaire pour l'oxydation de l'hydrogène moléculaire (40%  $\text{H}_2$  dans  $\text{N}_2$ ) sur des cristallites de Pt (●) et Rh (◇) supportés sur carbone graphitique. 96% en masse de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à  $160^\circ\text{C}$ . Les tracés sont obtenus à partir de l'équation X avec  $\theta_0 = 0,7$ ,  $DC_0 = 4 \cdot 10^{-12} \text{ moles/cm} \cdot \text{sec}$ . Pt :  $\gamma = 3,58 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ,  $k_{\text{at}} = 3,6 \text{ cm/sec}$ . Un facteur expérimental de rugosité de 3 est utilisé pour la couche de PTFE- catalyseur.

### Taille des cristallites et effets d'interaction avec le support :

L'utilisation de métaux nobles en électrocatalyse impose que le catalyseur présente l'aire la plus grande possible, mais le fait d'augmenter l'aire des particules a pour effet de changer les distributions de surface des atomes aux coins, bords et plans des cristallites [89]. Pour des réactions qui sont catalysées par des atomes localisés dans des sites à faible nombre de coordination, il n'y a pas de chemin facile pour relier l'activité du catalyseur hautement dispersé aux paramètres de réaction obtenus sur des

matériaux à faibles aires spécifiques. De plus on s'attend à ce que le caractère métallique change lorsqu'une majorité des atomes du cristallite sont situés à la surface.

#### IV.2/ Mécanisme des réactions électrochimiques pour l'hydrogène sur carbure de tungstène

Une première mise au point sur la comparaison des différents résultats électrochimiques pour la réaction d'oxydation de l'hydrogène sur carbures de tungstène a été réalisée par Mac Alister et Cohen [35].

Tous les catalyseurs étudiés dans ce travail à toutes températures et concentrations en  $H_3PO_4$  suivent une simple relation de Tafel pour la densité de courant dans la gamme de surtension de 0,05 à 0,2V :

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\alpha F \eta}{RT}\right) \quad (II.71)$$

Les courants mesurés avec 3% de CO sont identiques à ceux mesurés dans l'hydrogène pur dans la mesure de la reproductibilité expérimentale.

Différents jeux de valeurs de  $i_0$  et  $\alpha$  ont été obtenus à partir de l'exploitation de mesures d'activité effectuées soit sur électrodes lisses [3,11] avec le courant normalisé à partir de l'aire géométrique ou à partir d'électrodes poreuses en référence [12,90] avec le courant normalisé par rapport à l'aire totale BET de l'électrode.

Les valeurs des coefficients de transfert  $\alpha$  rapportés sur la **figure II.18** fluctuent entre 0,2 et 0,38 et tendent vers une valeur moyenne de 0,25. Au contraire, les valeurs de  $i_0$  représentées **figure II.19** (ajustées à une température de 50°C) varient de plus d'un ordre de grandeur. Les auteurs corrélaient les valeurs de  $i_0$  avec la méthode de préparation. Les  $i_0$  les plus forts sont obtenus pour des échantillons préparés de façon telle qu'ils présentent une forte proportion d'oxygène dans la masse et probablement des vacances au niveau des sites de carbone [2,12,32,90]. A l'inverse les préparations conduisant à des solides à faible contenu en oxygène [12,90], à une surface de carbone non réactive [12,91] ou à une oxydation irréversible [11] ont une faible activité. Des erreurs systématiques contribuent à la dispersion des valeurs de  $i_0$ . Par exemple les aires géométriques d'une substance cassante comme WC sont sujettes au microcraquage même si la surface apparaît brillante et lisse, et les aires BET des poudres ne sont vraisemblablement pas des bases pour la normalisation des courants.

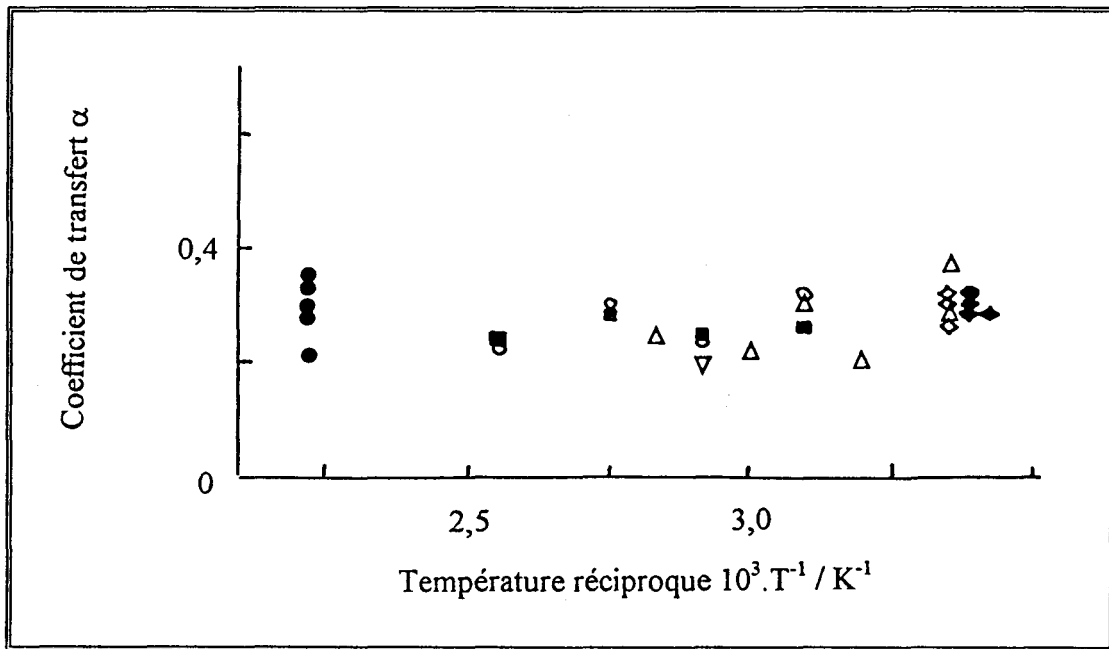


Figure II.18 :

Représentation des coefficients de transfert  $\alpha$  en fonction de l'inverse de la température.  
 Sur WC :  $\diamond$  1M  $H_3PO_4$ ;  $\circ$  85m/o  $H_3PO_4$  [35];  $\bullet$  98m/o  $H_3PO_4$  [12];  $\Delta$   $H_2SO_4$  dilué 1M ou 4M [3,12];  
 $\nabla$   $H_3PO_4$  1M [11].  
 Sur  $Mo_{1-x}W_xC$  [35] :  $\blacklozenge$  1M  $H_3PO_4$ ;  $\blacksquare$  85m/o  $H_3PO_4$ .

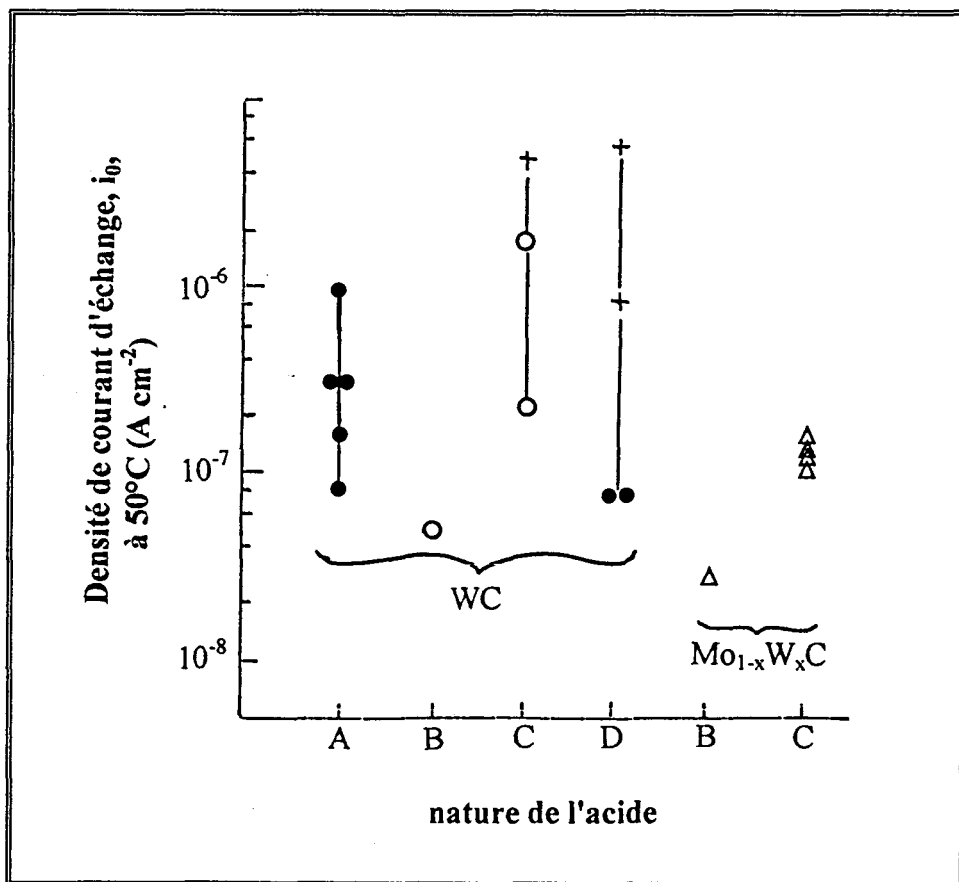


Figure II.19 :

Représentation de la densité de courant à 50°C dans des acides variés  
 (sur WC : poudres  $\bullet$  [12];  $\circ$  [35]; + : sur électrodes lisses [2,11] ; sur  $Mo_{1-x}W_xC$ :  $\Delta$  [35]).  
 Les acides sont nommés : A, 98m/o  $H_3PO_4$ ; B, 85m/o  $H_3PO_4$ ; C,  $H_3PO_4$  dilué; D,  $H_2SO_4$  dilué.



Des mesures de détermination d'énergie d'activation apparente d'origine diverse données **tableau II.12** montrent une bonne reproductibilité des résultats compte tenu des conditions expérimentales.

$\eta$ (V)	$E_a$ (kcal/mol)
0,0	9,1 [35]
0,2	8,0 [12]-7,6 [35]
0,3	7,4 [11] - 6,2 [35]

**Tableau II.12 :**  
Energies d'activation de la réaction d'oxydation de l'hydrogène sur WC dans  $H_3PO_4$ .

Pour les auteurs l'ensemble des résultats donnés ci-dessus suggèrent que la réaction d'oxydation sur WC s'effectue sur des sites actifs dont la densité varie grandement d'un échantillon à l'autre en fonction de la méthode de préparation adoptée.

*Il doit donc être possible d'augmenter les performances de ce type de catalyseur, ceci passant par une meilleur compréhension de la morphologie des cristallites et de leur composition.*

Les auteurs spéculent ensuite sur le mécanisme de la réaction. La valeur moyenne de  $\alpha$  de 0,25 n'apparaît pas être compatible avec la suggestion d'une chimisorption dissociative de  $H_2$  comme étape cinétiquement déterminante. En utilisant un modèle simple on devrait obtenir une valeur de 2.

Palanker et coll. [24] ont combiné des courbes de charge et de thermodésorption in situ de l'hydrogène en milieu électrochimique pour déterminer le taux de recouvrement en hydrogène sur des préparations variées de carbures de tungstène en fonction de la surtension. Ils associent environ  $\frac{1}{2}$  de la charge sur un WC actif à de l'hydrogène adsorbé. En traduisant la représentation linéaire du taux de recouvrement de l'hydrogène  $\theta_H$  de leur étude en une représentation semi-logarithmique, on montre un comportement exponentiel par rapport à une surtension variant entre 0,04 et 0,2V:

$$\theta = \theta_H^0 \exp\left\{\frac{-\kappa F \eta}{RT}\right\} \text{ avec } \kappa \approx 0,2 \quad (\text{II.72})$$

Si la décharge du proton est limitante, ainsi loin du potentiel d'équilibre, nous nous attendons à :

$$i = Fk\theta_H \exp\left\{\frac{(1-\beta)F\eta}{RT}\right\} = Fk\theta_H^0 \exp\left\{\frac{(1-\beta-\kappa)F\eta}{RT}\right\} \quad (\text{II.73})$$

Si l'on suppose un coefficient  $\beta \approx 0,5$ , nous trouvons pour le coefficient de transfert :  $\alpha \approx 1-0,5-0,2 = 0,3$  en bon accord avec les valeurs obtenues. Sokolsky et coll. [39] ont donné une valeur du coefficient de transfert pour la réaction de dégagement de l'hydrogène  $\alpha_{\text{evolu}}$  de 0,5 sur des électrodes lisses de WC. Ceci permet de déterminer le nombre stoechiométrique pour la réaction de l'hydrogène sur WC :

$$v = 2/(\alpha_{\text{oxid}} + \alpha_{\text{evolu}}) = 2/(0,3 + 0,5) = 2,5 \quad (\text{II.74})$$

en bon accord avec la valeur de 2 attendue par la simple théorie si la décharge du proton est l'étape cinétiquement déterminante.

Si l'on considère que l'hydrogène adsorbé occupe les sites actifs sur WC, comme le suggère le bon accord entre les coefficients de transfert calculés et observés, alors  $\theta_{\text{H}}^{\circ}$  peut être utilisé pour estimer la densité de surface de sites actifs. Sur un WC actif près de  $\eta = 0$  en milieu acide dilué les auteurs en accord avec les travaux de Palanker et coll. associent environ la moitié de la charge totale observée soit de 100 à 300  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  à de l'hydrogène adsorbé. Ceci donne une densité de surface de  $10^{14}/\text{cm}^2$ . Par comparaison, le plan basal de WC et celui associé à la face (100) de Pt fournissent environ  $10^{15}$  sites pour une adsorption dissociative. Par voie de conséquence seulement 10% des sites potentiels sur WC sont actifs. Ces estimations, couplées avec les arguments de Bennet et coll. [92] à partir de fondements métallurgiques, Schulz-Ekloff et coll. [93] à partir de considérations chimiques et Ross et Stonehart [12] sur les bases de résultats préliminaires d'étude DRX *suggèrent que l'augmentation de l'activité spécifique de WC obtenue par différentes méthodes préparatives peut provenir d'une exposition sélective de faces cristallographiques favorables et/ou de marches sur les cristallites de WC.*

Outre les travaux de Mac Alister de nombreuses études mécanistiques de réactions de l'hydrogène sur carbure de tungstène ont été effectuées [94-98]. Zoltowski [94] suggère une décharge sans barrière pour le dégagement de l'hydrogène sur carbure de tungstène dans la région à faible surtension. Des études portant sur l'influence du pH à force ionique constante en faisant l'hypothèse que les mécanismes de dégagement d'hydrogène soient les mêmes sur carbure de tungstène et de chrome donnent lieu à la conclusion suivante [95] : l'étape cinétiquement déterminante est soit l'étape de décharge du proton, soit la désorption électrochimique. Une conclusion similaire est apparue dans les papiers suivants [35,96]. Par opposition selon la référence [97], l'étape déterminante de la réaction est la recombinaison des atomes adsorbés en molécules. Cependant, la conclusion de travail proposant qu'il y ait un large recouvrement d'hydrogène adsorbé, prérequis pour que ce mécanisme ait lieu, apparaît sans fondement. En partant de l'hypothèse que les mécanismes des processus anodiques et cathodiques sont les mêmes, il a été conclu que l'adsorption dissociative est l'étape cinétiquement déterminante pour l'ionisation de l'hydrogène; un mécanisme similaire est proposé dans la référence [98]. *La variété des mécanismes proposés en référence [35, 94-97] provient vraisemblablement du fait qu'un grand nombre de facteurs gouverne l'activité électrocatalytique du carbure de tungstène*

[12] et laisse suggérer que la vitesse de réaction et le mécanisme soient dans une certaine mesure déterminés par le nombre de sites actifs présents à la surface du catalyseur.

G. Boikova et coll. [99] comparent les paramètres cinétiques obtenus pour les réactions de dégagement et d'oxydation de la molécule d'hydrogène et tentent de proposer une description de ces réactions en terme d'un schéma de réaction unique. Deux types d'électrodes ont été utilisées. La première consiste en une électrode à disque tournante présentant une faible couche de carbure de tungstène hautement dispersé ( $S = 32 \text{ m}^2/\text{g}$ ) sur un substrat de graphite conducteur, un fluoropolymère étant utilisé comme liant. Le second type d'électrode est obtenu en pressant une faible couche de catalyseur à la surface d'une pastille faite de carbone hydrophobe. Dans chacun des cas la masse de l'échantillon varie entre 1 et 10  $\text{mg}/\text{cm}^2$ . Les différentes manipulations sont réalisées en régime cinétique. Ceci est démontré par le fait que l'activité spécifique est indépendante de la quantité de catalyseur. Les paramètres cinétiques sont déterminés à partir des courbes de polarisation à l'état stationnaire ainsi que des courbes potentiodynamiques (5 mV/s). Les mesures sont réalisées à 60°C. Les tracés  $E=f(i)$  sont linéaires lorsque l'électrode est polarisée cathodiquement ou anodiquement pour un étroit intervalle de potentiel. Ceci est un prérequis pour des mécanismes identiques entre la réaction anodique et cathodique dans une région proche du potentiel d'équilibre.

Pour les courbes de polarisation couvrant une large gamme de potentiel, trois régions caractéristiques peuvent être distinguées (**figure II.20**) : celle présentant une relation linéaire entre le potentiel et le courant ; une région de transition avec une pente  $b_{1a} = b_{1c} = 2,3RT/2F$  et une région avec une pente plus importante de  $2,3.2RT/F$  pour la réaction anodique et de  $2,3.2RT/3F$  pour la réaction cathodique. Des pentes similaires en valeurs à  $b_{2a} = 2,3RT/2F$  et  $b_{2c} = 2,3.2RT/3F$  ont été rapportées par ailleurs [73] sans qu'il n'y ait aucune explication sur les mécanismes possibles de la réaction.

Les auteurs mentionnent que dans la plupart des études réalisées [35,96-98] le jeu de paramètres cinétiques est restreint, et que les valeurs disponibles sont inconsistantes. Au vu des données de la littérature il apparaît que la réaction d'ionisation du carbure de tungstène n'a pas été étudiée en détails. Ceci semble être dû au peu de fiabilité des valeurs de courant mesurées sur des électrodes lisses ou présentant une faible aire spécifique.

Les auteurs montrent qu'entre 40 et 100 mV la réaction de l'hydrogène sur carbure de tungstène est d'ordre 1 par rapport à  $\text{H}_2$  en accord avec la littérature [97] (**figure II.21**). A des potentiels plus cathodiques que -0,03V l'ordre par rapport à  $\text{H}_2$  est égal à zéro (**figure II.22**). Près du potentiel d'équilibre on voit une légère dépendance négative du courant vis-à-vis de la pression en hydrogène.

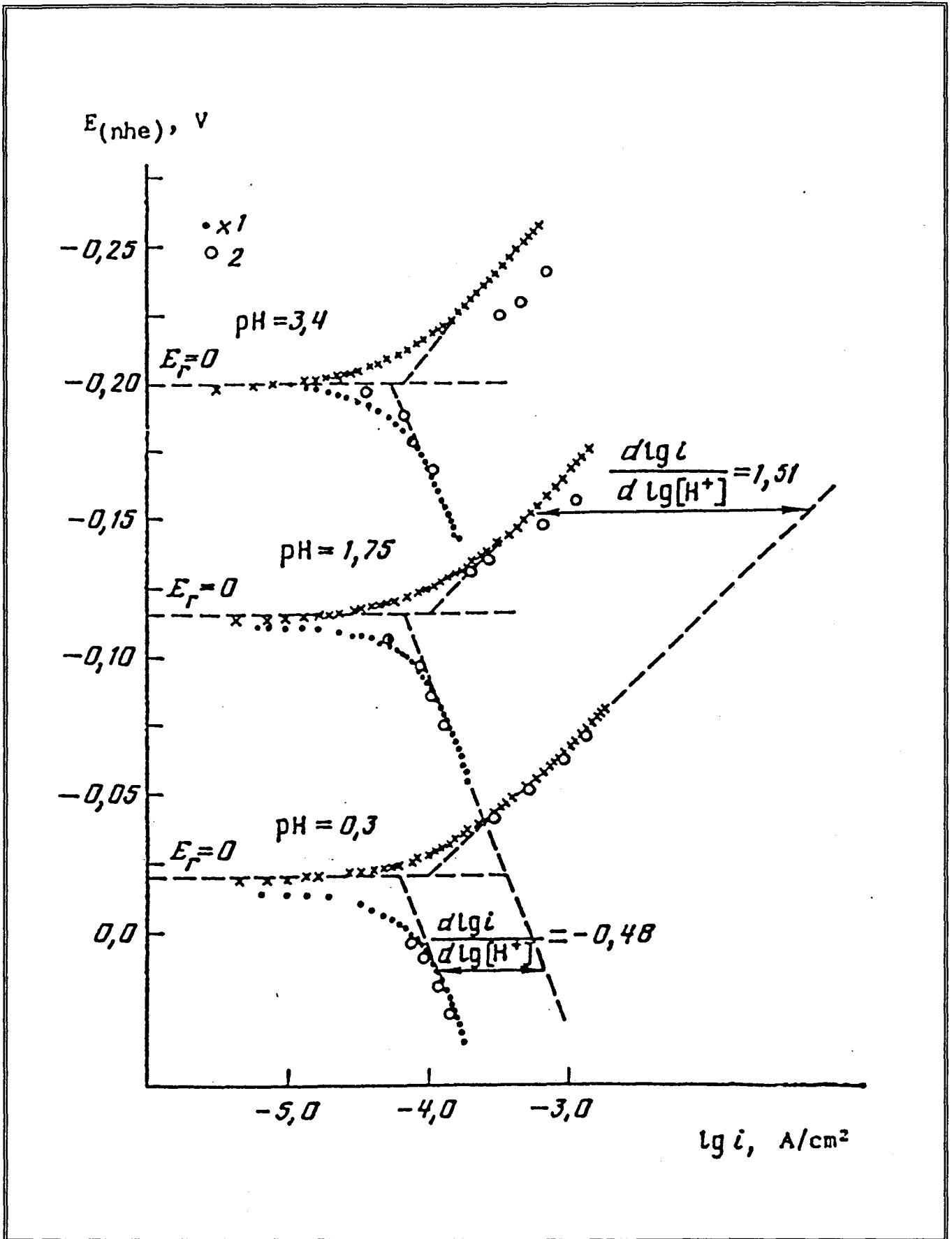


Figure II.20 :

Tracés semi-logarithmiques pour l'électrooxydation et production de l'hydrogène sur carbure de tungstène à  $\theta = 60^\circ\text{C}$  et à trois valeurs de pH. 1) Tracés expérimentaux 2) Tracés obtenus en accord avec les calculs.

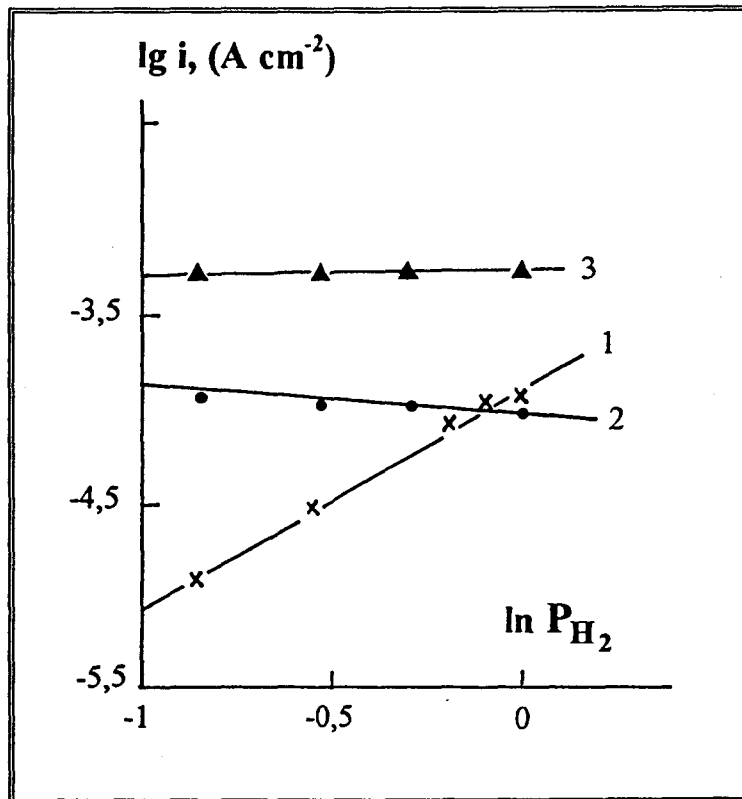


Figure II.21 :

Activité de l'électrode sur carbure de tungstène pour l'oxydation et le dégagement d'hydrogène dans  $H_2SO_4$  2M à  $\theta = 60^\circ C$  en fonction de la pression partielle en hydrogène à  $E = 0,04V, -0,01V$  et  $-0,04V$ .

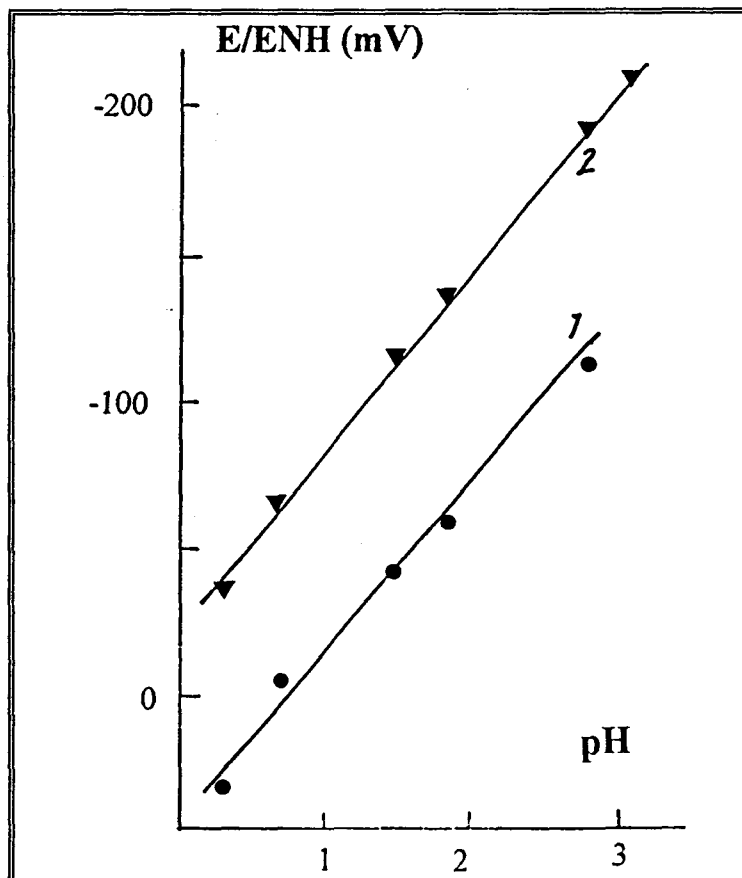


Figure II.22 :

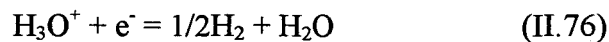
Potentiels d'électrode à  $i = 3 \cdot 10^{-4} A/cm^2$  en fonction du pH des solutions pour les réactions d'oxydation (1) et de production (2) d'hydrogène.

A partir de la relation de Horiuti on calcule les nombres stoechiométriques :

$$v = \frac{2F}{RT} i_0 \left( \frac{\partial \eta}{\partial i} \right)_{\eta=0} \quad (\text{II.75})$$

où les  $\left( \frac{\partial \eta}{\partial i} \right)_{\eta=0}$  sont déterminés à partir des tracés de droites en portant la surtension en fonction du courant, alors que la densité de courant d'échange  $i_0$  est déterminée par extrapolation des sections logarithmiques présentant des pentes de  $2,3.2RT/F$  et  $2,3.2RT/3F$  respectivement pour la partie anodique et cathodique. En accord avec les calculs, on trouve des valeurs proches de l'unité pour les nombres stoechiométriques, que ce soit pour la réaction anodique ou cathodique. Par voie de conséquence on peut exclure un mécanisme de type Volmer - Tafel. La dépendance en pH est caractérisée par  $\left( \frac{\partial E_0}{\partial \text{pH}} \right)_{i=\text{cst}} = -60\text{mV}$  pour les deux types de réactions, alors que la variation du logarithme du courant avec le pH est de  $-0,5$  pour la réaction anodique et de  $+1,5$  pour la réaction cathodique. Les valeurs concernant l'effet de pH en solution acide sulfurique ont été utilisées comme étant l'un des arguments majeurs pour établir l'étape lente d'ionisation et de dégagement de l'hydrogène [94,97].

Le **tableau II.13** reproduit les paramètres cinétiques d'ionisation et de dégagement de l'hydrogène sur carbure de tungstène. Il s'ensuit que le potentiel à l'état stationnaire d'une électrode avec un catalyseur de WC fortement dispersé peut être décrit par l'équation de Nernst pour la réaction :



soit :

$$E_0 = \text{const} + \frac{2,3RT}{F} \lg c_{\text{H}^+} - \frac{2,3RT}{2F} \lg P_{\text{H}_2} \quad (\text{II.77})$$

En considérant le caractère à l'équilibre des potentiels à l'état stationnaire et le fait qu'ils soient décrits de façon satisfaisante par l'équation de Nernst, les auteurs suggèrent que les sections de courbes cathodique et anodique avec des pentes de  $30\text{mV}$  correspondent vraisemblablement à des régions de polarisation de concentration. Un autre argument allant dans ce sens est la dépendance négative du courant avec la pression en hydrogène observée en polarisation cathodique proche de l'équilibre. Les sections avec des pentes plus importantes correspondent à des limitations cinétiques.

La description des réactions de l'hydrogène en un modèle unique sur carbure de tungstène se justifie par des valeurs similaires de  $v_a \approx v_c \approx 1$  et par le déplacement parallèle des courbes  $i$  en fonction de  $E$  avec le pH.

Réaction anodique	Réaction cathodique
$b_1 = \frac{2,3RT}{2F} (\Delta E = 10 \rightarrow 30\text{mV})$	$b_1 = \frac{2,3RT}{2F} (\Delta E = -15 \rightarrow -30\text{mV})$
$b_2 = \frac{2,3,2RT}{F} (\Delta E = 25 \rightarrow 60\text{mV})$	$b_2 = \frac{2,3,2RT}{3F} (\Delta E = -30 \rightarrow -60\text{mV})$
$i_0 = 4 \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ d'aire vraie	$i_0 = 7 \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ d'aire vraie
$\left( \frac{\partial \lg i}{\partial \lg \text{pH}_2} \right)_{E=\text{cst}} = 1 (\Delta E = 40 \rightarrow 100\text{mV})$	$\left( \frac{\partial \lg i}{\partial \lg \text{pH}_2} \right)_{E=\text{cst}} = 0 (\Delta E < -30\text{mV})$ $\left( \frac{\partial \lg i}{\partial \lg \text{pH}_2} \right)_{E=\text{cst}} < 0 (\Delta E = 0 \rightarrow -30\text{mV})$
$v = 1 (\Delta E = 0 \rightarrow 60\text{mV})$	$v = 1 (\Delta E = 0 \rightarrow -60\text{mV})$
$\left( \frac{\partial E_0}{\partial \text{pH}} \right)_{i=\text{cst}} = -60\text{mV}$	$\left( \frac{\partial E_0}{\partial \text{pH}} \right)_{i=\text{cst}} = -60\text{mV}$
$\left( \frac{\partial \lg i}{\partial \text{pH}} \right)_{i=\text{cst}} = -0,5$	$\left( \frac{\partial \lg i}{\partial \text{pH}} \right)_{i=\text{cst}} = 1,5$

Tableau II.13 :

Paramètres cinétiques de la réaction d'hydrogène sur carbures de tungstène en solution  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Il est fait l'hypothèse ici que l'étape cinétiquement déterminante pour l'ionisation de l'hydrogène est le transfert du premier électron à partir d'une molécule d'hydrogène adsorbée avec une vitesse :

$$i_a = k_a [\text{H}_2] [\text{H}^+]^{-\delta} \exp \left\{ \frac{\alpha FE}{RT} \right\} \quad (\text{II.78})$$

alors que l'étape déterminante pour le dégagement de l'hydrogène est l'étape de désorption électrochimique (en faisant l'hypothèse d'un faible taux de recouvrement de la surface de WC avec l'hydrogène adsorbé), avec la vitesse :

$$i_c = k_c [\text{H}^+]^{1+\delta} \exp \left\{ \frac{-(1-\alpha)FE}{RT} \right\} \quad (\text{II.79})$$

Les expressions correspondantes pour le potentiel :

$$E_a = K_A + \frac{2,3RT}{\alpha F} \lg i + \frac{\delta 2,3RT}{\alpha F} \lg c_{\text{H}^+} - \frac{2,3RT}{\alpha F} \lg \text{pH}_2 \quad (\text{II.80})$$

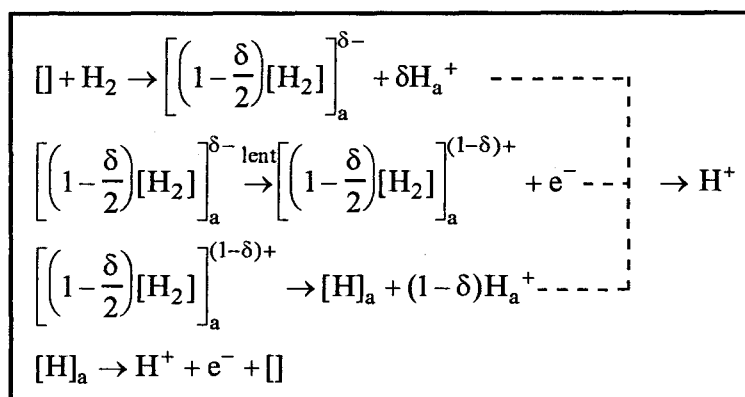
$$E_c = K_C - \frac{2,3RT}{(1-\alpha)F} \lg i + \frac{(1+\delta)2,3RT}{(1-\alpha)F} \lg c_{\text{H}^+} \quad (\text{II.81})$$

$K_A$  et  $K_C$  sont des constantes. Pour  $\alpha = 0,5$  et  $\delta = 0,5$  on obtient un bon accord avec les valeurs données dans le tableau II.9. On observe que les équations (II.78) et (II.79) conduisent à l'équation de Nernst lorsque  $i_a = i_c = 0$ . Dans la région où  $i_a$  est peu différent de  $i_c$ , le potentiel est déterminé par le

rapport de concentration entre les protons et l'hydrogène moléculaire, et la pente est proche de  $2,3RT/2F$ . Les courbes de polarisation anodique et cathodique calculées pour trois valeurs de pH différents à partir des équations rapportées ci-dessus montrent que le mécanisme suggéré est en parfait accord avec les valeurs expérimentales. La déviation mineure du potentiel stationnaire de la valeur  $E^\circ = 0,0V$  (2-4 mV) ainsi que la différence entre les valeurs des densités de courant d'échange d'ionisation et de dégagement de l'hydrogène sont dus à un processus cathodique parallèle couplé avec l'électrooxydation de l'hydrogène. Considérant la forte hydrophilie de la surface de carbure de tungstène les auteurs suggèrent que la chimisorption des molécules d'eau conduit à une oxydation de la surface et à une subséquente réduction des oxydes.

En considérant la dépendance fractionnaire des vitesses de réaction de l'hydrogène vis-à-vis du pH de la solution, les auteurs suggèrent que la déprotonation de la molécule d'hydrogène adsorbée apparaît avant le transfert électronique à partir de la molécule d'hydrogène adsorbée. D'autres exemples analogues ont été discuté pour l'oxydation du dioxyde de soufre et la réduction de l'oxygène [99,100]. La déprotonation apparaît dans le processus de coordination (adsorption) des molécules d'hydrogène à la surface de l'électrode. La coordination de la molécule d'hydrogène s'effectue en donnant lieu à une redistribution de charge dans la molécule et une localisation d'une charge  $\delta^+$  sur l'un des atomes d'hydrogène. La charge positive peut être stabilisée par coordination de la molécule d'hydrogène avec l'oxygène présent à ce que l'on suppose à la surface de la couche de carbure de tungstène [12,101]. La présence d'une quantité significative d'oxygène adsorbé à la surface et dans la masse du carbure de tungstène est compatible avec l'hydrophilie importante de ce matériau carboné. Ce fait a été démontré via l'influence de la chimisorption de l'eau sur l'activité électrocatalytique du carbure de tungstène et via l'absence d'adsorption d'ions à la surface du carbure de tungstène [43,95]. Les auteurs confirment ce manque d'adsorption anionique par conductimétrie et par mesure avec radiotracteur.

Les auteurs présentent le schéma réactionnel suivant pour l'ionisation de l'hydrogène sur carbure de tungstène :





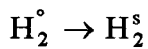
Par analogie avec la ref [54], la réaction d'oxydation de l'hydrogène peut être décrite par l'équation cinétique suivante :

$$i_a = k_a [H_2] [H^+]^{-\delta + \mu} \exp\left\{\frac{\alpha F E}{RT}\right\} \quad (\text{II.82})$$

où  $\delta$  représente le degré de déprotonation de la molécule d'hydrogène ( $\delta = 0$  lorsque la déprotonation est absente), et  $\mu$  établie la dépendance du nombre de sites d'adsorption vis-à-vis du pH de la solution ( $\mu=0$  dans le cas d'une non dépendance vis-à-vis du pH).

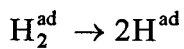
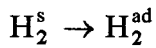
En 1991, G. Bronoel et coll. [51] considèrent les étapes suivantes pour la réaction d'oxydation de l'hydrogène.

(1) : Diffusion :



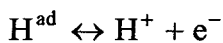
Avec  $C_o$  la concentration en hydrogène dans la solution et  $C_s$  celle à l'interface.

(2) : Adsorption dissociative :



La dernière étape étant lente.

(3) Transfert d'électrons



A l'état stationnaire et pour une surtension anodique suffisamment importante pour que la réaction de réduction soit négligeable, on peut écrire :

$$i = K_o \theta \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) \quad (\text{II.83})$$

où  $\theta$  est le taux de recouvrement en  $H_{ad}$

Dans une forme simplifiée et en suivant un isotherme sans interaction, on peut écrire pour la réaction (2) :  $i = KC_s(1-\theta)^2 - K\theta^2$

et pour la réaction (1)

$$i = \frac{2FD}{\delta} (C_o - C_s) \quad (\text{II.84})$$

où  $D$  est la constante de diffusion de  $H_2^s$  et  $\delta$  l'épaisseur de la couche de diffusion.

Lorsque  $\theta$  est très inférieur à 0,5 et lorsque le terme  $K\theta^2$  est négligeable comparé à celui de l'adsorption  $KC_s(1-\theta)^2$ , on peut montrer que :

$$\frac{1}{i} \approx \frac{1}{i_{ad}^{\infty}} + \frac{1}{i_d^{\infty}} + \frac{2}{K_0 \exp \frac{\alpha n F \eta}{RT}} \quad (\text{II.85})$$

et à partir de l'équation (1) :

$$[(1/i_{ad}^{\infty}) + (1/i_d^{\infty}) = 1/i^{\infty}] \quad (\text{II.86})$$

Il s'ensuit que :

$$\lg\left(\frac{1}{i} - \frac{1}{i^{\infty}}\right) = \lg \frac{2}{K_0} - \frac{\alpha n F \eta}{RT} \quad (\text{II.87})$$

Les auteurs montrent que sur des carbures mixtes de tungstène et de molybdène massifs la représentation de  $\lg\left(\frac{1}{i} - \frac{1}{i^{\infty}}\right) = f(\eta)$  donne bien une droite pour des surtensions supérieures à 90 mV.

Les valeurs de  $\alpha n$  et  $i_0$  peuvent alors être déduites de la pente et de la valeur de  $i$  pour  $\eta = 0$  (ordonnée à l'origine). Nous avons  $i_0 = K_0/2$ .

Tous ces résultats montrent que l'étude du mécanisme d'oxydation de l'hydrogène sur carbure de tungstène est complexe du fait du grand nombre de facteurs qui gouvernent l'activité électrochimique de celui-ci.

## Références bibliographiques

- [1] H. Böhm et F. Pohl, *Wiss. Ber. AEG-Telefunken*. **41**, (1968), 46.
- [2] H. Binder, A. Köhling, W. Kuhn, W. Lindner et G. Sandstede, *Nature* **224**, (1969), 1299.
- [3] H. Böhm, *Electrochim. Acta* **15**, (1970), 1273.
- [4] K. Mund, G. Richter et F. Von Sturm, *Collec. Czech. Chem. Commun.* **36**, (1971), 439.
- [5] L. Baudendistel, H. Böhm, J. Heffler, G. Louis et F. Pohl, *7th Int. Energy Conv. Eng. Conf.*, (1972), p. 20.
- [6] M. Svata et Z. Zabransky, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **39**, (1974), 1015.
- [7] P. Ross et P. Stonehart, *J. Catal.* **39**, (1975), 298.
- [8] P. Ross, J. Mac Donald et P. Stonehart, *J. electroanal. Chem.* **63**, (1975), 450.
- [9] W. Vogel, J. Lundquist et A. Bradford, *Electrochim. Acta* **17**, (1972), 1735.
- [10] W. Vogel et J. Lundquist, *J. electrochem. Soc.* **117**, (1970), 1512.
- [11] D. Sokolsky, V. Palanker, E. Baybatyrov, *Electrochim. Acta* **20**, (1975), 71.
- [12] P. Ross et P. Stonehart, *J. Catal.* **48**, (1977), 42.
- [13] M. Seah, *Surface Sci.* **29**, (1972), 703.
- [14] C. Powell, *Surface Sci.* **44**, (1974), 29.
- [15] H. Böhm, L. Baudendistel, *Germ. Pat.*(1972), 2 106 599
- [16] W. Williams, *Prog. Solid State Chem.* **6**, (1971), 57
- [17] W. Karchen et P. Glande, *Bien. Conf. Carbon, 11th*, (1973), p. 43.
- [18] P. Ross et P. Stonehart, *Catal. Rev.-Sci.Eng.* **12**, (1975), 1.
- [19] E. Sturm, *"The Refractory Carbides"*, Academic Press, New York, 1967, p. 225-228,235.
- [20] J. Voorhies, *J. Electrochem. Soc.* **119**, (1972), 219.
- [21] S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.* **39**, (1972) 163.
- [22] P. Ross, K. Kinoshita, K. Scarpellino et P. Stonehart, *J. Electroanal. Chem.* **63**, (1975), 97.
- [23] P. Ross, K. Scarpellino, résultats non publiés.
- [24] V. Palanker, E. Baybatyrov, D. Sokolsky, *Electrochim. Acta* **20**, (1975), 51.
- [25] V. Palanker, D. Sokolsky, A. Mazulevsky et E. Baybatyrov, *Electrochim. Acta* **22**, (1977), 661.
- [26] V. Palanker, D. Sokolsky, A. Mazulevsky et E. Baybatyrov, *Electrochim. Acta* **21**, (1976), 2.
- [27] V. Palanker, R. Gajyev et D. Sokolsky, *Electrochim. Acta* **22**, (1977), 133.
- [28] I. Nikolov, V. Nikolova, T. Vitanov, M. Svata, *J. Power Sources* **5**, (1980), 273.
- [29] I. Nikolov, V. Nikolova et T. Vitanov, *J. Power Sources* **7**, (1981), 83.
- [30] H. Okamoto, G. Kawamura, A. Ishikawa et T. Kudo, *J. Electrochem. Soc.* **134**, (1987), 1645.
- [31] H. Okamoto, G. Kawamura, A. Ishikawa et T. Kudo, *J. Electrochem. Soc.* **134**, (1987), 1649.

- [32] R. Fleishmann et H. Böhm, *Electrochim. Acta* **22**, (1977), 1123.
- [33] H. Böhm, R. Fleishmann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **84**, (1980), 123.
- [34] K. Benda, A. Köling et T. Saandstede, "*From Electrocatalysis to Fuel Cells*", University of Washington Press, Seattle (1972), p. 87.
- [35] A. Mac Alister et M. Cohen, *Electrochim. Acta* **25**, (1980), 1685.
- [36] H. Binder, A. Köhling, W. Kuhn, W. Lindner et G. Sandstede, *Energy Conversion* **10**, (1970), 25.
- [37] R. Armstrong et A. Douglas, *J. Appl. Electrochem.* **2**, (1972), 143.
- [38] H. Yonejama, M. Kanada et H. Tamura, *Denki Kagaku* **41**, (1973), 719.
- [39] J. O'M. Bockris, *J. Electrochem. Soc.* **120**, (1973), 53.
- [40] J. Randin, *J. Electrochem. Soc.* **120**, (1973), 378
- [41] J. Randin, A. Vijn et A. Chughtai, *J. Electrochem. Soc.* **120**, (1973), 1174.
- [42] J. Smith et R. Fredlein, *Austral. J. Chem.* **31**, (1978), 1869.
- [43] E. Bashtavelova, I. Nikolov et T. Vitanov, *J. Power Sources* **7**, (1982), 257.
- [44] I. Nikolov et T. Vitanov, *J. Power Sources* **5**, (1980), 283.
- [45] P. Zoltowski, *Electrochim. Acta* **21**, (1976), 2.
- [46] A. Di Paola, F. Di Quarto et C. Sunseri, *J. Electrochem. Soc.* **125**, (1978), 1344.
- [47] J. Fauconnier et P. Vennereau, *Electrochim. Acta* **23**, (1978), 113.
- [48] G. A. Tsirlina et O. A. Petrii, *Electrochim. Acta* **32**, (1987), 637.
- [49] T. Kudo, G. Kawamura, H. Okamoto, *J. Electrochem. Soc.* **130**, (1983), 1491.
- [50] T. Kudo, A. Ishikawa, G. Kawamura et H. Okamoto, *J. Electrochem. Soc.* **132**, (1985), 1491.
- [51] G. Bronoel, E. Museux, G. Leclercq, L. Leclercq et N. Tassin, *Electrochimica Acta* **36**, (1991), 1543.
- [52] G. Bronoel, *Revue Générale de Thermique* **344**, (1990), 383.
- [53] P. Stonehart, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **94**, (1990) 913.
- [54] J. Barbier, E. Lamy-Pitara et P. Marecot, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **105**, (1995), 99.
- [55] C K. R. Christmann, *Hydrogen Effect in Catalysis*, Z. Paal, P. G. Menon, Marcel Decker, New-York, 1988, 3.
- [56] K. Lu et R. Rye, *Surface Sci.* **45**, (1974), 677.
- [57] K. Christmann, G. Ertl et T. Pignet, *Surface Sci.* **74**, (1975), 365.
- [58] C. S. Shern, *Surface Sci.* **264**, (1992), 171.
- [59] A. Frennet et P. B. Wells, *Appl. Catal.* **18**, (1985), 243.
- [60] C. H. Bartholomew, *Catalysis, Roal Society of Chemistry* **11**, (1991), 93.

- [61] E. Lamy-Pitara et J. Barbier, *Electrochemica Acta* **27**, (1982), 713.
- [62] S. Szabo, D. Moger, M. Hegedus et F. Nagy, *React. Kinet. Catal. Lett.* **6**, (1976), 89.
- [63] P. Wehrer, P. Vennegues, J.-M. Bastin, G. Maire, *Ann. Chim.Fr.* **18**, (1993), 129.
- [64] F. Ribeiro, R. Dalla Betta, M. Boudart, J. Baumgartner et E. Iglesia, *J. Catal.* **130**, (1991), 86.
- [65] J. Benziger, E. Ko, R. Madix, *J. Catal.* **54**, (1978), 414.
- [66] M. Boudart, J. Benson, *J. Catal.* **14**, (1965), 704.
- [67] A. Frennet, L. Leclercq, G. Leclercq, G. Maire, Proceedings of the 10th International Congree on Catalysis, Budapest, juillet 1992.
- [68] B. Vidick, J. Lemaitre et B. Delmon, *J. Catal.* **99**, (1986), 428.
- [69] E. Ko, R. Madix, *J. Phys. Chem.* **85**, (1981), 4019.
- [70] J. Konvalinka, P. Van Oeffelt et J. Scholten, *Appl. Catal.* **1**, (1981), 141.
- [71] M. Boudart, J. Lee, K. Imura et S. Yoshida, *J. Catal.* **103**, (1987) 30.
- [72] G. Tsirlina et O. Petrii, *Electrochim. Acta* **32**, (1987), 637.
- [73] I. Nikolov, V. Nikolova et T. Vitanov et M. Svata, *Journal of Power Sources*, **4** (1979), 65.
- [74] A. Sadkovski, J. Wild et P. Zoltowski, *Proc. 28th Meeting ISE, Varna*, 1977, p202.
- [75] D. Sokolsky, V. Palanker, E. Baybatyrov et E. Bogdanova, *Electrokhimiya* **8**, (1974),
- [76] C. Lamy, Le transfert de charge : Des relations phénoménologiques à l'acte fondamental. Ecole d'été.
- [77] A. Storck, F. Couret, *Eléments de Génie Electrochimique, Techniques et Documentation (Lavoisier)*, p26.
- [78] J. Bockris et A. Reddy, *Modern Electrochemistry*, vol.2, Plenum Press (1970).
- [79] M. Breiter, *Electrochemical Processes in Fuel Cells*, Springer, New york, 1969, p. 51.
- [80] J. Horiuti et G. Okamoto, *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res.* **28**, (1936), 231.
- [81] V. Bagotzky et N. Osetrova, *J. Electroanal. Chem.* **43**, (1973), 233.
- [82] T. Matsushima et M. Enyo, *Electrochim. Acta* **19**, (1974), 117.
- [83] P. Ross et P. Stonehart, *J. Res. Inst. Catal.* **22**, (1974), 22.
- [84] W. Vogel, J. Lundquist, P. Ross, P. Stonehart, *Electrochim. Acta* **20**, (1975), 79.
- [85] D. Eley et P. Norton, *Discuss. Faraday Soc.* **41**, (1966) 135.
- [86] P. Ross et P. Stonehart, *Electrochim. Acta* **35**, (1974), 391.
- [87] R. Breakspeare, D. Eley et P. Norton, *J. Catal.* **27**, (1972), 215.
- [88] S. Tschuchiya, T. Amenomiya et R. Cvetanovic, *Ibid.* **20**, (1971), 1.
- [89] O. Poltorak, V. Boronin, *Zh. Fiz. Khim.* **40**, (1966), 2671.
- [90] J. Bethin, Ph. D. Thesis, University of Illinois (1979).

- [91] V. Palanker, D. Sololsky, E. Mazulevsky et A. Baybatyrov, *J. Power Sources* **1**, (1976) 169.
- [92] L. Bennett, A. MC Alister, J. R. Cuthill, N. Erickson et R. Watson, *J. Mol. Cat.* **2**, (1977), 203.
- [93] G. Schulz-Ekloff, D. Baresel et W. Sarholz, *J. Catal.* **43**, (1976), 353.
- [94] P. Zoltovski, *Electrochimica Acta* **25**, (1980), 1547.
- [95] G. Tsirlina et O. Petrii, *Electrokhimiya* **21**, (1985), 706.
- [96] W. Schneider, E. Winkler et K. Wiesener "Third International Symposium on Electrochemical Power Sources", Technische Universität (1976) Dresden.
- [97] H. Böhm et W. Diemer, *Angew. Chem.* **15**, (1970), 1273.
- [98] D. Sololsky, V. Palanker, E. Baybatyrov, *Electrochimica Acta*, **23**, (1987), 874.
- [99] M. Tarasevich, *Electrokhimiya* **17**, (1981), 1208.
- [100] M. Tarasevich, *Electrokhimiy*, **22**, (1986), 1571.
- [101] G. Boikova, W. Schneider, K. Wiesener, G. Zhutaeva, M. Tarasevich, *Electrokhimiya* **22**, (1986), 1135.

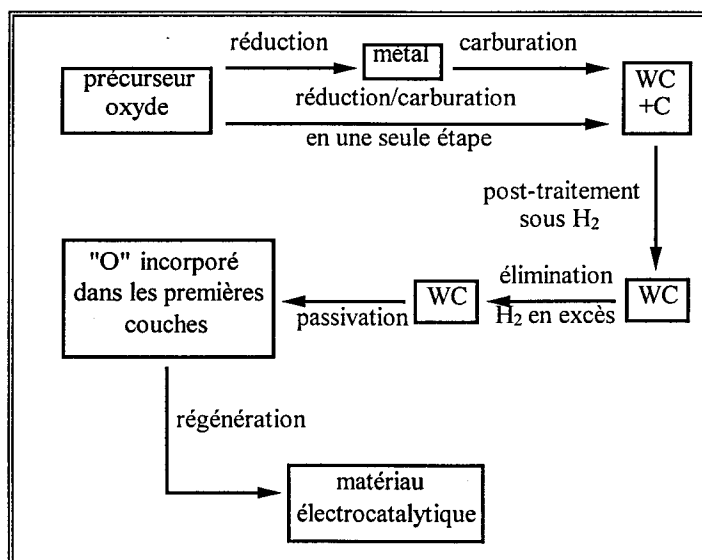
**TROISIEME PARTIE**  
**LES CATALYSEURS MASSIQUES**

## INTRODUCTION

Jusqu'alors, les différentes études portant sur l'activité électrochimique du carbure de tungstène ont été menées par des électrochimistes. Les solides étudiés sont peu caractérisés. Seule une publication clef de Ross et Stonehart [1] présente une caractérisation des surfaces par AES (Auger Electron Spectroscopy) et SPX (Spectroscopie de photoélectrons induits par les rayons X) de quelques carbures massiques et effectue des corrélations entre celles-ci et les activités électrochimiques pour l'oxydation de l'hydrogène.

L'activité catalytique ou électrochimique du carbure de tungstène étant directement liée à son état de surface, un bon catalyseur présentera vraisemblablement une **bonne aire spécifique** et une **surface "propre"**, c'est-à-dire peu contaminée par l'**oxygène** et le **carbone libre**. Le carbone libre, comme nous le verrons par la suite, est issu de la décomposition de l'agent carburant (souvent méthane ou monoxyde de carbone) ; il se dépose à la surface au cours de la carburation et risque de gêner l'adsorption, il est donc nécessaire de l'éliminer. L'oxygène provient de la passivation réalisée avant remise à l'air du solide pour éviter une réoxydation profonde du matériau.

Notre objectif était de parvenir à une bonne connaissance de l'état de surface des catalyseurs et d'étudier l'influence de différents paramètres intervenant au cours de leur préparation (schématisée **figure III. 1**) sur cette surface.



**Figure III. 1 :**  
Préparation des carbures de tungstène massiques - Schéma d'une synthèse



Nous avons choisi, dans un premier temps, de préparer des carbures de tungstène massiques car leurs caractérisations physico-chimiques sont plus aisées que celles des solides supportés. D'autre part, il est, a priori, difficile de dire lesquels de ces solides devraient conduire à de meilleures activités électrocatalytiques.

Cette partie sera consacrée à l'étude de l'influence de quelques paramètres de synthèse sur la composition massique, l'état de surface et la texture des carbures de tungstène massiques. Au cours des différentes études, vingt-sept solides ont été préparés. Les conditions relatives à leur synthèse, sur lesquelles nous reviendrons tout au long de cette partie, sont rassemblées dans les **tableaux III.1** et **III.2**.

Les carbures de tungstène utilisés comme catalyseurs de l'électrooxydation de l'hydrogène que nous avons pu recenser dans la littérature ont généralement été carburés par le monoxyde de carbone (CO) ou par un mélange monoxyde de carbone/dioxyde de carbone (CO/CO<sub>2</sub>). C'est la raison pour laquelle nous avons choisi, dans un premier temps, le mélange carburant méthane/hydrogène (CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>) pour nos synthèses. Cependant, à titre de comparaison, quatre échantillons ont été préparés par carburation du tungstène métallique sous CO pur ou dilué dans l'hélium. Le **premier chapitre** est constitué d'une **étude thermodynamique** des systèmes WO<sub>3</sub>/WO<sub>2</sub>/W/W<sub>2</sub>C/WC/C/CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O et W/W<sub>2</sub>C/WC/C/CO/CO<sub>2</sub>.

Nous détaillons ensuite une synthèse de **carbure de tungstène type** (mélange carburant 20%CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>) qui nous servira de référence ainsi que les caractéristiques physico-chimiques du solide obtenu (**chapitre II**).

En ce qui concerne l'étude de l'influence des différents paramètres de synthèse, nous nous sommes, dans un premier temps, intéressés aux **précurseurs (chapitre III)**. Nous avons utilisé l'oxyde de tungstène hydraté WO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O obtenu par deux voies de préparation différentes comparativement à l'oxyde de tungstène WO<sub>3</sub> commercialisé par Fluka qui présente une aire spécifique de 3 m<sup>2</sup>/g. Notre objectif était d'obtenir des précurseurs de surface spécifique plus importante et d'essayer de préserver cette aire au cours des différentes étapes de la synthèse.

A titre comparatif, le tungstène métallique a également été utilisé comme précurseur.

L'étude de l'**influence des conditions de carburation (chapitre IV)** se divise en deux parties selon le gaz carburant utilisé (méthane ou monoxyde de carbone). L'objectif principal est d'obtenir la

Catalyseurs	précurseur				réduction-carburant <sup>1</sup>							
	type	masse (g)	nW (10 <sup>-2</sup> mole)	S (m <sup>2</sup> /g)	mélange carburant	proportion	débit (L/h)	$\beta=dT/dt$ (°C/min)	température maximale (°C)	isotherme (h)	recirculation du mélange carburant	piégeage de l'eau de réduction
PKB3	WO <sub>3</sub>	3,43	1,48	3	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	1/4	10	0,83	800	10	non	
WCWO3F6	WO <sub>3</sub>	3,75	1,62	3	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	1/4	10	1	800	10	non	
WCPAS	WO <sub>3</sub>	3,13	1,35	3	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	1/4	10	1	800	10	non	
WCPAS2	WO <sub>3</sub>	5,25	2,26	3	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	1/4	10	1	800	10	non	
WCH2O	WO <sub>3</sub>	3,51	1,51	3	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	1/4	10	1	800	10	non	
PAWC1	A1	3,06	1,20	37	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	1/4	10	0,83	800	10	oui	carboglance+acétone
WCA3	A3	2,60	1,04	36	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	1/4	10	1	800	10	non	
WCA4	A4	2,68	1,06	18	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	1/4	10	1	800	29	non	
WC3R1GL	3R1GL	2,51	1,01	37	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	1/4	10	1	800	10	non	
WC3R1GV	3R1GV	2,79	1,13	38	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	1/4	10	1	800	10	non	
WC1R1GL	1R1GL	3,24	1,32	29	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	1/4	10	1	800	10	non	
WC4'R1GL	4R1GL	3,45	1,40	36	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	1/4	10	1	800	10	non	
WC2R0,5GL	2R0,5GL	3,09	1,21	31	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	1/4	20	1	800	10	non	
WC2R0,5GV	2R0,5GV	2,84	1,14	37	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	1/4	20	1	800	10	non	
WC4R1GL	4R1GL	2,90	1,17	36	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	1/4	30	1	800	10	non	
JF50	WO <sub>3</sub>	2	0,86	3	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	1/1	30	1	800	2	non	
JF75	WO <sub>3</sub>	2	0,86	3	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	3/1	30	1	800	2,5	non	
JF100	WO <sub>3</sub>	2	0,86	3	CH <sub>4</sub>	1	30	1	800	2	non	
JF50N2	WO <sub>3</sub>	2	0,86	3	CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub>	1/1	30	1	800	2	non	
WCWO3F4	WO <sub>3</sub>	5,15	2,22	3	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	4/1	8	-	830	6,5	oui	éthanol+azote
WC3'R1GL	3R1GL	1,16	0,47	37	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	4/1	8	-	830	6	non	
PAWC2	W métal <sup>2</sup>	1,51 <sup>5</sup>	0,82	37	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	1/4	10	-	800	10	oui	carboglance+acétone
WCWO3F2	W métal <sup>3</sup>	3,99 <sup>5</sup>	2,17	3	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	1/4	10	1	800	10	non	
WCCO1	W métal <sup>4</sup>	2,54 <sup>5</sup>	1,38	3	CO	1	10	1	900	10	non	
WCCO2	W métal <sup>4</sup>	2,24 <sup>5</sup>	1,22	3	CO	1	10	1	800	10	non	
WCCO3	W métal <sup>4</sup>	3,05 <sup>5</sup>	1,66	3	CO/He	1/1	10	1	650	10	non	
WCCO4	W métal <sup>4</sup>	3,05 <sup>5</sup>	1,66	3	CO/He	1/1	10	1	650	10	non	

<sup>1</sup> Toutes les réductions et carburations sont précédées d'un séchage de l'oxyde de tungstène sous gaz inerte (N<sub>2</sub> ou He) à 550°C (0,83 ou 1°C/min) pendant 10 heures suivie d'un retour à température ambiante à l'exception des échantillons WCWO3F4 et WC3'R1GL qui sont séchés respectivement sous Ar et N<sub>2</sub> à 830°C (0,83 et 1°C/min)

<sup>2</sup> W métal obtenu par réduction de l'oxyde A1 sous H<sub>2</sub> (10 L/h) à 500°C (0,83°C/min) pendant 5 heures suivie d'une montée en température jusqu'à 800°C (0,83°C/min) sous H<sub>2</sub>

<sup>3</sup> W métal obtenu par réduction de l'oxyde WO<sub>3</sub> sous H<sub>2</sub> (8 L/h) à 600°C (1°C/min) pendant 20 heures suivie d'un retour à température ambiante sous H<sub>2</sub>

<sup>4</sup> W métal obtenu par réduction de l'oxyde WO<sub>3</sub> sous H<sub>2</sub> (10 L/h) à 600°C (1°C/min) pendant 10 heures suivie d'un retour à température ambiante sous H<sub>2</sub>

<sup>5</sup> Masse estimée d'après la masse de l'oxyde de départ

**Tableau III.1 :**  
Conditions de préparation des catalyseurs massiques : réduction et carburant

Catalyseurs	précurseur				retour à TA après carburation	Nettoyage sous H <sub>2</sub>					Passivation		
	type	masse (g)	nW (10 <sup>-2</sup> mole)	S (m <sup>2</sup> /g)		débit (L/h)	$\beta=dT/dt$ (°C/min)	température maximale (°C)	isotherme (h)	refroidissement	Mélange	débit (L/h)	durée (h)
PKB3	WO <sub>3</sub>	3,43	1,48	3	non	8	-	800	5	lent <sup>1</sup>	2%O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	10	3,5
WCWO3F6	WO <sub>3</sub>	3,75	1,62	3	oui	8	0,9	711	0	rapide <sup>2</sup>	0,2%O <sub>2</sub> /He	5	5
WCPAS	WO <sub>3</sub>	3,13	1,35	3	oui	8	1	800	5	lent	2%O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	5	5
WCPAS2	WO <sub>3</sub>	5,25	2,26	3	oui	8	1	640	0	rapide	0,2%O <sub>2</sub> /He	5	5
WCH2O	WO <sub>3</sub>	3,51	1,51	3	oui	8	1	800	5	rapide	protection par l'eau		
PAWC1	A1	3,06	1,20	37	non	8	-	800	5	lent	2%O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	5	5
WCA3	A3	2,60	1,04	36	non	8	-	800	5	lent	2%O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	5	5
WCA4	A4	2,68	1,06	18	non	8	-	800	5	lent	2%O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	5	5
WC3R1GL	3R1GL	2,51	1,01	37	oui	8	1	800	5	lent	2%O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	5	5
WC3R1GV	3R1GV	2,79	1,13	38	oui	8	1	800	5	lent	2%O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	5	5
WC1R1GL	1R1GL	3,24	1,32	29	oui	8	1	700	1h10	lent	CO <sub>2</sub>	2	rem <sup>3</sup>
WC4'R1GL	4R1GL	3,45	1,40	36	non	8	-	800	5	lent	2%O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	5	1 nuit
WC2R0,5GL	2R0,5GL	3,09	1,21	31	oui	16	1	820	3	lent	2%O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	5	5
WC2R0,5GV	2R0,5GV	2,84	1,14	37	oui	16	1	700	5	lent	2%O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	5	1 nuit
WC4R1GL	4R1GL	2,90	1,17	36	oui	24	1	750	5	lent	2%O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	5	1 nuit
JF50	WO <sub>3</sub>	2	0,86	3	non	10	-	800	2	rapide	0,4%O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	15	5
JF75	WO <sub>3</sub>	2	0,86	3	non	10	-	800	2	rapide	0,4%O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	15	3,5
JF100	WO <sub>3</sub>	2	0,86	3	non	10	-	800	2	rapide	0,4%O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	15	5
JF50N2	WO <sub>3</sub>	2	0,86	3	non	10	-	800	2	rapide	0,4%O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	15	5
WCWO3F4	WO <sub>3</sub>	5,15	2,22	3	non	8	-	700	5	lent	2%O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	5	1 nuit
WC3'R1GL	3R1GL	1,16	0,47	37	non	8	-	700	5	lent	2%O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	5	5
PAWC2	W métal	1,51	0,82	37	non	8	0,8	800	5	lent	2%O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	5	5
WCWO3F2	W métal	3,99	2,17	3	oui	pas de nettoyage					2%O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	10	1 nuit
WCCO1	W métal	2,54	1,38	3	oui	10	1	800	5	lent	2%O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	5	5
WCCO2	W métal	2,24	1,22	3	oui	8	1	790	0	rapide	2%O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	5	5
WCCO3	W métal	3,05	1,66	3	oui	8	0,8	725	0	rapide	2%O <sub>2</sub> /He	5	5
WCCO4	W métal	3,05	1,66	3	oui	8	0,8	755	0	rapide	0,2%O <sub>2</sub> /He	5	5

<sup>1</sup> refroidissement lent : le chauffage est coupé et on laisse le réacteur refroidir

<sup>2</sup> refroidissement rapide : le chauffage est coupé et le réacteur est refroidi rapidement par un courant d'air comprimé

<sup>3</sup> programmation de température : 1°C/min jusqu'à 550°C, température maintenue pendant deux heures

**Tableau III.2 :**

Conditions de préparation des catalyseurs massiques : post-traitements d'élimination du carbone libre et passivation

meilleure aire spécifique possible en évitant le frittage du solide. Pour cela, deux paramètres sont primordiaux, d'une part la température maximale du traitement et, dans le cas d'une carburation de l'oxyde sous mélange  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ , la pression partielle en eau (produite au cours de la réduction de l'oxyde par l'hydrogène).

Les expériences réalisées pour étudier la température maximale nécessaire à l'obtention d'un carbure de tungstène au cours du traitement carburant sont :

- les carburations par le monoxyde de carbone,
- les carburations utilisant différentes teneurs en  $\text{CH}_4$  dans l'hydrogène.

Afin d'étudier l'influence d'une diminution de la pression partielle en eau lors des carburations par  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ , nous avons fait varier certaines conditions :

- le débit du mélange réactionnel 20% $\text{CH}_4/\text{H}_2$  et par là-même la vitesse massique horaire,
- l'utilisation d'une recirculation rapide du mélange réactionnel avec piégeage de l'eau.

Enfin, Boudart obtenant des carbures de tungstène de l'ordre de 30  $\text{m}^2/\text{g}$  en envoyant un mélange réactionnel composé de 80% $\text{CH}_4/\text{H}_2$  sur un oxyde de tungstène porté à 830°C sous gaz inerte et en maintenant cette température pendant six heures [2], nous avons tenté de reproduire cette synthèse.

Le **chapitre V** est consacré à l'étude des **post-traitements**.

L'élimination du carbone libre est réalisée par un traitement *in situ* sous hydrogène à haute température, procédure utilisée lors d'applications en catalyse. Deux modes opératoire ont été utilisés :

- le premier a consisté à couper l'alimentation de méthane après le traitement carburant et à laisser ainsi le solide sous flux d'hydrogène à la température maximale de la carburation pendant une durée déterminée ;

- pour le second, le solide est refroidi sous mélange carburant, l'alimentation en méthane est alors coupée et on procède à une montée en programmation linéaire de température sous flux d'hydrogène jusqu'à une température donnée que l'on maintient ensuite pendant une durée déterminée. Dans ce cas, nous avons étudié l'influence du débit d'hydrogène, de la température et de la durée du traitement sur l'état de surface des catalyseurs.

Les carbures de tungstène étant exposés à l'air avant leur utilisation dans la cellule électrocatalytique, il faut les passiver, c'est-à-dire réaliser une oxydation douce par incorporation d'oxygène dans les couches superficielles afin de protéger le matériau d'une oxydation en profondeur lors de sa remise à l'air. Cependant cet oxygène pouvant gêner l'adsorption des espèces hydrogène au

cours du test d'électrooxydation de l'hydrogène, il convient soit d'essayer de limiter la quantité d'oxyde formé, soit d'éliminer l'oxyde formé avant de procéder au test. Si ce problème peut être facilement réglé par un traitement sous hydrogène à haute température pour une utilisation en catalyse, il n'en est peut-être pas de même pour une utilisation électrocatalytique car la réduction électrochimique de l'oxyde superficiel pourrait générer du tungstène métal en surface et non un carbure de tungstène.

Nous avons étudié la passivation réalisée habituellement au laboratoire (flux d'oxygène fortement dilué dans un gaz inerte). Des essais de protection du carbure de tungstène par l'eau et de dissolution de l'oxyde formé au cours de la passivation avant le test électrocatalytique seront étudiés dans la partie concernant les tests électrocatalytiques.

La surface des carbures de tungstène a été étudiée de façon approfondie (**chapitre VI**) par AES et SPX couplées à un décapage ionique. L'objectif des études développées est d'obtenir des informations plus précises sur les états de l'oxygène de surface et ainsi de mieux comprendre le phénomène d'incorporation de l'oxygène.

## CHAPITRE I

# ETUDE THERMODYNAMIQUE DE LA REDUCTION DE WO<sub>3</sub> SOUS H<sub>2</sub> ET DE LA CARBURATION DU W METAL SOUS CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> ET SOUS CO

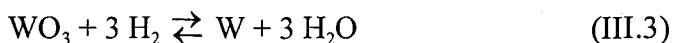
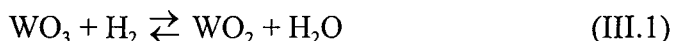
### I/ ETUDE THERMODYNAMIQUE DE LA REDUCTION/CARBURATION DE WO<sub>3</sub> PAR LE MELANGE CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>

L'obtention du diagramme de phase du système global WO<sub>3</sub>/WO<sub>2</sub>/W/W<sub>2</sub>C/WC/C/CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O est très complexe. Aussi avons-nous considéré la réduction de l'oxyde et la carburation du métal de façon séparée afin de simplifier le système comme l'avaient fait Leclercq et coll. [3] et A. Löfberg [4].

#### I.1/ Réduction de WO<sub>3</sub> par H<sub>2</sub>

La réduction de WO<sub>3</sub> en W peut avoir lieu de plusieurs façons. La réduction conduit soit directement au tungstène métallique, soit indirectement par l'intermédiaire du WO<sub>2</sub>.

Ces deux voies sont représentées respectivement par les réactions suivantes :



La troisième réaction correspond du point de vue thermodynamique à la somme des deux précédentes.

La constante d'équilibre relative aux équilibres thermodynamique  $i$  ( $i = \text{III.1}, \text{III.2}, \text{III.3}$ ) s'écrit sous la forme :

$$K_i(T) = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^{v_i}}{P_{\text{H}_2}^{v_i}} \quad (\text{III.4})$$

où  $v_i$  est le coefficient stoechiométrique en H<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O dans chacune des réactions.

La pression totale est égale à :

$$P_T = P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{III.5})$$

et donc :

$$P_{H_2} = P_T - P_{H_2O} = P_T \left( 1 - \frac{P_{H_2O}}{P_T} \right) = P_T (1 - x) \quad (III.6)$$

avec :

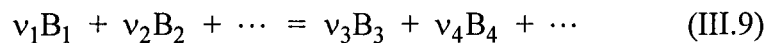
$$x = \frac{P_{H_2O}}{P_T} = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} + P_{H_2O}} \quad (III.7)$$

Cette dernière équation peut être introduite dans l'expression de la constante d'équilibre pour chacune des trois réactions :

$$K_i(T) = \frac{P_{H_2O}^{v_i}}{P_{H_2}^{v_i}} = \frac{x^{v_i}}{(1-x)^{v_i}} \quad (III.8)$$

La détermination de  $x$ , c'est-à-dire la fraction molaire de l'eau présente en phase gazeuse pour chaque équilibre et pour différentes températures passe par celle de  $K_i(T)$ .

Dans une réaction chimique entre différentes substances  $B_i$  décrite par la relation suivantes :



ou  $v_i$  représente le nombre de moles, la constante d'équilibre  $K(T)$ , qui ne dépend que de la température absolue  $T$  est reliée à l'enthalpie libre molaire de la réaction  $G_i^0(T)$  par la relation :

$$\lg K(T) = - \frac{\sum v_i G_i^0(T)}{RT \ln 10} \quad (III.10)$$

Il en résulte, par la définition de la fonction  $\beta_i$  pour les substances pures,

$$\beta_i(T) = \frac{-G_i^0(T)}{RT \ln 10} \quad (III.11)$$

$$\lg K_i(T) = \sum v_i \beta_i(T) \quad (III.12)$$

Pour chaque réaction  $i$ , on calcule la constante d'équilibre  $K_i(T)$  pour différentes températures absolues à partir des données thermodynamiques de Barin et Knacke [5]. On peut alors accéder aux valeurs de la fraction molaire de l'eau  $x$  correspondant à l'équilibre. Les courbes correspondant aux variations de cette fraction molaire sont regroupées dans la **figure III.2**. Les données thermodynamiques, extraites des tables publiées par Barin et Knacke [5] ainsi que les valeurs numériques de  $x$  sont rassemblées dans le **tableau III.3**.

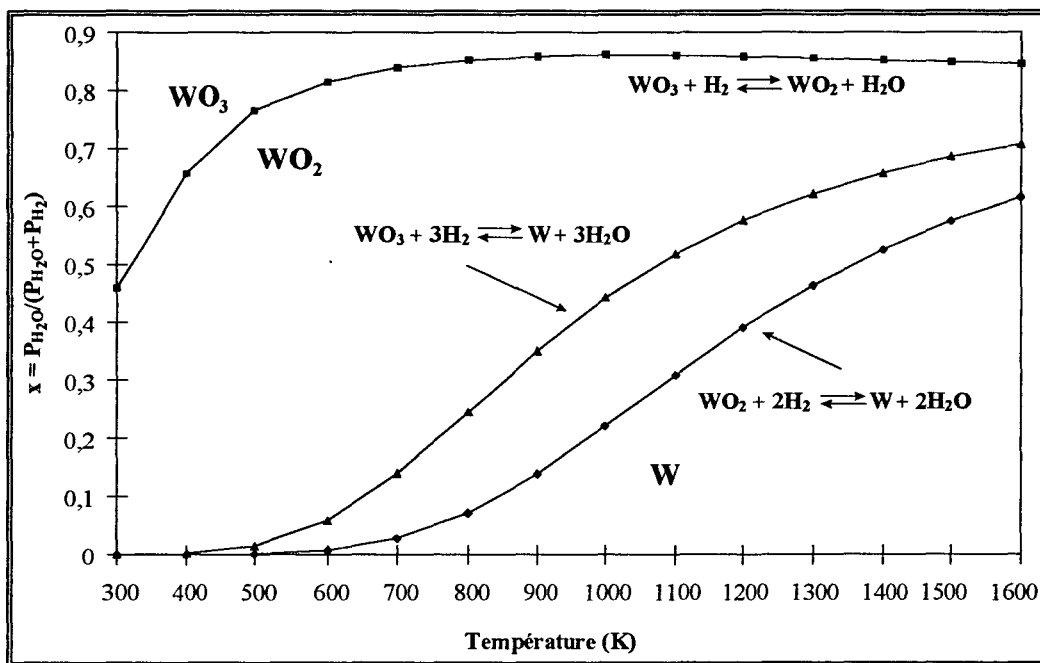


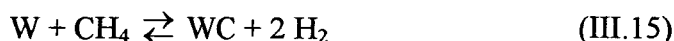
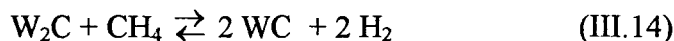
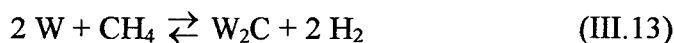
Figure III.2 :  
Réduction de  $WO_3$  par  $H_2$  : calcul thermodynamique des courbes d'équilibre

Au regard de l'équation (III.8), on remarque que la réduction des oxydes est indépendante, du point de vue thermodynamique, de la pression totale puisque chaque molécule d'hydrogène consommée conduit à la formation d'une molécule d' $H_2O$ .

En observant la figure III 2, on constate l'influence de la fraction molaire de l'eau sur la réduction de l'oxyde. La réduction de  $WO_3$  en  $WO_2$  serait favorisée dès des températures très basses (< 400 K). Pour une fraction molaire d'eau faible, la réduction de  $WO_2$  en  $W$  semble réalisable aux alentours de 600 K et la réduction directe de  $WO_3$  en  $W$  à partir de 500 K.

### I.2/ Carburation de W par le mélange $CH_4/H_2$

La carburation du tungstène métal dans un mélange  $CH_4/H_2$  est régie par les équilibres thermodynamiques suivants :



La troisième réaction correspond au passage direct du tungstène métallique au carbure WC. Il faut également ajouter la réaction de décomposition du méthane pour former du carbone et de l'hydrogène :





T(K)	$\beta_{H_2}$	$\beta_{H_2O}$	$\beta_{WO_3}$	$\beta_{WO_2}$	$\beta_W$	$xWO_2$ ( $WO_3+H_2=WO_2+H_2O$ )	$xW$ ( $WO_2+2H_2=W+2H_2O$ )	$xW$ ( $WO_3+3H_2=W+3H_2O$ )
300	6,822	52,081	150,66	105,33	1,706	$4,59 \cdot 10^{-1}$	$2,80 \cdot 10^{-7}$	$4,05 \cdot 10^{-5}$
400	6,881	41,595	114,21	79,778	1,756	$6,57 \cdot 10^{-1}$	$5,05 \cdot 10^{-5}$	$1,69 \cdot 10^{-3}$
500	6,993	35,395	92,504	64,615	1,852	$7,65 \cdot 10^{-1}$	$1,05 \cdot 10^{-3}$	$1,51 \cdot 10^{-2}$
600	7,118	31,323	78,189	54,627	1,960	$8,15 \cdot 10^{-1}$	$7,38 \cdot 10^{-3}$	$5,88 \cdot 10^{-2}$
700	7,245	28,460	68,080	47,582	2,069	$8,39 \cdot 10^{-1}$	$2,79 \cdot 10^{-2}$	$1,40 \cdot 10^{-1}$
800	7,367	26,348	60,587	42,366	2,175	$8,52 \cdot 10^{-1}$	$7,13 \cdot 10^{-2}$	$2,45 \cdot 10^{-1}$
900	7,484	24,734	54,830	38,363	2,277	$8,59 \cdot 10^{-1}$	$1,39 \cdot 10^{-1}$	$3,51 \cdot 10^{-1}$
1000	7,596	23,465	50,282	35,206	2,375	$8,61 \cdot 10^{-1}$	$2,21 \cdot 10^{-1}$	$4,43 \cdot 10^{-1}$
1100	7,701	22,447	46,614	32,659	2,468	$8,61 \cdot 10^{-1}$	$3,09 \cdot 10^{-1}$	$5,18 \cdot 10^{-1}$
1200	7,801	21,614	43,599	30,568	2,556	$8,58 \cdot 10^{-1}$	$3,91 \cdot 10^{-1}$	$5,75 \cdot 10^{-1}$
1300	7,897	20,925	41,081	28,825	2,641	$8,55 \cdot 10^{-1}$	$4,63 \cdot 10^{-1}$	$6,21 \cdot 10^{-1}$
1400	7,987	20,346	38,953	27,355	2,722	$8,52 \cdot 10^{-1}$	$5,24 \cdot 10^{-1}$	$6,57 \cdot 10^{-1}$
1500	8,074	19,856	37,134	26,103	2,799	$8,49 \cdot 10^{-1}$	$5,74 \cdot 10^{-1}$	$6,85 \cdot 10^{-1}$
1600	8,157	19,437	35,566	25,025	2,873	$8,46 \cdot 10^{-1}$	$6,15 \cdot 10^{-1}$	$7,07 \cdot 10^{-1}$

Tableau III.3:  
Données thermodynamiques du système  $WO_3/WO_2/W/H_2/H_2O$  (pression totale : 1 atm)

La constante d'équilibre relative aux équilibres thermodynamiques  $i$  ( $i = \text{III.13}, \text{III.14}, \text{III.15}$  et  $\text{III.16}$ ) s'écrit sous la forme :

$$K_i(T) = \frac{P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{CH}_4}} \quad (\text{III.17})$$

Si  $x$  est la fraction molaire du  $\text{CH}_4$  dans le mélange  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ , on a :

$$P_{\text{CH}_4} = x P_T \quad (\text{III.18})$$

$$P_{\text{H}_2} = (1-x) P_T \quad (\text{III.19})$$

Il vient :

$$K_i(T) = \frac{(1-x)^2}{x} P_T \quad (\text{III.20})$$

Pour chaque réaction  $i$ , on calcule la constante d'équilibre  $K_i(T)$  pour différentes températures absolues à partir des données thermodynamiques de Barin et Knacke de 1973 [5]. On peut alors accéder à  $x$  grâce à l'expression (III.20), ce qui nous permet d'établir, non seulement les courbes d'équilibre pour chacune des réactions mais également les domaines de stabilité des phases  $W$ ,  $W_2C$ ,  $WC$  et  $WC+C$  en fonction de la température absolue et de la composition de la phase gazeuse (**figure III.3**). Les données thermodynamiques et les valeurs numériques de  $x$  sont regroupées dans le **tableau III.4**.

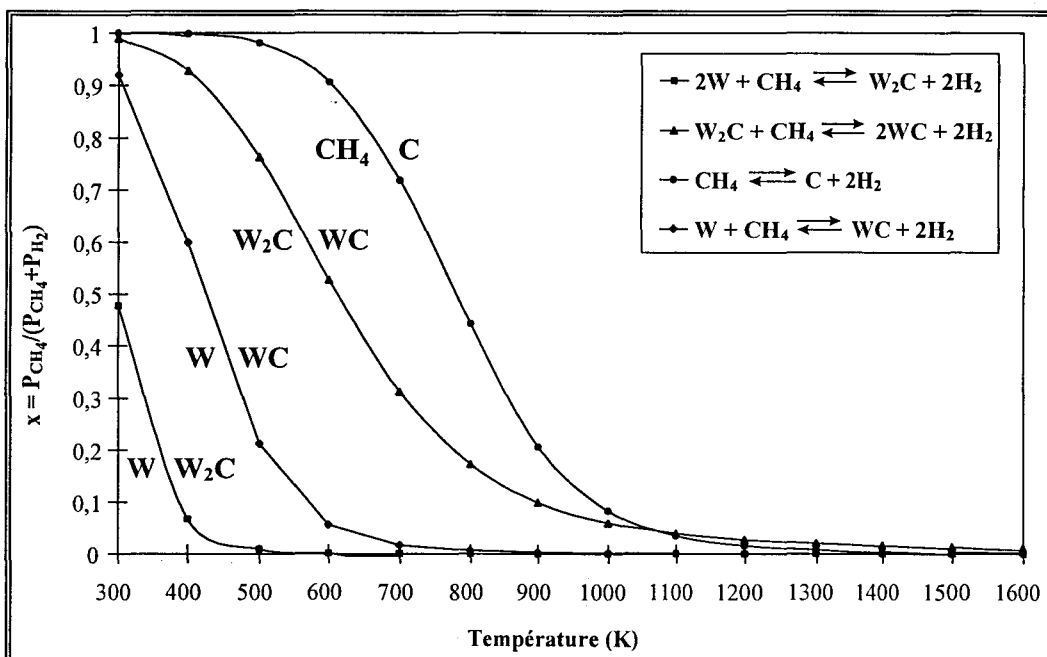


Figure III.3 :

Domaine de stabilité de  $W$ ,  $W_2C$ ,  $WC$  et  $WC+C$  sous un mélange  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  à pression totale de 1 atm

T(K)	$\beta_C$	$\beta_{H_2}$	$\beta_{CH_4}$	$\beta_W$	$\beta_{W_2C}$	$\beta_{WC}$	$x_{W_2C}$ ( $2W+CH_4=W_2C+2H_2$ )	$x_{WC}$ ( $W_2C+CH_4=2WC+2H_2$ )	$x_{WC}$ ( $W+CH_4=WC+2H_2$ )	$x_C$ ( $CH_4=C+2H_2$ )
300	0,300	6,822	22,754	1,706	12,277	8,665	$4,78 \cdot 10^{-1}$	$9,91 \cdot 10^{-1}$	$9,19 \cdot 10^{-1}$	1,00
400	0,320	6,881	19,573	1,756	10,437	6,998	$6,70 \cdot 10^{-2}$	$9,28 \cdot 10^{-1}$	$5,98 \cdot 10^{-1}$	$9,98 \cdot 10^{-1}$
500	0,363	6,993	17,773	1,852	9,556	6,105	$8,46 \cdot 10^{-3}$	$7,63 \cdot 10^{-1}$	$2,12 \cdot 10^{-1}$	$9,81 \cdot 10^{-1}$
600	0,417	7,118	16,655	1,960	9,125	5,586	$1,63 \cdot 10^{-3}$	$5,27 \cdot 10^{-1}$	$5,54 \cdot 10^{-2}$	$9,05 \cdot 10^{-1}$
700	0,477	7,245	15,921	2,069	8,932	5,272	$4,33 \cdot 10^{-4}$	$3,12 \cdot 10^{-1}$	$1,64 \cdot 10^{-2}$	$7,18 \cdot 10^{-1}$
800	0,538	7,367	15,424	2,175	8,875	5,081	$1,46 \cdot 10^{-4}$	$1,73 \cdot 10^{-1}$	$6,01 \cdot 10^{-3}$	$4,42 \cdot 10^{-1}$
900	0,601	7,484	15,084	2,277	8,901	4,967	$5,87 \cdot 10^{-5}$	$9,84 \cdot 10^{-2}$	$2,65 \cdot 10^{-3}$	$2,06 \cdot 10^{-1}$
1000	0,663	7,596	14,850	2,375	8,979	4,905	$2,69 \cdot 10^{-5}$	$5,94 \cdot 10^{-2}$	$1,34 \cdot 10^{-3}$	$8,31 \cdot 10^{-2}$
1100	0,725	7,701	14,693	2,468	9,090	4,877	$1,37 \cdot 10^{-5}$	$3,91 \cdot 10^{-2}$	$7,61 \cdot 10^{-4}$	$3,43 \cdot 10^{-2}$
1200	0,784	7,801	14,591	2,556	9,222	4,875	$7,57 \cdot 10^{-6}$	$2,73 \cdot 10^{-2}$	$4,67 \cdot 10^{-4}$	$1,55 \cdot 10^{-2}$
1300	0,842	7,897	14,532	2,641	9,368	4,890	$4,49 \cdot 10^{-6}$	$2,03 \cdot 10^{-2}$	$3,08 \cdot 10^{-4}$	$7,75 \cdot 10^{-3}$
1400	0,899	7,987	14,504	2,722	9,522	4,918	$2,83 \cdot 10^{-6}$	$1,59 \cdot 10^{-2}$	$2,16 \cdot 10^{-4}$	$4,24 \cdot 10^{-3}$
1500	0,954	8,074	14,502	2,799	9,682	4,955	$1,86 \cdot 10^{-6}$	$1,30 \cdot 10^{-2}$	$1,58 \cdot 10^{-4}$	$2,50 \cdot 10^{-3}$
1600	1,007	8,157	14,518	2,873	9,845	5,000	$1,27 \cdot 10^{-6}$	$1,10 \cdot 10^{-2}$	$1,19 \cdot 10^{-4}$	$1,57 \cdot 10^{-3}$

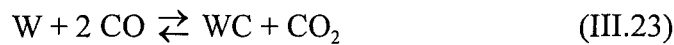
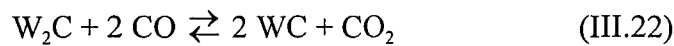
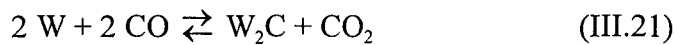
Tableau III.4 :  
Données thermodynamiques du système  $W/W_2C/WC/C/CH_4/H_2$  (pression totale : 1 atm)

Pour préparer des solides contenant peu de carbone libre, il semble préférable d'utiliser un mélange à faible taux de méthane. Par ailleurs, pour des fractions molaires  $x$  très faibles, le domaine d'existence des carbures de tungstène de stoechiométrie WC est situé vers les hautes températures, or la carburation à très haute température mènerait à des solides présentant des surfaces faibles. Aussi avons-nous choisi, dans un premier temps, de préparer les catalyseurs sous un mélange 20%CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> à 800°C comme l'ont souvent fait Boudart et coll. [6-10].

## II/ ETUDE THERMODYNAMIQUE DE LA CARBURATION DE W METAL SOUS CO

L'objectif est de tracer les limites d'existence des phases W, W<sub>2</sub>C et WC dans un diagramme représentant  $x$ , la fraction molaire de CO ( $P_{CO}/(P_{CO}+P_{CO_2})$ ) en fonction de la température absolue.

La carburation du tungstène W sous CO est régie par les équilibres suivants :



Pour chacun des équilibres  $i$ , la constante d'équilibre s'écrit:

$$K_i(T) = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}^2} \quad (\text{III.25})$$

où  $P_{CO_2}$  et  $P_{CO}$  représentent les pressions partielles en CO<sub>2</sub> et CO.

Si  $x$  est la fraction molaire de CO dans le mélange CO/CO<sub>2</sub>, on a :

$$P_{CO} = x P_T \quad (\text{III.26})$$

$$P_{CO_2} = (1-x) P_T \quad (\text{III.27})$$

Il vient :

$$K_i(T) = \frac{x}{(1-x)^2 P_T} \quad (\text{III.28})$$

La détermination de  $x$  nous permet d'établir les courbes d'équilibre pour chacune des réactions, donc les domaines de stabilité des phases W, W<sub>2</sub>C, WC et WC+C en fonction de la température absolue et de la composition de la phase gazeuse (**figures III.4 et III.5**). Les données thermodynamiques et les valeurs numériques de  $x$  sont regroupées dans les **tableaux III.5 et III.6**.

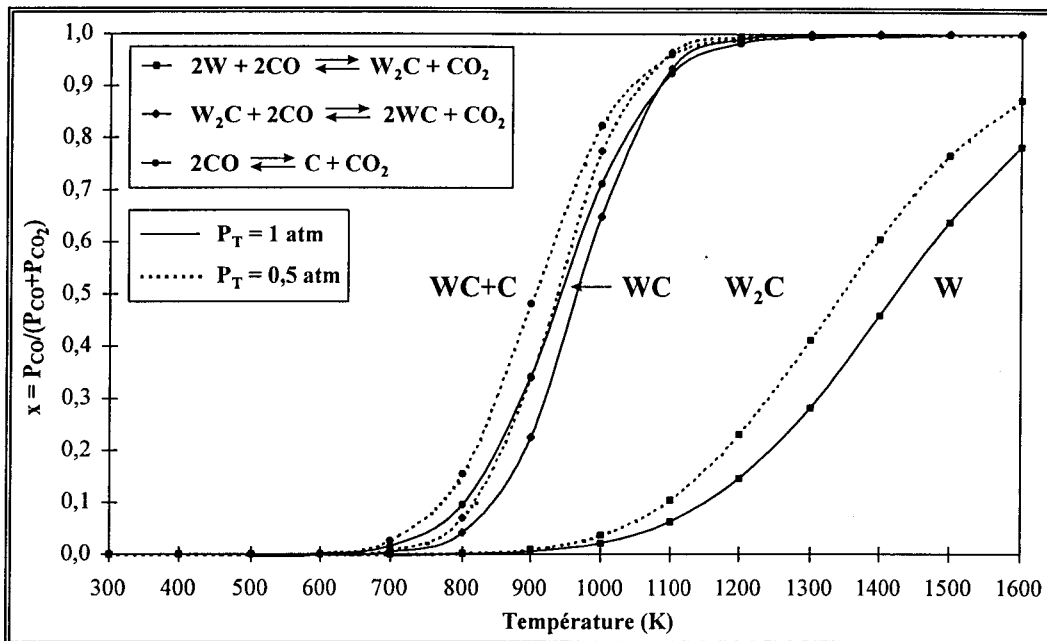


Figure III.4 :

Limite d'existence des phases W, W<sub>2</sub>C, WC et WC+C si l'on considère les réactions  
 $2W + 2CO \rightleftharpoons W_2C + CO_2$  -  $W_2C + 2CO \rightleftharpoons 2WC + CO_2$  -  $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$

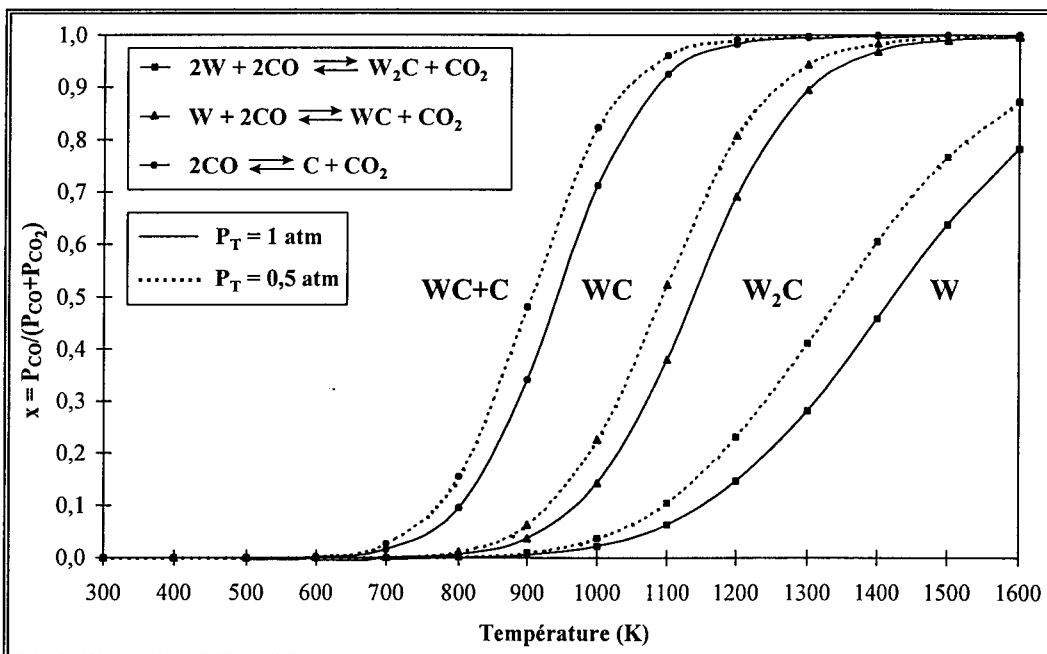


Figure III.5 :

Limite d'existence des phases W, W<sub>2</sub>C, WC et WC+C si l'on considère les réactions  
 $2W + 2CO \rightleftharpoons W_2C + CO_2$  -  $W + 2CO \rightleftharpoons WC + CO_2$  -  $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$

T(K)	$\beta_C$	$\beta_{CO}$	$\beta_{CO_2}$	$\beta_W$	$\beta_{W_2C}$	$\beta_{WC}$	$x_{W_2C}$ ( $2W+2CO=W_2C+CO_2$ )	$x_{WC}$ ( $W_2C+2CO=2WC+CO_2$ )	$x_{WC}$ ( $W+2CO=WC+CO_2$ )	$x_C$ ( $2CO=C+CO_2$ )
300	0,300	29,570	79,687	1,706	12,277	8,665	$2,00 \cdot 10^{-15}$	$1,58 \cdot 10^{-13}$	$1,75 \cdot 10^{-14}$	$3,77 \cdot 10^{-11}$
400	0,320	24,818	62,636	1,756	10,437	6,998	$1,09 \cdot 10^{-10}$	$5,25 \cdot 10^{-9}$	$7,57 \cdot 10^{-10}$	$2,19 \cdot 10^{-7}$
500	0,363	22,045	52,516	1,852	9,556	6,105	$7,26 \cdot 10^{-8}$	$2,88 \cdot 10^{-6}$	$4,58 \cdot 10^{-7}$	$4,03 \cdot 10^{-5}$
600	0,417	20,249	45,849	1,960	9,125	5,586	$5,27 \cdot 10^{-6}$	$2,00 \cdot 10^{-4}$	$3,25 \cdot 10^{-5}$	$1,31 \cdot 10^{-3}$
700	0,477	19,005	41,146	2,069	8,932	5,272	$1,08 \cdot 10^{-4}$	$4,22 \cdot 10^{-3}$	$6,77 \cdot 10^{-4}$	$1,55 \cdot 10^{-2}$
800	0,538	18,101	37,664	2,175	8,875	5,081	$1,01 \cdot 10^{-3}$	$4,13 \cdot 10^{-2}$	$6,52 \cdot 10^{-3}$	$9,51 \cdot 10^{-2}$
900	0,601	17,421	34,992	2,277	8,901	4,967	$5,63 \cdot 10^{-3}$	$2,25 \cdot 10^{-1}$	$3,73 \cdot 10^{-2}$	$3,42 \cdot 10^{-1}$
1000	0,663	16,896	32,884	2,375	8,979	4,905	$2,16 \cdot 10^{-2}$	$6,48 \cdot 10^{-1}$	$1,43 \cdot 10^{-1}$	$7,12 \cdot 10^{-1}$
1100	0,725	16,481	31,185	2,468	9,090	4,877	$6,27 \cdot 10^{-2}$	$9,33 \cdot 10^{-1}$	$3,80 \cdot 10^{-1}$	$9,24 \cdot 10^{-1}$
1200	0,784	16,149	29,789	2,556	9,222	4,875	$1,46 \cdot 10^{-1}$	$9,90 \cdot 10^{-1}$	$6,91 \cdot 10^{-1}$	$9,82 \cdot 10^{-1}$
1300	0,842	15,879	28,627	2,641	9,368	4,890	$2,82 \cdot 10^{-1}$	$9,98 \cdot 10^{-1}$	$8,95 \cdot 10^{-1}$	$9,95 \cdot 10^{-1}$
1400	0,899	15,657	27,647	2,722	9,522	4,918	$4,58 \cdot 10^{-1}$	1,00	$9,68 \cdot 10^{-1}$	$9,98 \cdot 10^{-1}$
1500	0,954	15,473	26,811	2,799	9,682	4,955	$6,38 \cdot 10^{-1}$	1,00	$9,90 \cdot 10^{-1}$	$9,99 \cdot 10^{-1}$
1600	1,007	15,320	26,093	2,873	9,845	5,000	$7,82 \cdot 10^{-1}$	1,00	$9,96 \cdot 10^{-1}$	1,00

Tableau III.5 :  
Données thermodynamiques du système W/W<sub>2</sub>C/WC/C/CO/CO<sub>2</sub> (pression totale : 1 atm)

T(K)	$\beta_C$	$\beta_{CO}$	$\beta_{CO_2}$	$\beta_W$	$\beta_{W_2C}$	$\beta_{WC}$	$x_{W_2C}$ ( $2W+2CO=W_2C+CO_2$ )	$x_{WC}$ ( $W_2C+2CO=2WC+CO_2$ )	$x_{WC}$ ( $W+2CO=WC+CO_2$ )	$x_C$ ( $2CO=C+CO_2$ )
300	0,300	29,570	79,687	1,706	12,277	8,665	$3,55 \cdot 10^{-15}$	$2,74 \cdot 10^{-13}$	$3,04 \cdot 10^{-14}$	$6,53 \cdot 10^{-11}$
400	0,320	24,818	62,636	1,756	10,437	6,998	$1,89 \cdot 10^{-10}$	$9,10 \cdot 10^{-9}$	$1,31 \cdot 10^{-9}$	$3,79 \cdot 10^{-7}$
500	0,363	22,045	52,516	1,852	9,556	6,105	$1,26 \cdot 10^{-7}$	$5,00 \cdot 10^{-6}$	$7,93 \cdot 10^{-7}$	$6,98 \cdot 10^{-5}$
600	0,417	20,249	45,849	1,960	9,125	5,586	$9,13 \cdot 10^{-6}$	$3,46 \cdot 10^{-4}$	$5,62 \cdot 10^{-5}$	$2,26 \cdot 10^{-3}$
700	0,477	19,005	41,146	2,069	8,932	5,272	$1,88 \cdot 10^{-4}$	$7,29 \cdot 10^{-3}$	$1,17 \cdot 10^{-3}$	$2,66 \cdot 10^{-2}$
800	0,538	18,101	37,664	2,175	8,875	5,081	$1,76 \cdot 10^{-3}$	$6,97 \cdot 10^{-2}$	$1,13 \cdot 10^{-2}$	$1,55 \cdot 10^{-1}$
900	0,601	17,421	34,992	2,277	8,901	4,967	$9,71 \cdot 10^{-3}$	$3,40 \cdot 10^{-1}$	$6,31 \cdot 10^{-2}$	$4,81 \cdot 10^{-1}$
1000	0,663	16,896	32,884	2,375	8,979	4,905	$3,69 \cdot 10^{-2}$	$7,74 \cdot 10^{-1}$	$2,26 \cdot 10^{-1}$	$8,23 \cdot 10^{-1}$
1100	0,725	16,481	31,185	2,468	9,090	4,877	$1,04 \cdot 10^{-1}$	$9,65 \cdot 10^{-1}$	$5,24 \cdot 10^{-1}$	$9,60 \cdot 10^{-1}$
1200	0,784	16,149	29,789	2,556	9,222	4,875	$2,31 \cdot 10^{-1}$	$9,95 \cdot 10^{-1}$	$8,08 \cdot 10^{-1}$	$9,91 \cdot 10^{-1}$
1300	0,842	15,879	28,627	2,641	9,368	4,890	$4,11 \cdot 10^{-1}$	$9,99 \cdot 10^{-1}$	$9,43 \cdot 10^{-1}$	$9,97 \cdot 10^{-1}$
1400	0,899	15,657	27,647	2,722	9,522	4,918	$6,06 \cdot 10^{-1}$	1,00	$9,84 \cdot 10^{-1}$	$9,99 \cdot 10^{-1}$
1500	0,954	15,473	26,811	2,799	9,682	4,955	$7,66 \cdot 10^{-1}$	1,00	$9,95 \cdot 10^{-1}$	1,00
1600	1,007	15,320	26,093	2,873	9,845	5,000	$8,72 \cdot 10^{-1}$	1,00	$9,98 \cdot 10^{-1}$	1,00

**Tableau III.6 :**  
Données thermodynamiques du système  $W/W_2C/WC/C/CO/CO_2$  (pression totale : 0,5 atm)

La comparaison du diagramme thermodynamique de la **figure III.4** avec celui de la **figure III.3** relatif à la carburation du W métal par  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  laisse apparaître de grandes différences. En effet, on remarque que lors d'une carburation de W par  $\text{CO}/\text{CO}_2$ , le domaine de stabilité correspondant aux basses températures est celui de  $\text{WC}+\text{C}$ . L'élévation de la température permet d'éliminer le carbone libre par la réaction de Boudouart  $\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2 \text{CO}$ , on se trouve alors dans la zone de stabilité de WC pur. Cependant celle-ci est très étroite (courbes relatives à l'équilibre de Boudouart et à l'équilibre  $\text{W}_2\text{C} + 2 \text{CO} \rightleftharpoons 2 \text{WC} + \text{CO}_2$  très proches) et une augmentation de température pour provoquer la décarburation en  $\text{W}_2\text{C}$  puis en W.

Cependant, la réaction de carburation du W métal étant gouvernée par la cinétique, on retrouvera vraisemblablement les deux étapes  $\text{W} \rightarrow \text{W}_2\text{C} \rightarrow \text{WC}$  même si on se place directement dans la zone où WC est stable thermodynamiquement.

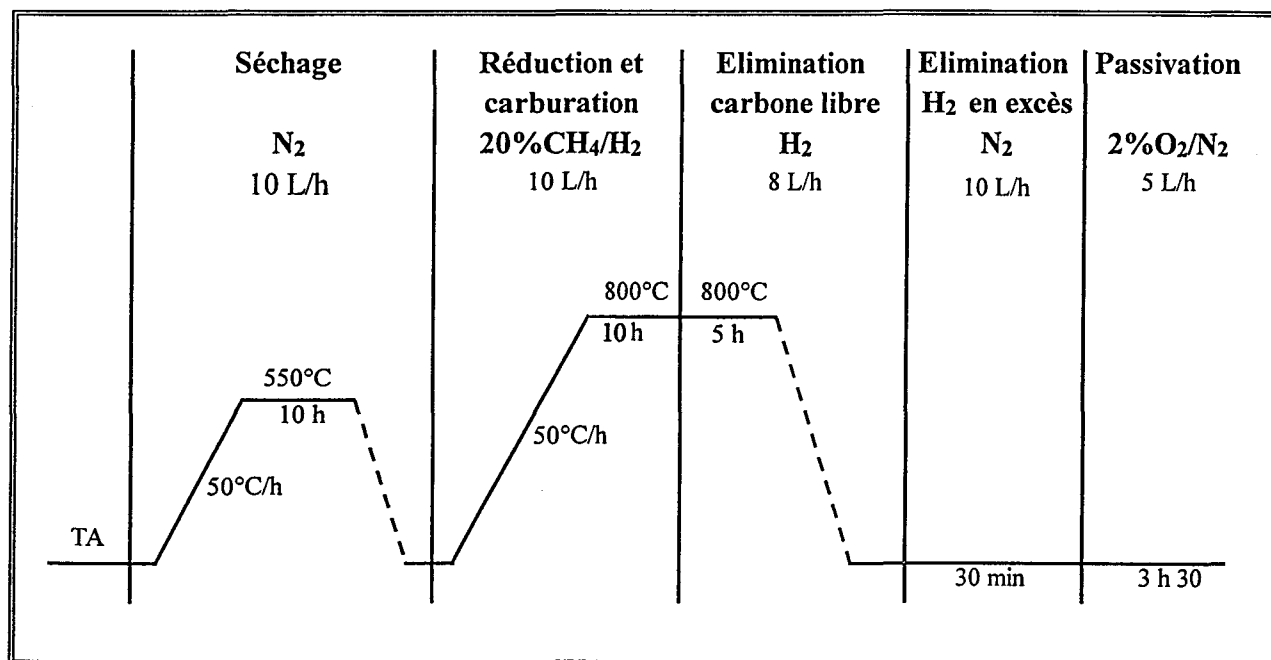


## CHAPITRE II

### CARBURE DE TUNGSTENE DE REFERENCE

#### I/ PROTOCOLE DE SYNTHESE

Le carbure de tungstène PKB3 qui nous servira de référence a été synthétisé en suivant la procédure expérimentale généralement utilisée au laboratoire (figure III.6).



**Figure III.6 :**  
Protocole de synthèse du carbure de tungstène de référence

Un échantillon d'oxyde de tungstène WO<sub>3</sub> Fluka (3,43 g) est préalablement séché sous flux d'azote ( $D_{N_2} = 10$  L/h) en programmation linéaire de température (50°C/h) jusqu'à 550°C puis en isotherme pendant dix heures. Il est ensuite refroidi sous courant d'azote.

Le traitement carburant est réalisé avec le mélange 20% CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> ( $D_T = 10$  L/h) depuis la température ambiante jusqu'à 800°C à raison de 50°C/h. La température maximale du traitement est maintenue pendant dix heures.

Le nettoyage de la surface du carbure par élimination du carbone libre déposé lors de l'étape précédente consiste à maintenir la température à 800°C et à couper le flux de CH<sub>4</sub>. Le solide est ainsi soumis à un flux de H<sub>2</sub> de 8 L/h durant cinq heures avant d'être refroidi sous ce même courant réducteur.

Afin d'éliminer l'hydrogène adsorbé lors du nettoyage, on procède à un balayage sous N<sub>2</sub> ( $D_{N_2}$

= 10 L/h) à température ambiante jusqu'à disparition du pic correspondant à l'hydrogène en chromatographie.

Avant remise à l'air, pour éviter une réoxydation brutale du matériau, le carbure de tungstène est passivé sous flux de 2% d'O<sub>2</sub> dans N<sub>2</sub> à température ambiante pendant trois heures et demie.

## II/ LE PRECURSEUR : L'OXYDE DE TUNGSTENE WO<sub>3</sub>

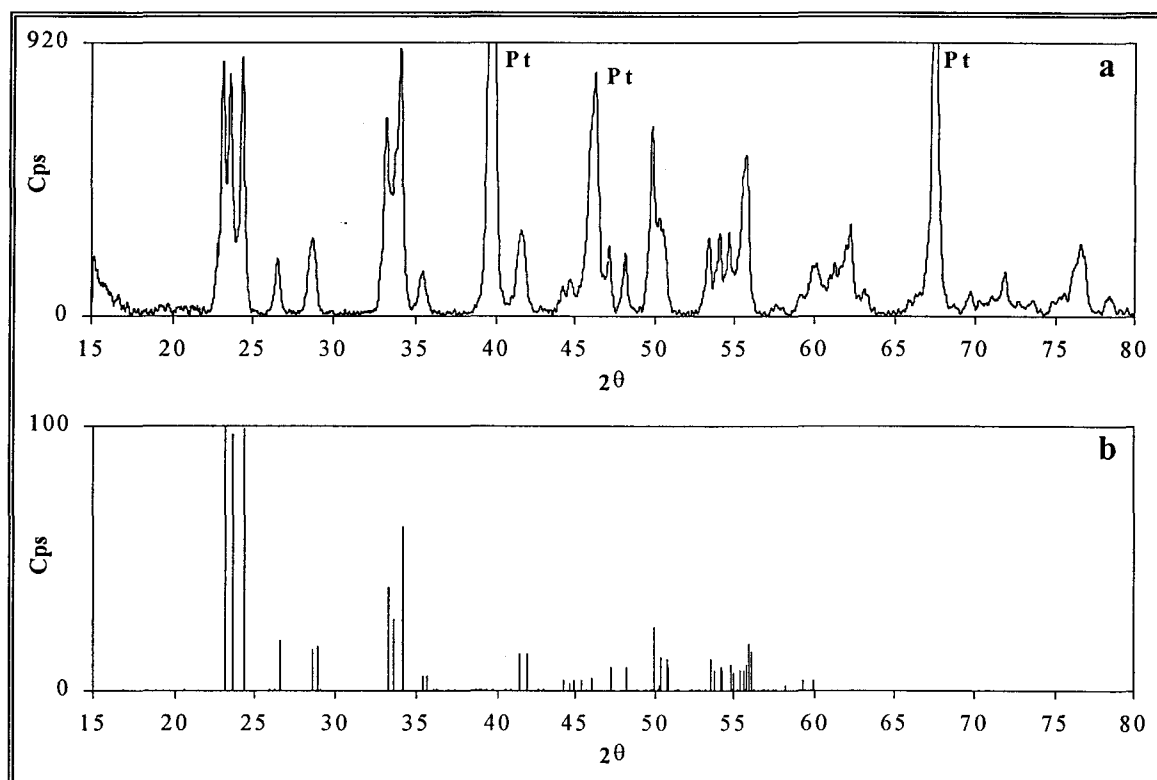
### II.1/ Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire (A.E.) confirme, aux erreurs sur les dosages près, la stoechiométrie WO<sub>3</sub> (tableau III.7). Le bilan global supérieur à 100% est sans doute dû à l'imprécision sur le dosage du tungstène.

	%W	%O	O/W
Théorie	79,3	20,7	3
A.E.	82,15	21,85	3,05

**Tableau III.7:**  
Analyse élémentaire du WO<sub>3</sub> Fluka

### II.2/ Analyse par diffraction des rayons X



**Figure III.7 :**  
a - Diagramme expérimental du WO<sub>3</sub> Fluka enregistré de 15 à 80°  
b - Diagramme JCPDS du WO<sub>3</sub> monoclinique enregistré de 15 à 60° (fiche 43-1035)

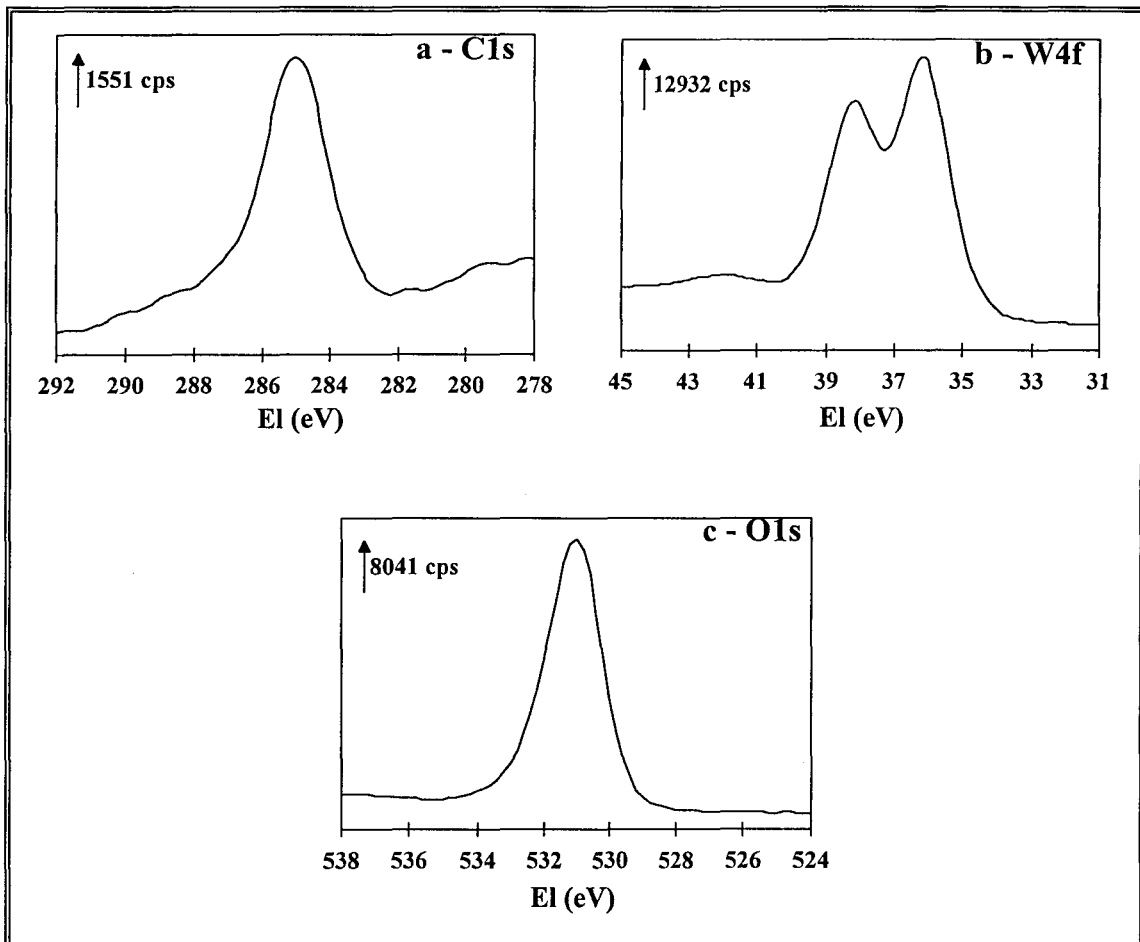
L'analyse par diffraction des rayons X indique que  $WO_3$  cristallise dans le système monoclinique (**figure III.7**). La taille moyenne des particules est de l'ordre de 20 nm (méthode de Scherrer (partie expérimentale, page 19) sur la raie (1 2 0) en  $2\theta \approx 26,5^\circ$  de largeur à mi-hauteur  $2\theta = 0,329^\circ$ ).

### II.3/ Surface spécifique (méthode BET - physisorption de $N_2$ )

Le trioxyde de tungstène présente une aire spécifique faible :  $3 \text{ m}^2/\text{g}$ .

### II.4/ Analyse par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X

Les spectres relatifs aux niveaux C1s, W4f et O1s du  $WO_3$  Fluka sont représentés **figure III.8**.



**Figure III.8 :**  
Spectres des niveaux C1s, W4f et O1s du  $WO_3$ F

#### II.4.1/ Signal du tungstène

Le signal correspondant au niveau W4f (**figure III.8b**) se présente sous la forme d'un doublet ( $W4f_{5/2}$  et  $W4f_{7/2}$ ) caractérisé par :

- la différence d'énergie des deux raies  $\delta$  (eV),
- l'intensité relative des deux raies.

Sur la gauche du spectre, vers les plus hautes énergies de liaison, on observe un pic supplémentaire petit et large. Yates et coll. ont remarqué un pic similaire dans le cas du tungstène métal et l'ont assigné au niveau  $W5p_{3/2}$  [11].

Dans une publication récente, Hercules et coll. réfutent cette hypothèse [12]. Ils ont observé que le pic correspondant au niveau d'énergie  $W5p_{1/2}$  est situé aux alentours de 50 eV. Partant du fait que la différence d'énergie de liaison  $\Delta E [W5p_{1/2} - W5p_{3/2}]$  est d'environ 12 eV [13] et que les deux pics doivent avoir la même largeur à mi-hauteur (4,5 eV), ils en concluent que le pic  $W5p_{3/2}$  doit se trouver dans la zone du  $W4f$ . Etant donné que la largeur du petit pic supplémentaire est inférieure à 4,5 eV et que sa position ne coïncide pas avec la valeur théorique, leur conclusion est que ce ne peut être le  $W5p_{3/2}$  mais plutôt un pic satellite.

Quoi qu'il en soit, cette contribution doit être prise en compte lors de la décomposition des raies  $4f$  car, bien qu'elle soit peu intense, elle affecte néanmoins la forme de la raie  $4f_{5/2}$ .

Chacune des raies est définie par :

- son énergie de liaison (eV),
- sa largeur naturelle  $\Gamma$  (eV),
- sa forme (gaussienne à lorentzienne)

La décomposition (**figure III.9**) est réalisée à l'aide d'un logiciel créé au laboratoire. Elle s'effectue sur un spectre lissé (méthode des moindres carrés) auquel on a soustrait sa ligne de base.

Les **tableaux III.8** et **III.9** regroupent les énergies de liaison des photopics (référence : pic C1s du carbone de contamination pris à 285 eV, voir paragraphe II.4.2), les largeurs des raies, les différences d'énergie entre les états  $W4f_{7/2}$  et  $W4f_{5/2}$  et les états  $W4f_{7/2}$  et  $W5p_{3/2}$  ainsi que les rapports des intensités  $\frac{IW4f_{5/2}}{IW4f_{7/2}}$  et  $\frac{IW5p_{3/2}}{IW4f_{7/2}}$ . Chacun des trois pics a une forme gaussienne. L'énergie de liaison du photopic  $W4f_{7/2}$  est égale à 36,2 eV, ce qui est caractéristique d'un  $W^{6+}$  (**tableau III.10**).

Selon la relation proposée par Ward et coll. [21] :

$$\frac{n_x}{n_y} = \frac{I_x}{I_y} \cdot \frac{\sigma_y}{\sigma_x} \cdot \left( \frac{Ec_y}{Ec_x} \right)^{1,77} \quad (\text{III.29})$$

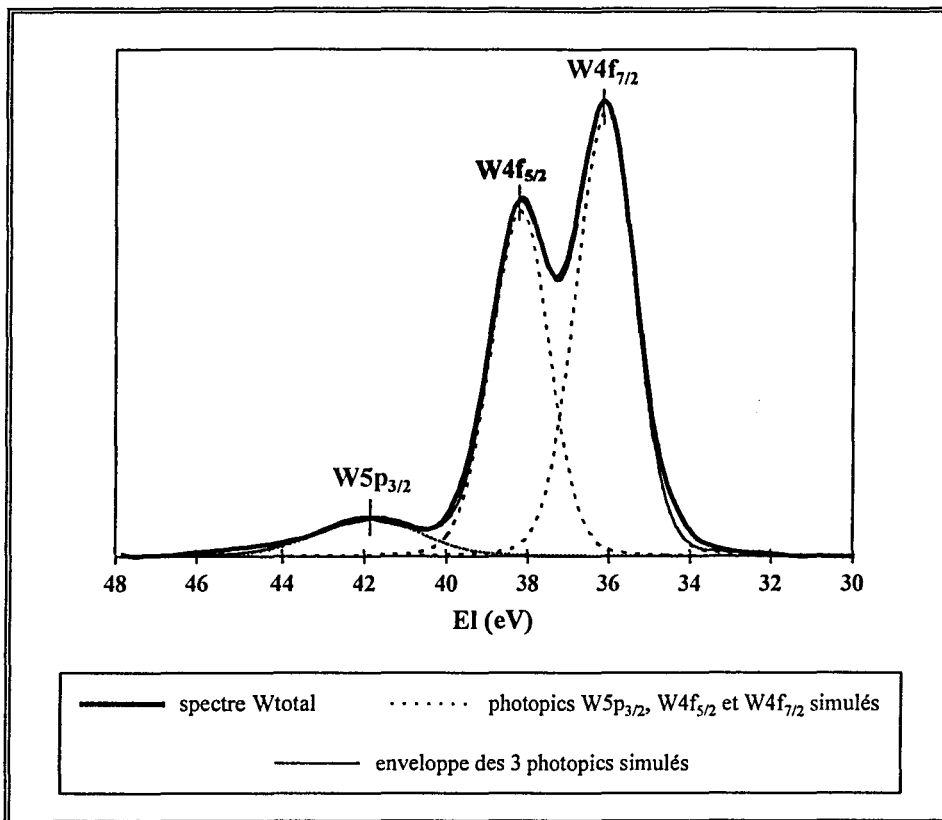


Figure III.9 :  
Décomposition du signal du tungstène

Photopic	Position		$\Gamma$ (eV)
	Ec (eV)	El (eV)	
W5p <sub>3/2</sub>	1440,9	42	2,8
W4f <sub>5/2</sub>	1444,6	38,3	1,7
W4f <sub>7/2</sub>	1446,7	36,2	1,7

Tableau III.8

W <sub>n,l,j</sub>	$\Delta E_{W4f7/2-Wnlj}$	$I_{Wn,l,j} / I_{W4f7/2}$
W5p <sub>3/2</sub>	5,8	0,15
W4f <sub>5/2</sub>	2,1	0,79

Tableau III.9

Nature du tungstène	Nombre d'oxydation	Energie de liaison W4f <sub>7/2</sub> (eV)	Niveau de référence	Référence
W	0	31,4	C1s = 285 eV	14
		31,8	C1s = 285 eV	15
		30,7	Au4f <sub>7/2</sub> = 83,8 eV	16
WO <sub>2</sub>	IV	33,5		17
		33,2	C1s = 285 eV	18
WO <sub>3</sub>	VI	36,2	C1s = 285 eV	18
		36		15
		36,4	Au4f <sub>7/2</sub> = 84 eV	19
WC	-	32,3	W4f <sub>7/2</sub> = 36,4 eV (WO <sub>3</sub> )	19
		32,2	C1s = 285 eV	20

Tableau III.10 :  
Références énergétiques du niveau 4f<sub>7/2</sub> du tungstène

les rapports théoriques des intensités relatives des raies  $4f_{7/2}$ ,  $4f_{5/2}$  et  $5p_{3/2}$  sont donnés par :

$$\frac{nW4f_{5/2}}{nW4f_{7/2}} = \frac{IW4f_{5/2}}{IW4f_{7/2}} \cdot \frac{\sigma W4f_{7/2}}{\sigma W4f_{5/2}} \cdot \frac{(EcW4f_{7/2})^{1,77}}{(EcW4f_{5/2})^{1,77}} \quad (\text{III.30})$$

$n$ ,  $\sigma$  et  $Ec$  représentant respectivement le nombre de centres émetteurs, la section de capture et l'énergie cinétique. Dans ce cas, on a :  $nW4f_{5/2} = nW4f_{7/2}$ , et,  $EcW4f_{5/2}$  étant proche de  $EcW4f_{7/2}$ , on suppose que le rapport correspondant est voisin de 1. Ainsi :

$$\frac{IW4f_{5/2}}{IW4f_{7/2}} = \frac{\sigma W4f_{5/2}}{\sigma W4f_{7/2}} \quad (\text{III.31})$$

On aura de la même façon :

$$\frac{IW5p_{3/2}}{IW4f_{7/2}} = \frac{\sigma W5p_{3/2}}{\sigma W4f_{7/2}} \quad (\text{III.32})$$

Sachant que  $\sigma_{W5p_{3/2}} = 0,811$ ,  $\sigma_{W4f_{5/2}} = 4,32$ ,  $\sigma_{W4f_{7/2}} = 5,48$  pour une source d'aluminium, il vient :

$$\frac{IW4f_{5/2}}{IW4f_{7/2}} = 0,788 \quad (\text{III.33})$$

$$\frac{IW5p_{3/2}}{IW4f_{7/2}} = 0,149 \quad (\text{III.34})$$

Les rapports expérimentaux que nous avons obtenus (**tableau III.9**) sont quasiment identiques aux rapports théoriques. Il est donc vraisemblable que le pic supplémentaire corresponde au signal  $W5p_{3/2}$ .

#### II.4.2/ Signaux de l'oxygène et du carbone

L'oxygène (**figure III.8c**) se présente sous la forme d'un photopic assez étroit (largeur à mi-hauteur 1,9 eV) dont l'énergie de liaison (531,1 eV) correspond aux oxydes des métaux de transition (**tableau III.11**). On remarque une légère asymétrie du pic dans sa partie inférieure gauche, vraisemblablement due à la pollution de l'échantillon par les huiles des pompes du spectromètre.

Le signal du carbone (**figure III.8a**) nous indique la présence, hormis celle de la contribution à 285 eV attribuable au carbone polymérique, d'au moins une composante supplémentaire dont l'énergie de liaison ( $\geq 286$  eV) semble correspondre à des atomes de carbone liés à l'oxygène (voir **tableau III.12**). Ces composantes sont également dues à la pollution de l'échantillon par les huiles des pompes du spectrophotomètre.

Nature de l'oxygène	Energie de liaison (eV)	Niveau de référence	Référence
WO <sub>3</sub>	530,4	W4f <sub>7/2</sub> = 36,4 eV (WO <sub>3</sub> )	19
	531		22
OH <sup>-</sup>	531,8		23
OH <sup>-</sup> ou H <sub>2</sub> O	532,6		24
H <sub>2</sub> O	533		25
C-O	533,8		26
	534,0		27
C=O	532,0		27

**Tableau III.11 :**  
Références énergétiques du niveau 1s de l'oxygène

Nature du carbone	Energie de liaison (eV)	Niveau de référence	Référence
C carbure	283,3		26, 28
CH <sub>x</sub>	284,5		28
	284,8		26
C graphite	285		28
C-O	285,9		28
	286,4		27
	286,7		26
C=O	287,4		27
	289,1		26

**Tableau III.12 :**  
Références énergétiques du niveau 1s du carbone

### II.4.3/ Composition de surface

Le doublet W4f<sub>5/2-7/2</sub> étant perturbé par le signal W5p<sub>3/2</sub>, la contribution de celui-ci doit être éliminée avant de calculer les rapports atomiques C/W et O/W.

La relation III.47 nous donne :

$$\frac{n_{W4f_{5/2-7/2}}}{n_{Wtotal}} = \frac{I_{W4f_{5/2-7/2}}}{I_{Wtotal}} \cdot \frac{\sigma_{Wtotal}}{\sigma_{W4f_{5/2-7/2}}} \cdot \left( \frac{E_{cWtotal}}{E_{cW4f_{5/2-7/2}}} \right)^{1,77} \quad (III.35)$$

Etant donné que :

- $n_{W4f_{5/2-7/2}} = n_{Wtotal}$ ,
- $E_{cWtotal} \approx E_{cW4f_{5/2-7/2}}$ ,
- $\sigma_{W5p_{3/2}} = 0,811$  ;  $\sigma_{W4f_{5/2}} = 4,32$  ;  $\sigma_{W4f_{7/2}} = 5,48$  ;

on a :

$$I_{W4f_{5/2-7/2}} = \frac{I_{Wtotal} \cdot \sigma_{W4f_{5/2-7/2}}}{\sigma_{Wtotal}} = 0,924 I_{Wtotal} \quad (III.36)$$

Le rapport atomique O/W est égal à 3, la composition surfacique correspond ainsi exactement à celle de la masse ( $WO_3$ ). C/W vaut 1,1 ; rappelons que la présence de carbone est due aux huiles de pompe du spectrophotomètre.

### III/ ETUDE DE LA SYNTHÈSE

Au cours des étapes de séchage, réduction et carburation, nettoyage et passivation, les gaz sont analysés à la sortie du réacteur par chromatographie en phase gaz. Nous avons également suivi les étapes de séchage sous  $N_2$ , réduction et carburation sous mélange 20% $CH_4/H_2$  par diffraction des rayons X *in situ* dans le diffractomètre.

#### III.1/ Séchage

##### III.1.1/ Suivi chromatographique

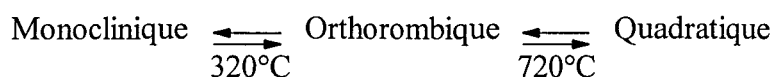
Le séchage est réalisé sous  $N_2$  depuis la température ambiante jusqu'à 550°C, température que l'on maintient pendant 10 heures avant d'amorcer le refroidissement. La production d'eau débute entre 45 et 70°C et s'arrête entre 215 et 240°C. Cette eau provient vraisemblablement d'une hydratation de l'oxyde de tungstène au cours du stockage.

##### III.1.2/ Etude par diffraction des rayons X

###### *III.1.2.1/ Rappels cristallographiques concernant $WO_3$*

###### a) Les phases pseudo-cubiques

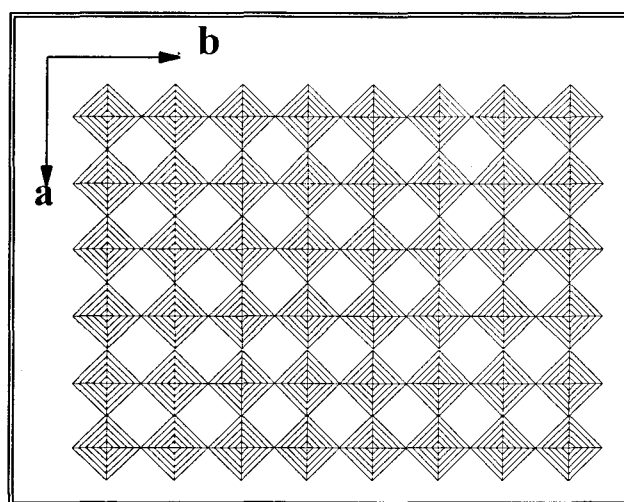
L'oxyde de tungstène  $WO_3$  présente plusieurs variétés polymorphiques qui se transforment réversiblement l'une en l'autre [29] :



Ces phases ont toutes une structure pseudo-cubique qui dérive de la structure  $ReO_3$  [30]. Elles sont formées d'un empilement d'octaèdres ( $WO_6$ ) qui s'assemblent dans les trois dimensions de l'espace en partageant tous leurs sommets (**figure III.10**). Les distorsions par rapport à une maille cubique correspondent à un déplacement des atomes de tungstène par rapport aux centres des



octaèdres suivant les trois axes cristallographiques, ce qui confère au matériau des propriétés ferroélectriques. Les structures de ces formes allotropiques sont très voisines et par là-même, les diagrammes de diffraction sont assez semblables (voir **figure III.10**).



**Figure III.10 :**  
Structure schématisée des phases pseudo-cubiques de  $WO_3$

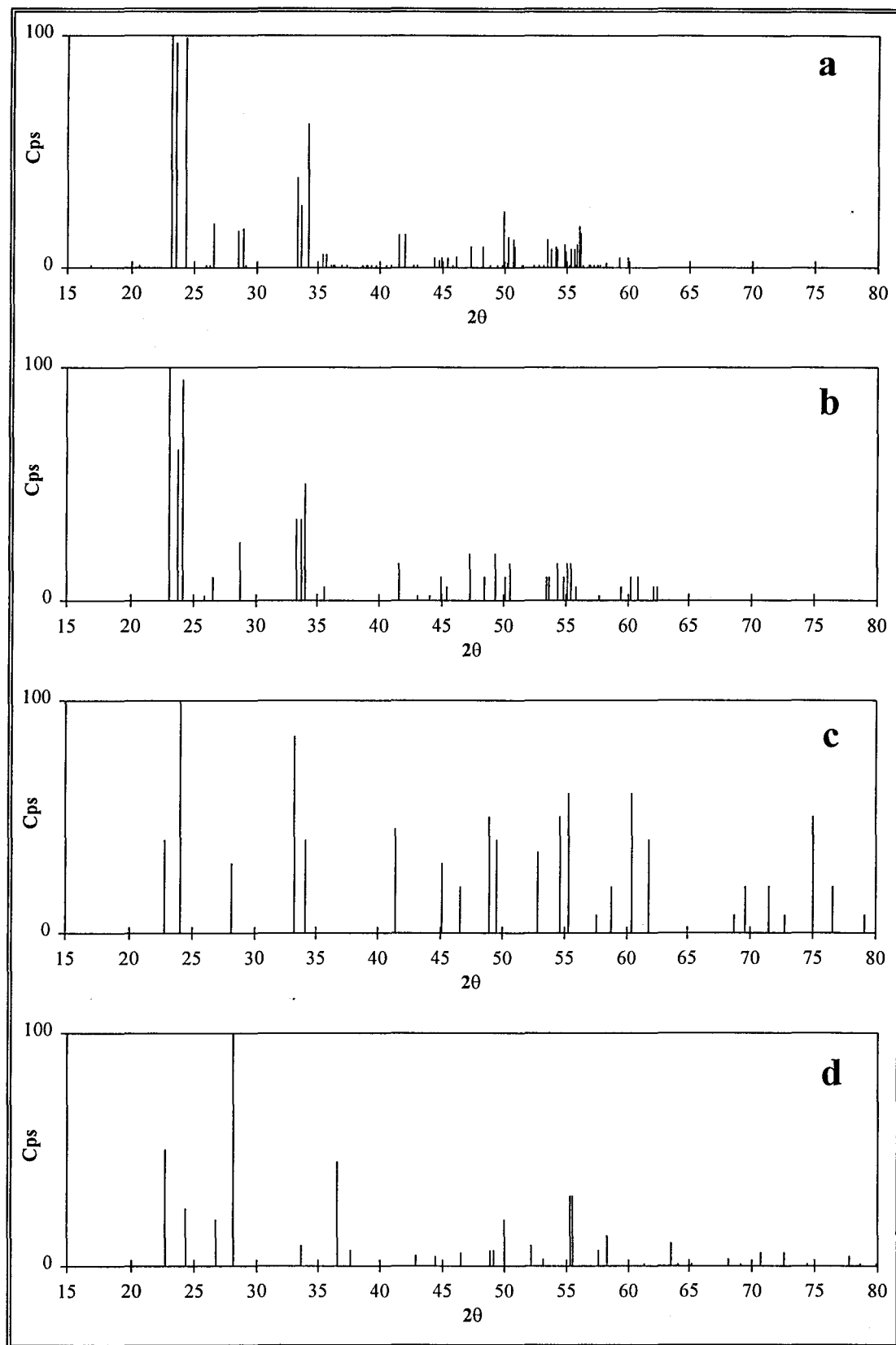
L'oxyde de tungstène  $WO_3$  présente deux particularités :

- il donne de nombreuses phases non-stoechiométriques qui découlent les unes des autres par glissement de plans cristallographiques,
- il est susceptible de former des bronzes par insertion progressive d'ions alcalins ou d'atomes d'hydrogène au sein des tunnels.

#### b) La phase hexagonale

L'oxyde de tungstène  $WO_3$  hexagonal a été obtenu par déshydratation pseudomorphe de l'hydrate  $WO_3 \cdot 1/3H_2O$  [31]. Sa structure peut être décrite à partir d'octaèdres  $WO_6$  légèrement déformés qui échangent leurs sommets et forment des assemblages hexagonaux dans des plans perpendiculaires à l'axe  $c$  (voir **figure III.12**) [32].

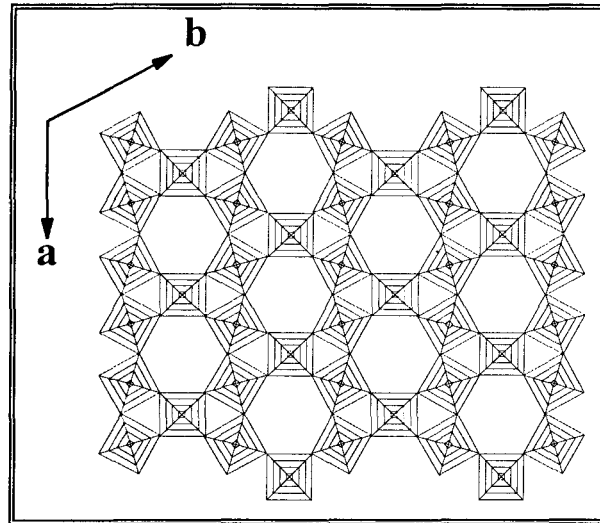
La phase hexagonale est stable jusqu'à  $400^\circ C$ , température à laquelle elle se transforme en  $WO_3$  monoclinique [31]. Le diagramme correspondant à la fiche JCPDS de la phase hexagonale est représenté sur la **figure III.11**.



**Figure III.11 :**

Diagrammes relatifs aux fiches JCPDS

- a -  $\text{WO}_3$  monoclinique, enregistré de  $15$  à  $60^\circ$ , fiche 43-1035
- b -  $\text{WO}_3$  orthorhombique, enregistré de  $15$  à  $65^\circ$ , fiche 20-1324
- c -  $\text{WO}_3$  quadratique, enregistré de  $15$  à  $80^\circ$ , fiche 05-0388
- d -  $\text{WO}_3$  hexagonal, enregistré de  $15$  à  $80^\circ$ , fiche 33-1387



**Figure III.12 :**  
Structure de  $WO_3$  hexagonal

### III.1.2.2/ Etude du séchage sous azote par DRX

Le traitement de séchage sous flux d'azote en programmation linéaire de température du précurseur  $WO_3$  (Fluka) a été étudié *in situ* par diffraction des rayons X. L'échantillon, déposé sur la plaque de platine située dans la chambre d'analyse du diffractomètre, est soumis à un flux d'azote de 3L/h depuis la température ambiante jusqu'à 550°C, à raison de 1°C/min. La température maximale du traitement est maintenue pendant deux heures.

Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été enregistrés :

- tous les 100°C jusqu'à 500°C,
- à 550°C, puis toutes les heures durant l'isotherme,
- de retour à 27°C.

Les différents diagrammes obtenus sont regroupés **figure III.13**.

Jusqu'à 200°C, les diagrammes obtenus sont quasiment identiques. La phase détectée est, comme prévu, le  $WO_3$  monoclinique. A 300°C, l'augmentation des raies situées à  $2\theta \approx 33,6^\circ$  et  $2\theta \approx 53,5^\circ$  laisse penser que la transformation de la phase monoclinique en orthorhombique est amorcée.

Les phénomènes observés ci-dessus s'amplifient sur les diagrammes correspondant à 400 et 500°C. A partir de 400°C, on note également des changements d'intensité dans le premier groupe de raies : la vallée entre les deux premières raies est plus profonde. Ce phénomène s'accroît jusqu'à 550°C. Au cours de l'isotherme, on n'observe plus de changement. Comme nous l'avons dit précédemment, les diagrammes relatifs aux deux phases sont très semblables, aussi est-il difficile de déterminer si la phase monoclinique a complètement disparu.

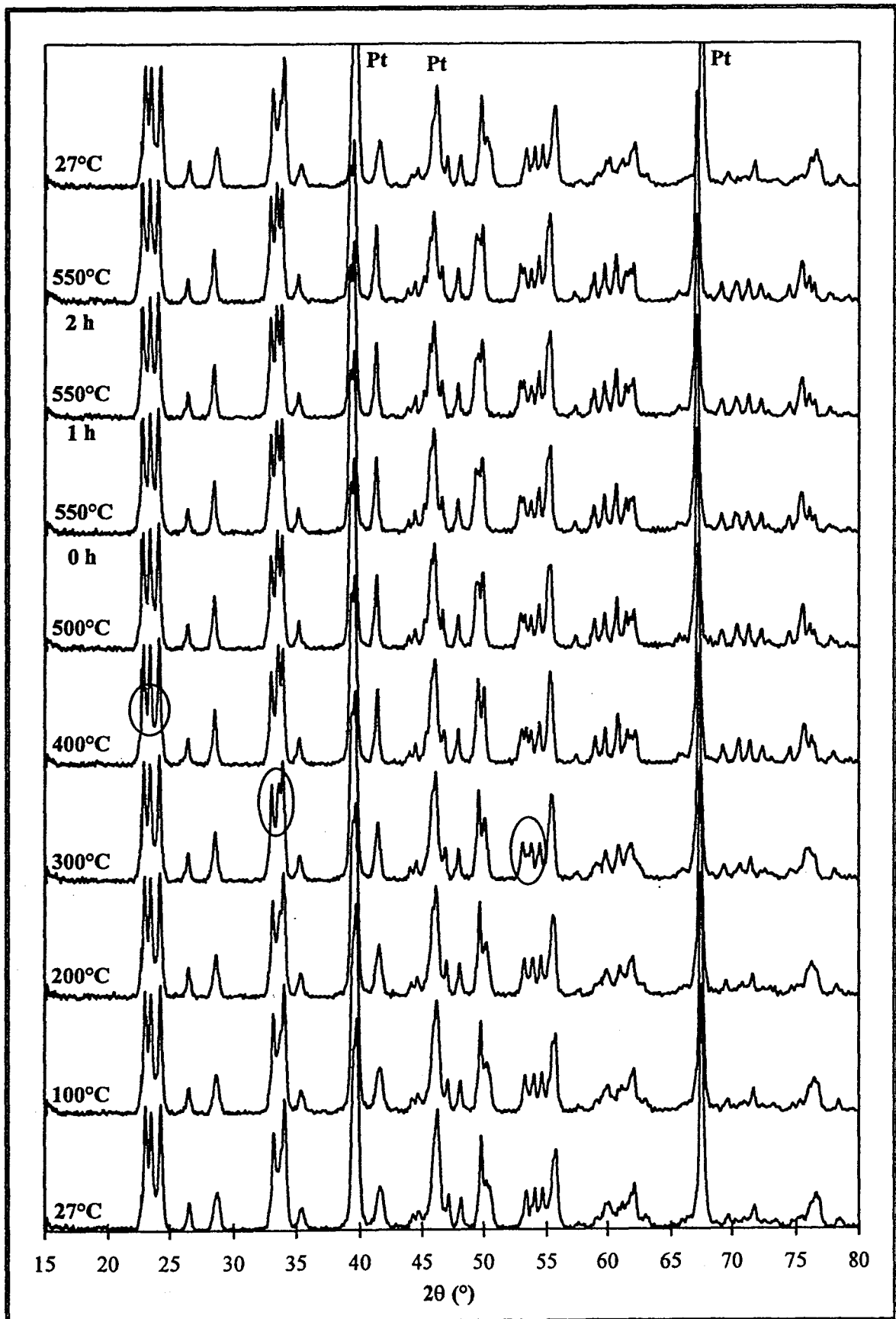


Figure III.13 :  
Suivi du séchage de  $\text{WO}_3$  Fluka par diffraction des rayons X

Quoi qu'il en soit, on peut observer qu'il suffit de revenir à température ambiante pour retrouver la phase monoclinique de départ conformément à ce que la réversibilité de la transformation nous laissait attendre.

Le traitement de séchage semble engendrer une légère augmentation de la taille des cristallites. En effet, on obtient, par l'équation de Scherrer, une taille de 23 nm (largeur à mi-hauteur de la raie 120 situé en  $2\theta \approx 26,5^\circ$  égale à  $0,301^\circ$ ) à comparer à 20 nm avant séchage.

### **III.2/ Réduction et carburation**

#### **III.2.1/ Etude du suivi chromatographique**

##### *III.2.1.1/ Rappels bibliographiques*

Frennet et coll. [33] et tout particulièrement Leclercq et coll. [3] ont étudié la réaction de réduction-carburation de  $WO_3$  par analyse chromatographique en phase gaz au cours des synthèses de carbures de tungstène que nous appellerons respectivement BUD et WC1.

Les conditions expérimentales sont rappelées dans le **tableau III.13**. Les deux synthèses réalisées à pression atmosphérique diffèrent essentiellement par les paramètres suivants :

- la nature du précurseur :  $WO_3$  ou  $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40}$ ,
- la masse initiale et donc le nombre de mole de tungstène,
- la vitesse massique horaire,
- la température maximum de carburation ( $900^\circ C$  pour WC1,  $800^\circ C$  pour BUD),
- le traitement ou non sous flux de  $H_2$  après carburation (WC1 traité sous flux de  $H_2$  pendant 5 heures à  $800^\circ C$ ,  $DH_2 = 8 L/h$ ).

#### **a) Analyse qualitative**

Lors de la réduction-carburation, la composition du mélange en sortie de réacteur a été analysée toutes les vingt minutes pour les deux échantillons. Les produits détectés, hormis  $H_2$  et  $CH_4$  sont  $H_2O$ ,  $CO$  et  $CO_2$  générés lors de la réduction de  $WO_3$ . L'évolution des signaux correspondant à  $CH_4$ ,  $H_2O$  et  $CO$  en fonction du temps de la carburation et de la température est rapportée **figure III.14**.

La réduction commence vers  $400-440^\circ C$ . L'évolution de la production d' $H_2O$  est caractérisée par un épaulement vers  $580^\circ C$  suivi par deux maximums. Ces résultats montrent que la réduction de  $WO_3$  par  $H_2$  se déroule au moins en trois étapes. Les auteurs postulent que la première étape

Echantillons	précurseur	masse (g)	nombre de moles de W	Séchage N <sub>2</sub>	Réduction-carburation 20%CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	Nettoyage H <sub>2</sub>	Passivation O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	Analyse élémentaire	Référence
BUD	WO <sub>3</sub> (Fluka)	10	4,31.10 <sup>-2</sup>	DN <sub>2</sub> = 20 L/h 100°C/h → 550°C isotherme 10 h retour à TA <sup>2</sup>	D <sub>T</sub> = 20 L/h 50°C/h → 800°C isotherme 10 h retour à TA	-	2%O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> D <sub>T</sub> = 3 L/h TA 15 h	WC <sub>1,25</sub> O <sub>0,03</sub>	[33]
WC1	MA <sup>1</sup>	3,5	1,42.10 <sup>-2</sup>	DN <sub>2</sub> = 10 L/h 50°C/h → 550°C isotherme 10 h retour à TA	D <sub>T</sub> = 10 L/h 50°C/h → 900°C isotherme 10 h 900°C → 800°C	DH <sub>2</sub> = 8 L/h 800°C isotherme 5 h retour à TA	1%O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> D <sub>T</sub> = 10 L/h TA 10h	WC <sub>0,9</sub> O <sub>0,2</sub>	[3]

<sup>1</sup> MA : métatungstate d'ammonium

<sup>2</sup> TA : température ambiante

Tableau III.13 :  
Conditions expérimentales relatives aux synthèses de BUD et WC1

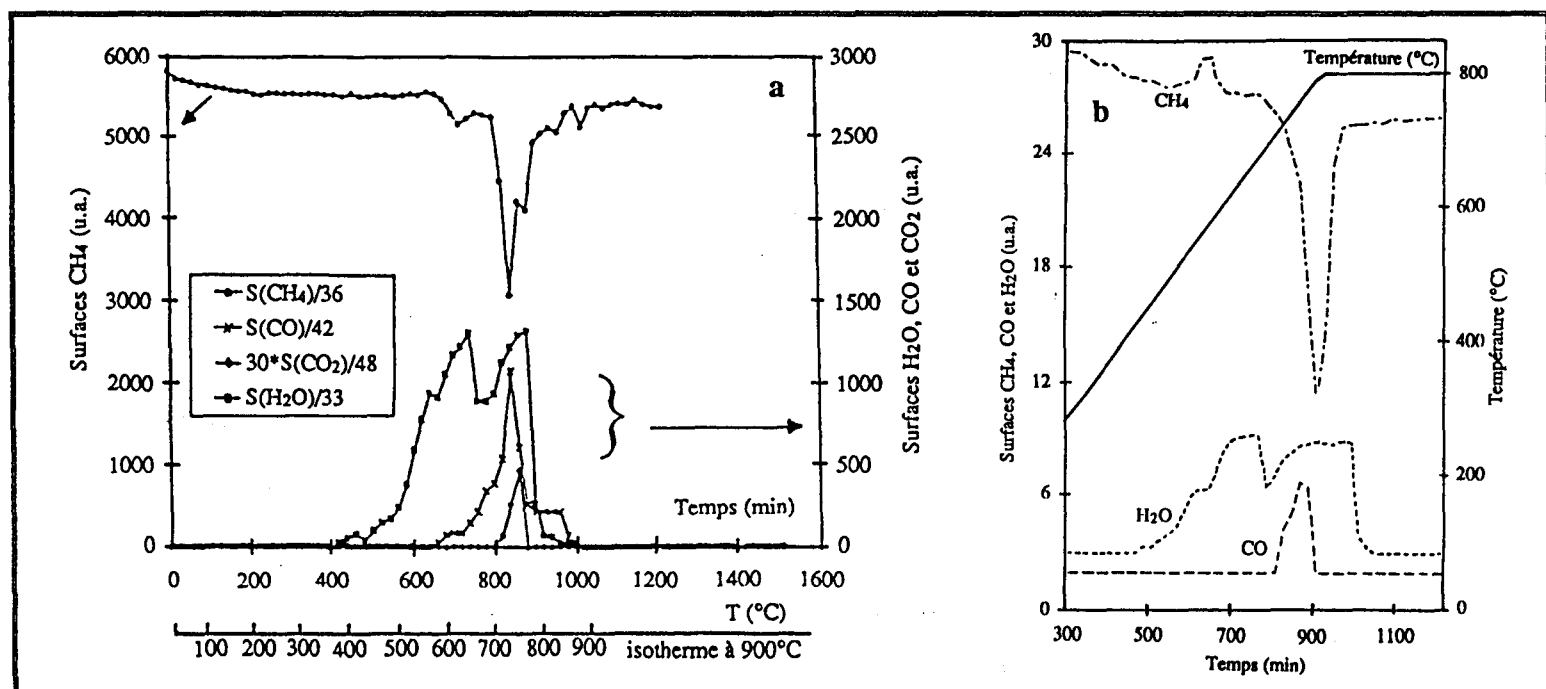


Figure III.14 :  
Evolutions des surfaces de CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, CO et CO<sub>2</sub> au cours des réduction-carburations de WC1 (a) et BUD (b)

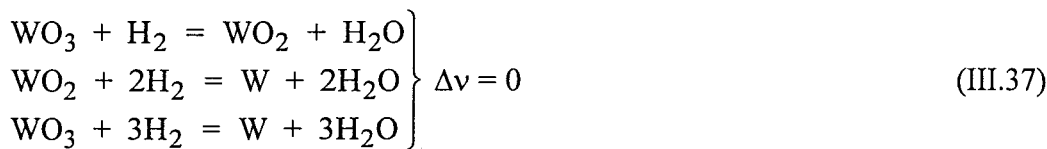
correspond à la formation d'un oxyde intermédiaire de type  $W_{18}O_{49}$  ou  $W_{20}O_{58}$ . Ensuite  $WO_2$  est formé dans la deuxième étape pour être finalement réduit en W métal dans la dernière étape. Lors de la dernière vague de réduction, une quantité de CO est produite (entre 720 et 800°C pour BUD et entre 600 et 900°C pour WC1). On observe parallèlement et uniquement pour l'échantillon WC1 une faible production de  $CO_2$  entre 715 et 750°C.

Une diminution de la pression de  $CH_4$  est détectable à partir de 600°C, la pression passe par un faible minimum aux alentours de 650°C, augmente ensuite lentement avant de diminuer à 720°C et de passer par deux minimums  $m_1$  et  $m_2$  respectivement à 750°C et 785°C, ce dernier minimum pouvant être éliminé compte tenu de la faible différence de température ( $\approx 35^\circ C$ ) entre  $m_1$  et  $m_2$  comme on peut le voir sur la **figure III.14** relative à BUD.

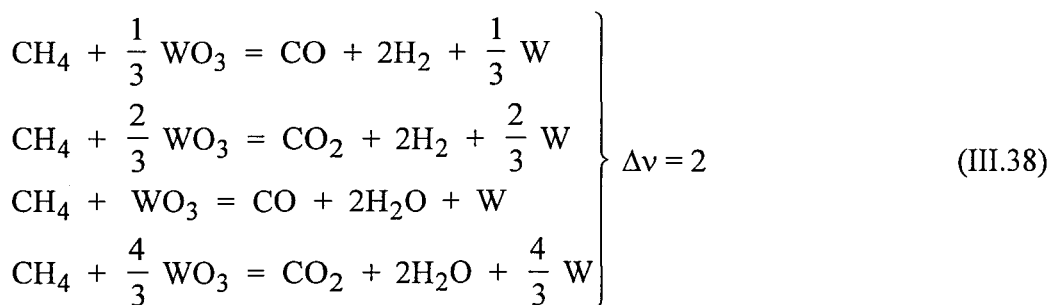
### b) Analyse quantitative

En présence d'un mélange  $CH_4/H_2$ , les réactions susceptibles d'intervenir sont les réactions de réduction de  $WO_3$  par l'hydrogène ou par le méthane, les réactions de carburation, la décomposition du méthane, le reformage du méthane par l'eau de réduction :

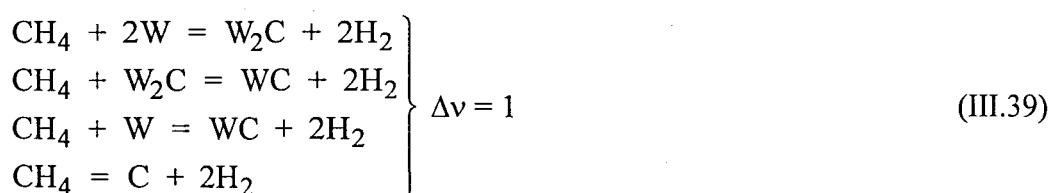
#### Réduction de l'oxyde par $H_2$ :



#### Réduction de l'oxyde par $CH_4$ :



#### Carburation du tungstène métal et décomposition de $CH_4$ :



Reformage de CH<sub>4</sub> :

Leclercq et coll. [3] ont calculé les rapports  $X/N_0$ ,  $Y/N_0$ ,  $Z/N_0$  et  $N(\text{H}_2\text{O})/N_0$  où  $X$ ,  $Y$  et  $Z$  représentent respectivement le nombre de moles de méthane consommées par unité de temps pour carburer, pour former  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$ ,  $N(\text{H}_2\text{O})$  le nombre de moles d' $\text{H}_2\text{O}$  formées par unité de temps et  $N_0$  le débit molaire de  $\text{CH}_4$  dans le mélange carburant initial. Les calculs, reportés en annexe IV, mènent aux formules suivantes où  $a$  définit le rapport  $P_T/P_{0\text{CH}_4}$ ,  $P_T$  étant la pression totale et  $P_{0\text{CH}_4}$  la pression initiale en méthane.

$$\frac{X}{N_0} = \frac{a(P_{0\text{CH}_4} - P_{\text{CH}_4}) - (a+2)(P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2})}{a P_{0\text{CH}_4} + P_{\text{CH}_4} - P_{\text{CO}} - P_{\text{CO}_2}} \quad (\text{III.42})$$

$$\frac{Y}{N_0} = \frac{(a+1)P_{\text{CO}}}{a P_{0\text{CH}_4} + P_{\text{CH}_4} - P_{\text{CO}} - P_{\text{CO}_2}} \quad (\text{III.43})$$

$$\frac{Z}{N_0} = \frac{(a+1)P_{\text{CO}_2}}{a P_{0\text{CH}_4} + P_{\text{CH}_4} - P_{\text{CO}} - P_{\text{CO}_2}} \quad (\text{III.44})$$

$$\frac{N(\text{H}_2\text{O})}{N_0} = \frac{(a+1)P_{\text{H}_2\text{O}}}{a P_{0\text{CH}_4} + P_{\text{CH}_4} - P_{\text{CO}} - P_{\text{CO}_2}} \quad (\text{III.45})$$

Par l'intégration des courbes  $X/N_0$  et  $(Y+2Z+N(\text{H}_2\text{O}))/N_0 = f(\text{temps})$  représentées **figure III.15**, les auteurs évaluent les rapports  $C/W$  (BUD et WC1) et  $O/W$  (uniquement pour WC1) représentant respectivement le nombre d'atomes de carbone retenus par l'échantillon et le nombre d'atomes d'oxygène extraits de l'échantillon par atome de tungstène.

En ce qui concerne l'échantillon WC1, la quantité totale d'oxygène formée mène à un rapport  $O/W$  de 3,14 qui montre que tout  $\text{WO}_3$  a été réduit en  $\text{W}^0$  au cours de la réaction. Si l'on considère uniquement le premier pic de réduction (max. : 630°C), le rapport  $O/W$  est proche de 1,4. A partir d'un calcul par bilan de masse d'oxygène basé sur la séquence de réduction  $\text{WO}_3 \rightarrow \text{W}_{20}\text{O}_{58} - \text{W}_{18}\text{O}_{49} \rightarrow \text{WO}_2 \rightarrow \text{W}$ , les auteurs concluent qu'à cette température,  $\text{WO}_3$  est réduit totalement en  $\text{WO}_2$  et que du  $\text{W}$  métal est déjà formé.

La quantité totale de carbone consommé au cours de la réaction mène à des rapports  $C/W$  de 1,51 et de 1,25 respectivement pour WC1 et BUD. Ces valeurs, supérieures à 1 qui correspondrait à la



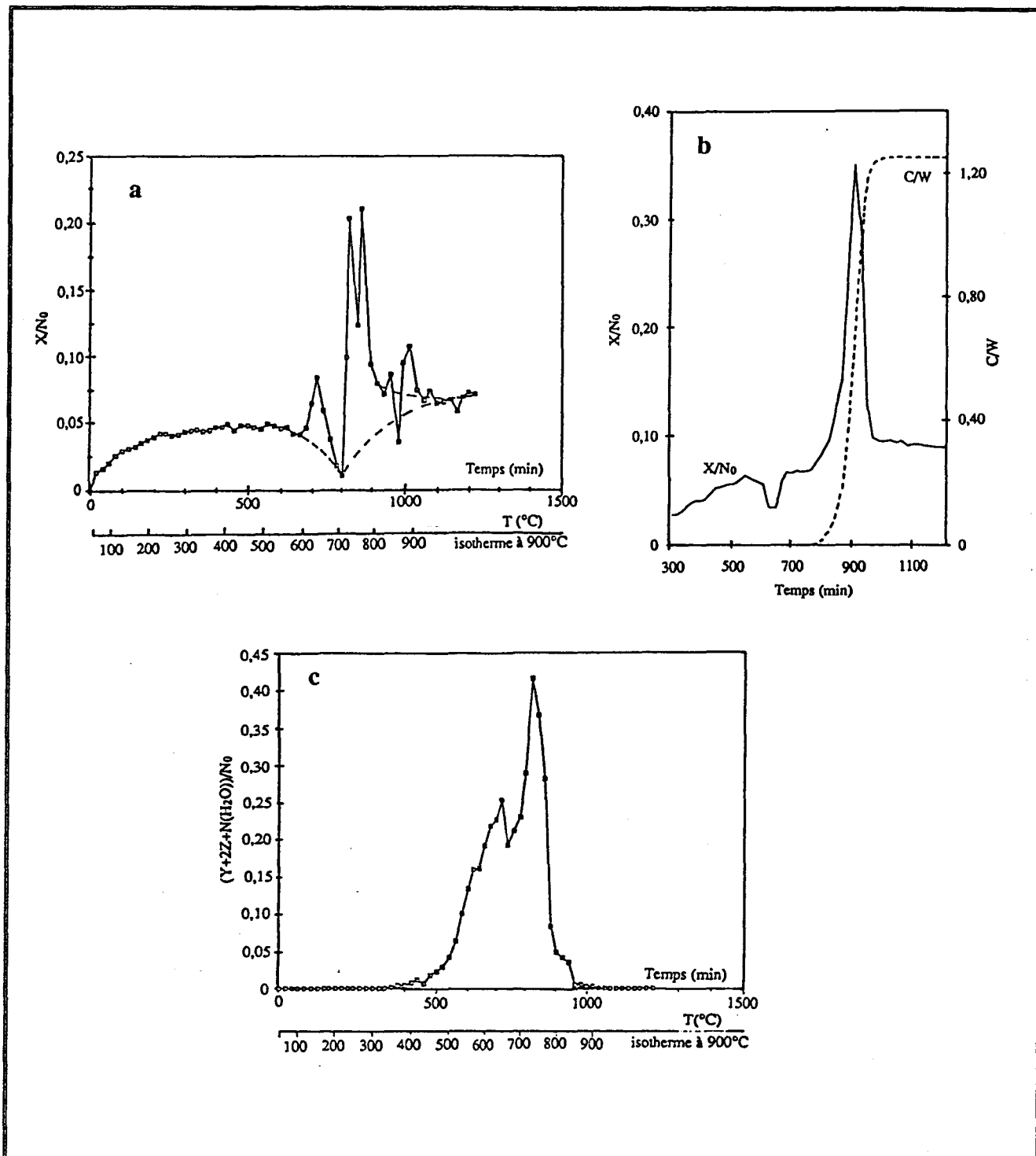


Figure III.15 :

Evolution des rapports  $X/N_0$  et  $(Y+2Z+N(\text{H}_2\text{O}))/N_0$  au cours des réduction-carburation de WC1 (a et c) et BUD (b)

stoechiométrie WC, montrent que du carbone libre s'est déposé à la surface du solide ; on note également que la quantité de carbone libre déposée à 900°C est plus importante qu'à 800°C. En ce qui concerne l'échantillon WC1, on observe, d'après la **figure III.15**, que la consommation de carbone semble avoir lieu en trois étapes. Les rapports C/W correspondants aux différentes étapes sont rassemblés dans le **tableau III.14**.

Carburation et dépôt de C libre Étape	Température (°C)	C/W	O/W
1	600-720	0,26	2
2	720-770	0,85	3,14
3	770-900	1,51	3,14

**Tableau III.14 :**  
Rapports C/W correspondants aux trois étapes de consommation de CH<sub>4</sub>

Les hypothèses de Leclercq et coll. concernant les trois étapes sont les suivantes [3] :

1<sup>ère</sup> étape :

réduction complète de WO<sub>3</sub> en WO<sub>2</sub>

48,5% de WO<sub>2</sub> réduit en W métal

50% du tungstène transformé en W<sub>2</sub>C

2<sup>ème</sup> étape :

fin de la formation de W<sub>2</sub>C

début de formation de WC et du dépôt de carbone libre

3<sup>ème</sup> étape :

fin de la formation de WC

dépôt de carbone libre

### III.2.1.2/ Notre étude

Afin d'examiner la reproductibilité des résultats obtenus, nous avons suivi par chromatographie les réduction et carburation de l'échantillon PKB3. L'évolution des différents gaz analysés est globalement analogue à celle observée précédemment, et plus particulièrement à celle relative à l'échantillon BUD (pas de production de CO<sub>2</sub>) (**figure III.16**).

Les **figures III.17** et **III.18** représentent l'évolution des rapports X/N<sub>0</sub> et Y+N(H<sub>2</sub>O)/N<sub>0</sub> en fonction du temps, rappelons que l'intégration de ces courbes mène respectivement aux rapports C/W et O/W (**figure III.19** et **III.20**). On retrouve les deux étapes de réduction observées précédemment ; la carburation semble avoir lieu au moins en deux étapes, la troisième étant vraisemblablement masquée comme dans le cas de BUD. Les rapports O/W et C/W correspondants aux différentes étapes sont rassemblés dans les **tableaux III.15** et **III.16**.

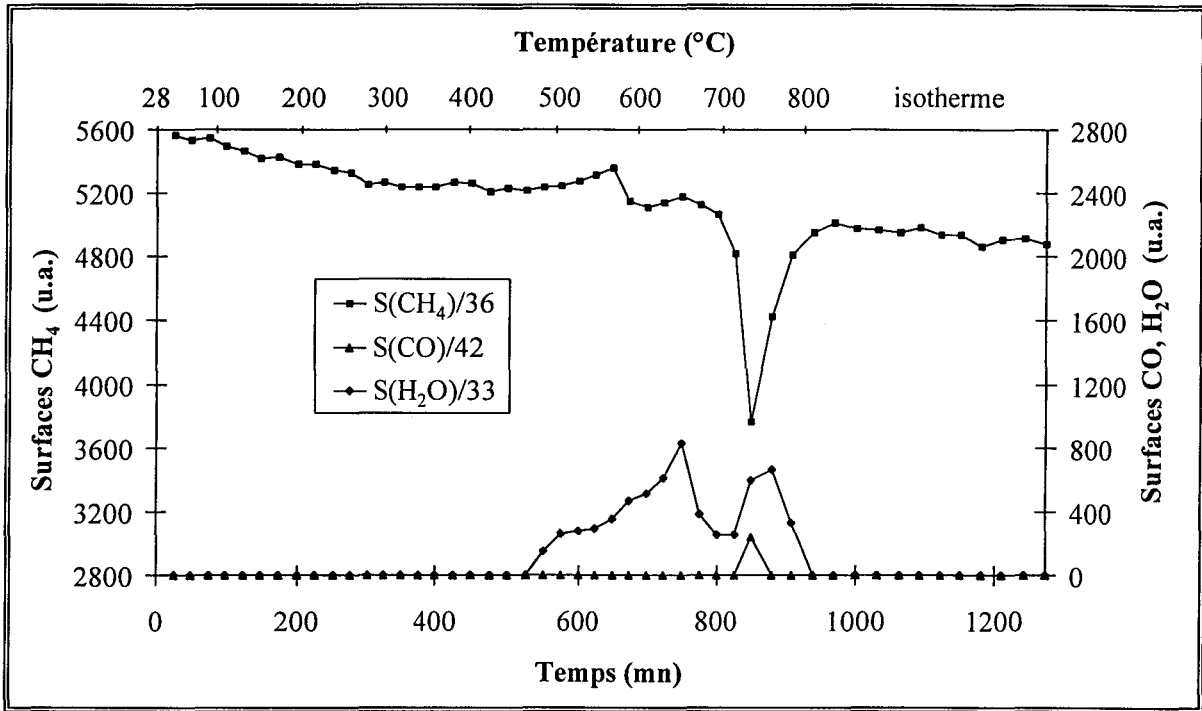


Figure III.16 : Evolution des surfaces de CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O et CO en fonction du temps et de la température

	WC1		PKB3	
Réduction	température (°C)	O/W	température (°C)	O/W
1 <sup>ère</sup> étape	300-670	1,40	465-695	1,80
2 <sup>ème</sup> étape	670-900	3,14	695-800	3,02

Tableau III.15 : Rapports O/W correspondants aux deux étapes de la réduction

	WC1			PKB3		
Carburation et dépôt de C libre	température (°C)	C/W	O/W	température (°C)	C/W	O/W
1 <sup>ère</sup> étape	600-720	0,26	2	570-655	0,20	1,8
2 <sup>ème</sup> étape	720-770	0,85	3,14	655-800	1,29	3,02
3 <sup>ème</sup> étape	770-900	1,51	3,14			

Tableau III.16 : Rapports O/W et C/W correspondants aux différentes étapes de la carburation

Comme l'avaient déjà montré Leclercq et coll. [3], la consommation de carbone intervenant au cours du premier pic correspond à un rapport C/W de l'ordre de 0,2 (0,26 pour WC1). Ainsi, seulement environ 40% de tungstène conduirait à W<sub>2</sub>C. La quantité d'oxygène extrait à la fin du premier pic de carburation (rapport O/W égal à 1,8) correspond à la réduction totale de WO<sub>3</sub> en WO<sub>2</sub> et de 40% de ce WO<sub>2</sub> en W métal. La comparaison de ce chiffre aux 40% de tungstène transformé en W<sub>2</sub>C semble montrer que pour que la carburation du tungstène ait lieu, il faut que celui-ci soit réduit à

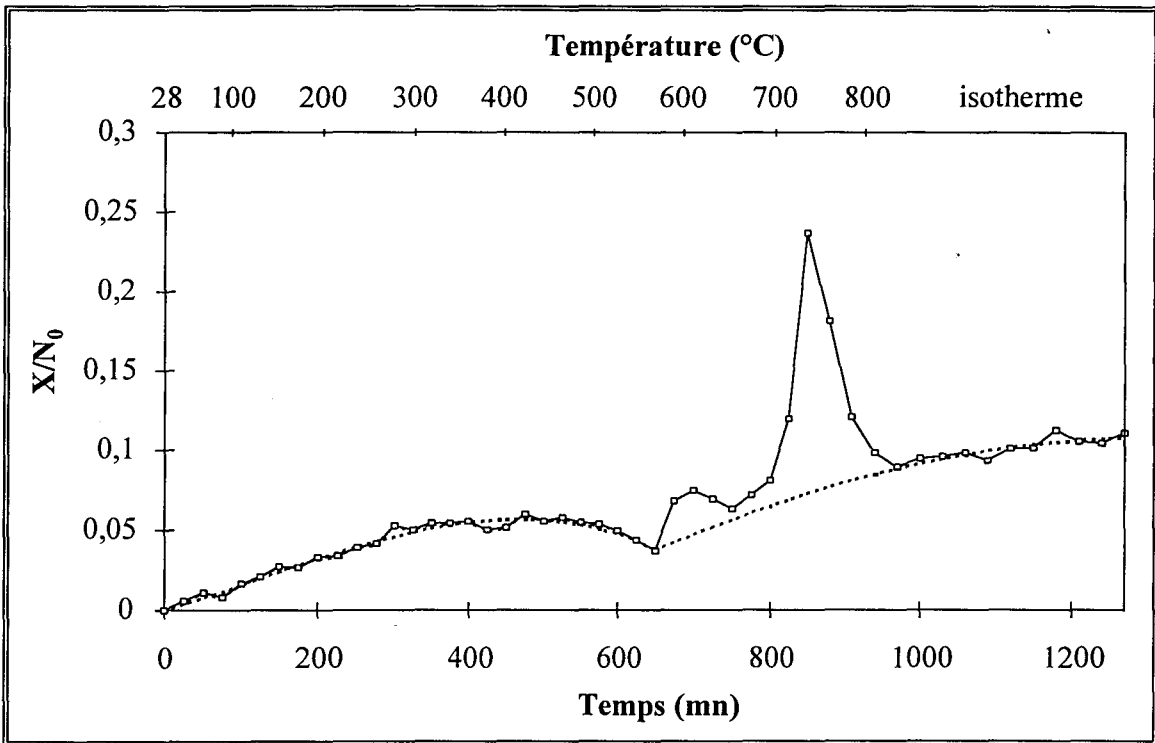


Figure III.17 :  
Evolution du rapport  $X/N_0$  en fonction du temps et de la température

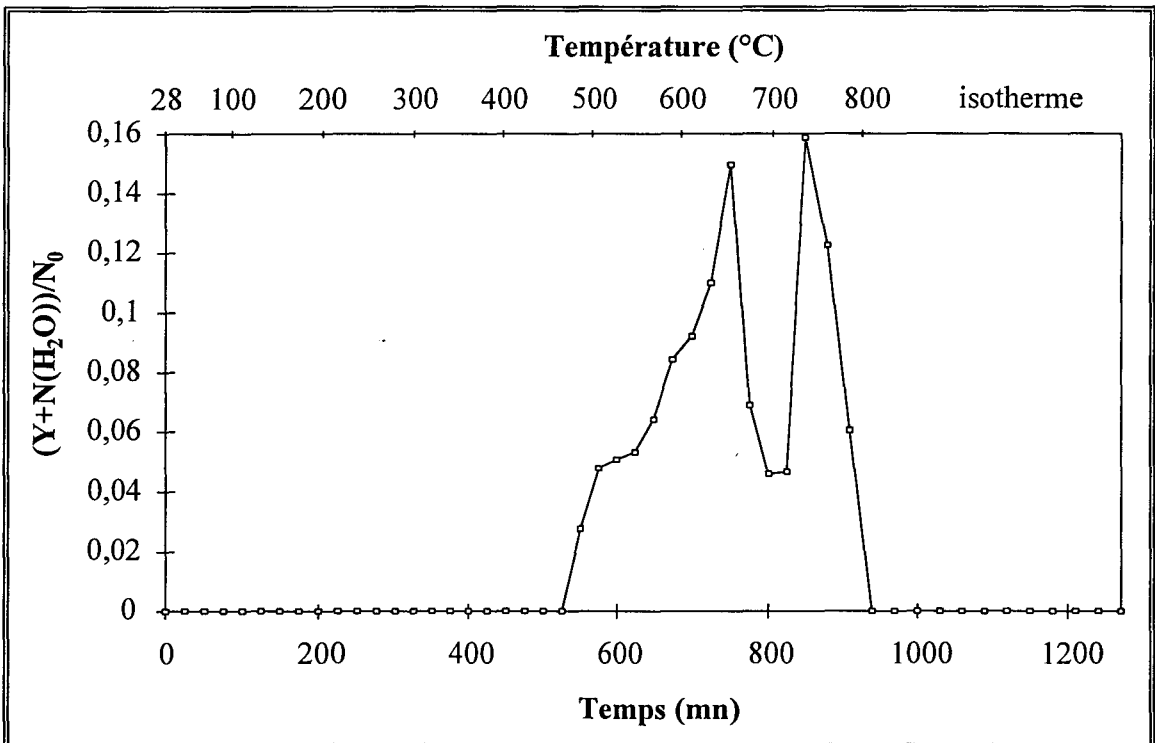


Figure III.18 :  
Evolution du rapport  $(Y+N(H_2O))/N_0$  en fonction du temps et de la température

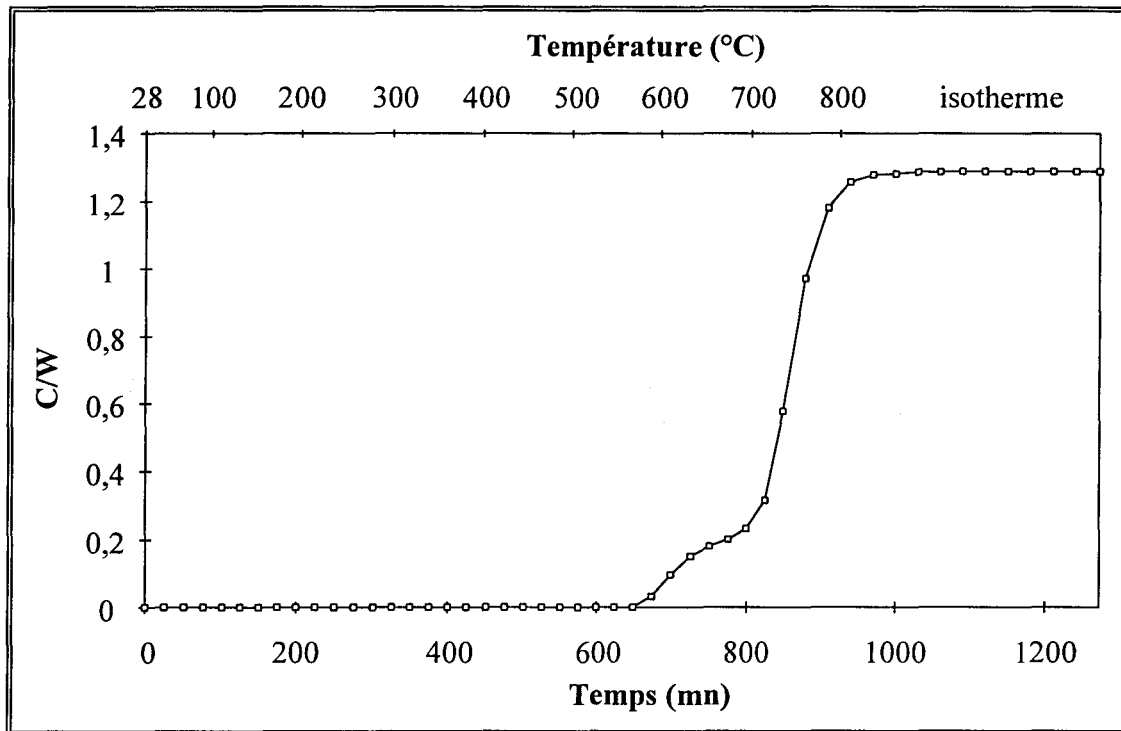


Figure III.19 : Evolution du rapport C/W (carbone retenu par le solide) en fonction du temps et de la température

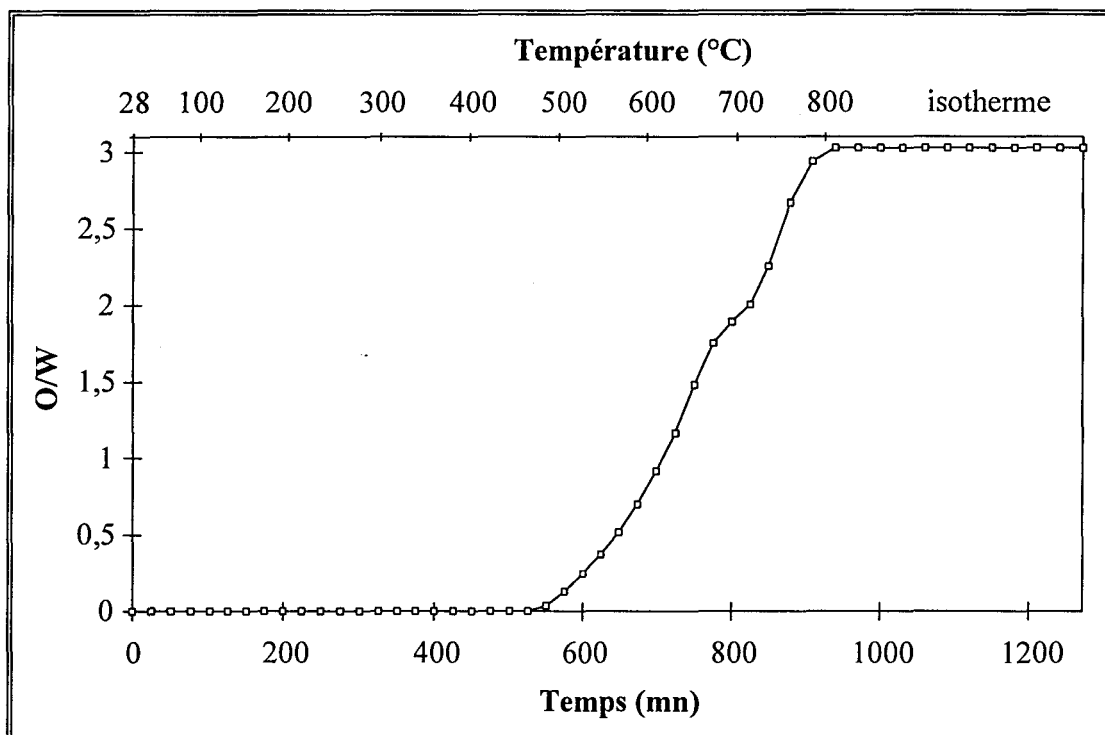


Figure III.20 : Evolution du rapport O/W (oxygène extrait du solide) en fonction du temps et de la température

l'état métal. La quantité totale de carbone déposée au cours de la carburation ( $C/W=1,29$ ) est inférieure à celle obtenue pour WC1 ( $C/W=1,51$ ), le dépôt de carbone de pollution étant vraisemblablement moins important à 800°C qu'à 900°C.

### III.2. 1. 3/ Conclusion.

Leclercq et coll. [3] ont montré que la réduction de l'oxyde de tungstène  $WO_3$  avait lieu en deux étapes. Dans un premier temps, l'oxyde est réduit par l'hydrogène et il y a formation d'eau. A la fin de la première vague, le rapport O/W de 1,4 dans le cas de WC1 et de 1,8 pour PKB3 indique que l'oxyde a été complètement réduit en  $WO_2$  et que du W métal s'est déjà formé. A la fin de la 1<sup>ère</sup> vague et au cours de la seconde vague de réduction, il y a formation de CO parallèlement à la production d'eau. Le CO peut provenir soit de la réduction de l'oxyde de  $WO_2$  par le méthane, soit du réformage du méthane par l'eau de réduction.

La carburation a lieu en 3 étapes. Il est remarquable de noter que le début de la carburation coïncide avec le début de la production de CO. La carburation démarre alors que le rapport O/W est inférieure à 1. Ainsi, si la carburation nécessite du W métal en surface, il est clair que la séquence de réduction  $WO_3 \rightarrow WO_2 \rightarrow W$  métal n'a pas lieu en étapes définies.

Il est difficile de déterminer les changements de phases au cours de la carburation, c'est pourquoi une expérience de suivi par diffraction des rayons X a été réalisée.

### III.2.2/ Etude de l'étape de réduction et carburation par diffraction des rayons X

Afin de mieux suivre la formation des différentes phases, nous avons réalisé une expérience de réduction-carburation du précurseur  $WO_3$  Fluka en programmation linéaire de température *in situ* dans le diffractomètre RX.

Quelques milligrammes d'échantillon, mis en suspension dans l'éthanol, sont déposés au centre du porte-échantillon constitué d'une lame de platine rectangulaire (15x2 cm). Celle-ci est chauffée par le dessous, en son centre. La chambre d'analyse cylindrique (volume de l'ordre de 200 cm<sup>3</sup>) est refroidie par une circulation d'eau.

Les étapes de réduction et carburation sont précédées d'un séchage sous azote ( $D_{N_2} = 3$  L/h) à 550°C (3°C/min) pendant deux heures. Après retour à 27°C, l'azote est remplacé par le mélange carburant 20%CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> ( $D_T = 3$  L/h) et on chauffe l'échantillon jusqu'à 800°C à raison de 1°C/min. L'isotherme est alors maintenue pendant cinq heures. On procède à l'enregistrement d'un diagramme

tous les 100°C jusqu'à 500°C, puis tous les 50°C jusqu'à 800°C, et toutes les heures pendant l'isotherme.

Le profil de montée en température est analogue à celui réalisé au cours de la réduction-carburation de l'oxyde dans un réacteur à lit fixe et à flux continu, mais à chaque prise de spectre, le système se bloque en isotherme pendant environ dix minutes.

L'analyse par diffraction des rayons X devrait nous permettre d'évaluer la température apparente d'apparition d'une phase, ainsi que sa stabilité en fonction de l'avancement de la réaction.

En ce qui concerne l'étape de séchage, elle est identique à celle développée précédemment (page 138). Rappelons simplement qu'après retour à température ambiante après séchage, la phase présente est WO<sub>3</sub> monoclinique.

Les **figures III.21** et **III.22** représentent l'évolution de la réduction-carburation de WO<sub>3</sub> Fluka en fonction de la température, puis de la durée de l'isotherme. Les différentes phases observées sont regroupées dans le **tableau III.16**.

### *III.2.2.1/ Réduction*

Afin d'observer d'éventuelles modifications dans le déroulement de la réduction de WO<sub>3</sub> dans le mélange 20%CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> vis-à-vis de celle réalisée sous hydrogène seul, nous avons effectué le suivi par diffraction des rayons X de cette dernière.

#### a) Réduction sous H<sub>2</sub>

WO<sub>3</sub> est soumis directement à un flux d'hydrogène de 3 L/h depuis la température ambiante jusqu'à 900°C à raison de 3°C/min. Notons que les données ne seront pas directement corrélables puisque la montée en température est trois fois plus rapide dans le cas de la réduction de WO<sub>3</sub> sous hydrogène seul. Les enregistrements des diagrammes ont lieu tous les 100°C jusqu'à 400°C, tous les 50°C de 450 à 550°C, tous les 25°C de 575 à 700°C et de nouveau tous les 50°C de 750 à 900°C. Les diagrammes sont représentés **figures III.23** et **III.24**.

De la température ambiante à 500°C, on remarque la transformation WO<sub>3</sub> monoclinique → WO<sub>3</sub> orthorhombique déjà observée au cours du séchage de l'oxyde de tungstène sous azote. A 550°C, le profil du diagramme a changé, des traces de l'oxyde WO<sub>3</sub> orthorhombique persistent mais on note l'apparition d'une nouvelle phase dont les raies de diffraction coïncident avec celles de la fiche JCPDS n°20-0483 relative à un bronze d'hydrogène de formule H<sub>0,23</sub>WO<sub>3</sub>. Des traces du sous-oxyde

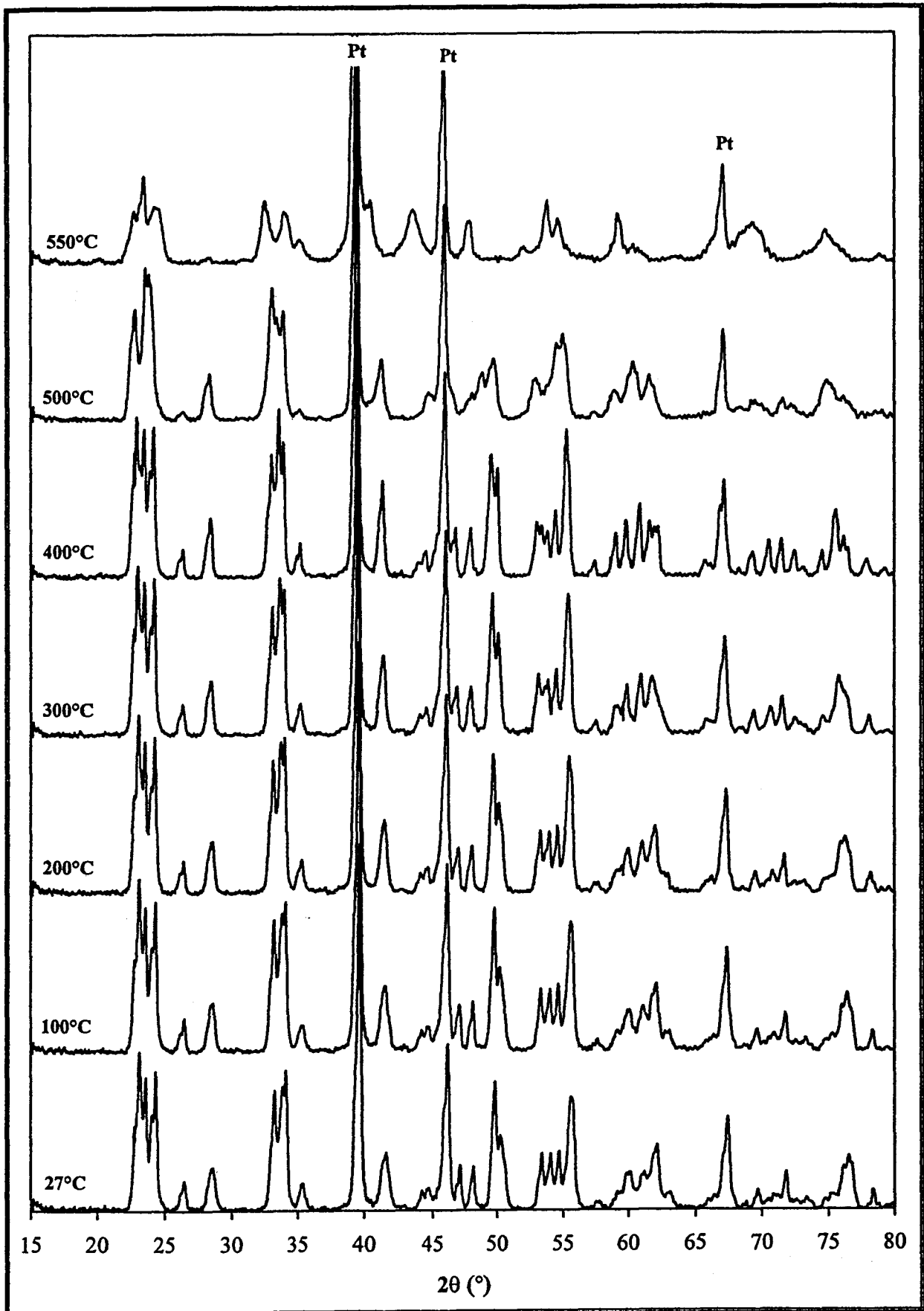


Figure III.21:  
Réduction-carburation de WO<sub>3</sub> sous 20%CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> suivies par diffraction des rayons X



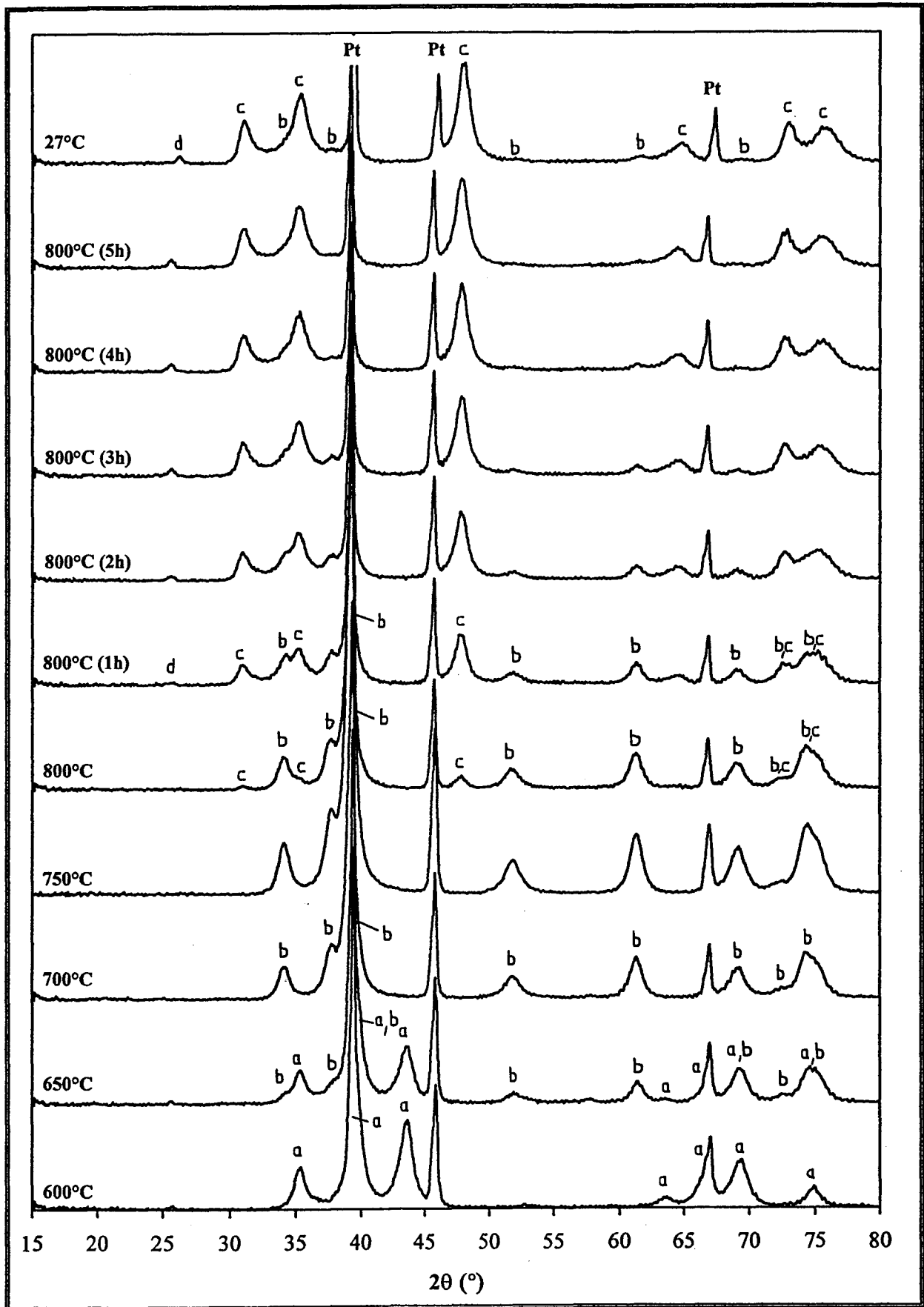


Figure III.22:  
 Réduction-carburation de  $WO_3$  sous  $20\%CH_4/H_2$  suivies par diffraction des rayons X (suite)  
 a :  $W_3O$  b :  $W_2C$  c : WC d : C

		Expérience 1 : Retour à 27°C après séchage	Expérience 2 : Pas de retour à 27°C après le séchage
Gaz	Température	phases présentes	phases présentes
N <sub>2</sub>	27°C	WO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O orthorhombique	WO <sub>3</sub> monoclinique
N <sub>2</sub>	100°C	WO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O orthorhombique	WO <sub>3</sub> monoclinique
N <sub>2</sub>	200°C	WO <sub>3</sub> cubique + traces de WO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O orthorhombique + WO <sub>3</sub> orthorhombique	WO <sub>3</sub> monoclinique
N <sub>2</sub>	300°C	WO <sub>3</sub> cubique ↓ + WO <sub>3</sub> orthorhombique ↑	WO <sub>3</sub> monoclinique et/ou orthorhombique
N <sub>2</sub>	400°C	WO <sub>3</sub> cubique ↓ + WO <sub>3</sub> orthorhombique ↑	WO <sub>3</sub> monoclinique et/ou orthorhombique
N <sub>2</sub>	500°C	WO <sub>3</sub> cubique ↓ + WO <sub>3</sub> orthorhombique ↑	WO <sub>3</sub> monoclinique et/ou orthorhombique
N <sub>2</sub>	550°C (0 h)	WO <sub>3</sub> cubique ↓ + WO <sub>3</sub> orthorhombique ↑	WO <sub>3</sub> monoclinique et/ou orthorhombique
N <sub>2</sub>	550°C (1 h)	WO <sub>3</sub> orthorhombique	WO <sub>3</sub> monoclinique et/ou orthorhombique
N <sub>2</sub>	550°C (2 h)	WO <sub>3</sub> orthorhombique	WO <sub>3</sub> monoclinique et/ou orthorhombique
N <sub>2</sub>	27°C	WO <sub>3</sub> monoclinique	-
20%CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	100°C	WO <sub>3</sub> monoclinique	-
20%CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	200°C	WO <sub>3</sub> monoclinique	-
20%CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	300°C	WO <sub>3</sub> orthorhombique et/ou monoclinique + bronze d'hydrogène H <sub>0,23</sub> WO <sub>3</sub>	-
20%CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	400°C	WO <sub>3</sub> orthorhombique et/ou monoclinique ↓ + bronze d'hydrogène H <sub>0,23</sub> WO <sub>3</sub> ↑	-
20%CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	500°C	W <sub>20</sub> O <sub>58</sub>	-
20%CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	550°C	W <sub>20</sub> O <sub>58</sub> ↓ + W <sub>3</sub> O	-
20%CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	600°C	W <sub>3</sub> O	W <sub>3</sub> O
20%CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	650°C	W <sub>3</sub> O ↓ + W <sub>2</sub> C ↑	W <sub>2</sub> C
20%CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	700°C	W <sub>2</sub> C	W <sub>2</sub> C
20%CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	750°C	W <sub>2</sub> C	W <sub>2</sub> C
20%CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	800°C (0 h)	W <sub>2</sub> C + WC + C	W <sub>2</sub> C + WC
20%CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	800°C (1 h)	W <sub>2</sub> C ↓ + WC ↑ + C ↑	W <sub>2</sub> C ↓ + WC ↑
20%CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	800°C (2 h)	W <sub>2</sub> C ↓ + WC ↑ + C ↑	W <sub>2</sub> C ↓ + WC ↑
20%CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	800°C (3 h)	W <sub>2</sub> C ↓ + WC ↑ + C ↑	W <sub>2</sub> C ↓ + WC ↑
20%CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	800°C (4 h)	W <sub>2</sub> C ↓ + WC ↑ + C ↑	W <sub>2</sub> C ↓ + WC ↑
20%CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	800°C (5 h)	WC + C + traces de W <sub>2</sub> C	WC + traces de W <sub>2</sub> C
20%CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	27°C	WC + C + traces de W <sub>2</sub> C	WC + traces de W <sub>2</sub> C

Tableau III.16:

Evolution des phases au cours des étapes de séchage, réduction et carburation de l'oxyde de tungstène WO<sub>3</sub>

Expérience 1 : avec retour à température ambiante après séchage

Expérience 2 : sans retour à température ambiante après séchage

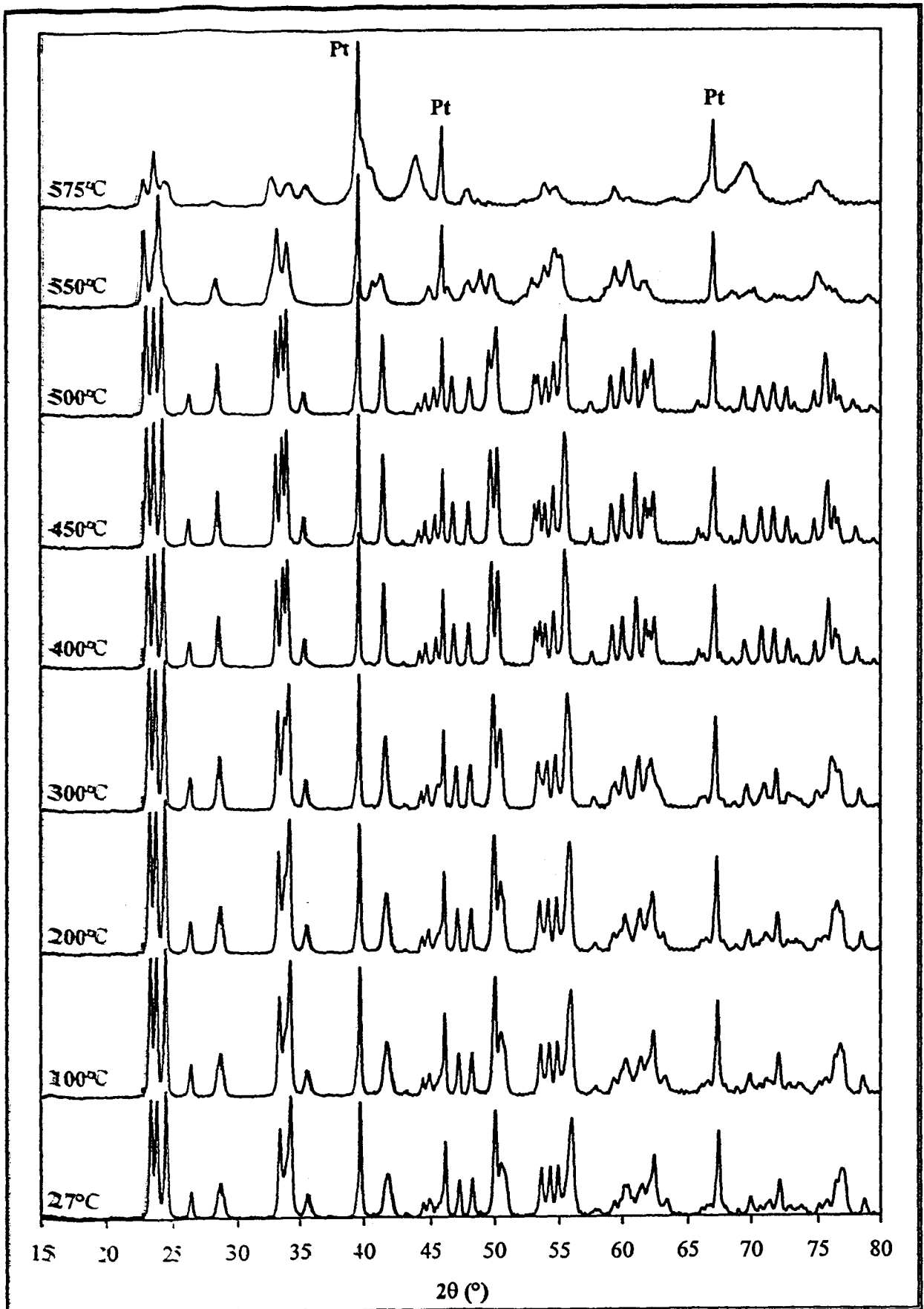


Figure III.23:  
Réduction de  $WO_3$  sous  $H_2$  suivie par diffraction des rayons X

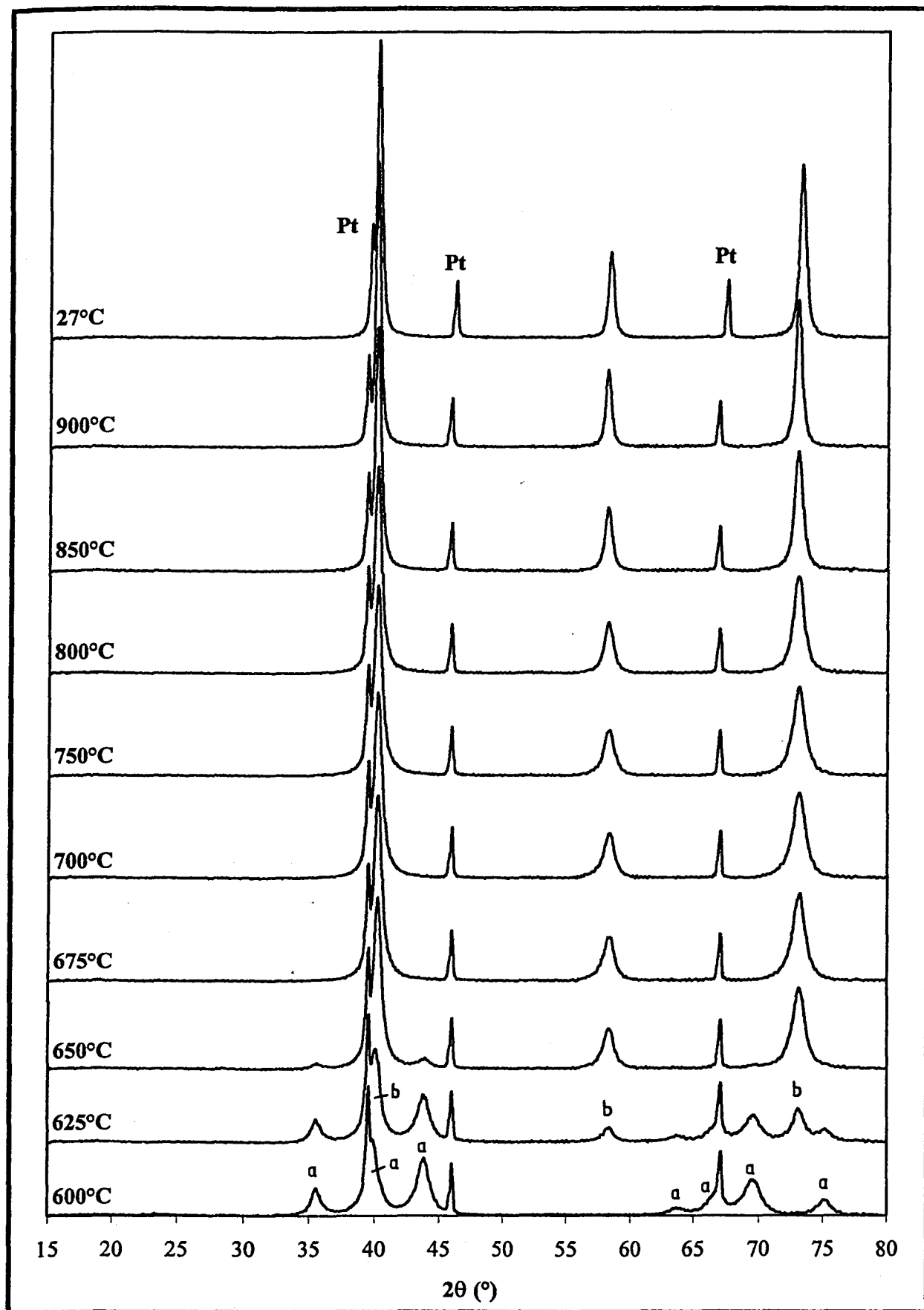
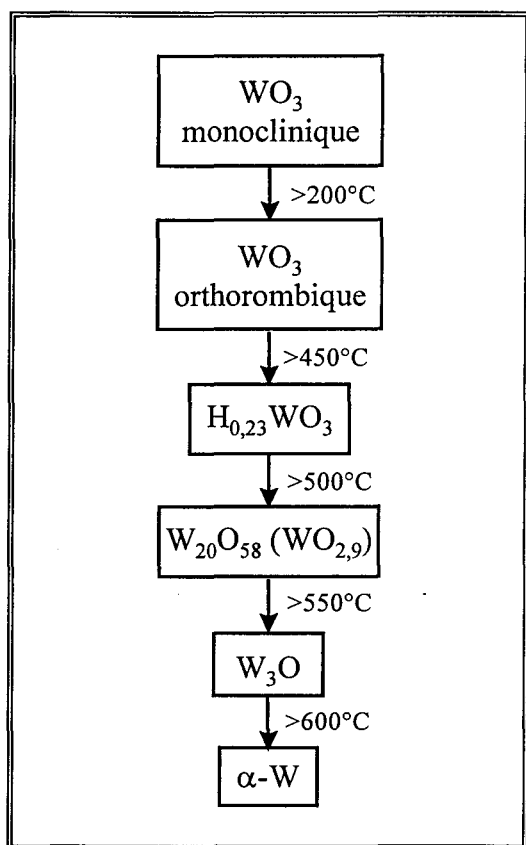


Figure III.24 :  
Réduction de  $WO_3$  sous  $H_2$  suivie par diffraction des rayons X (suite)  
a :  $W_3O$     b : W

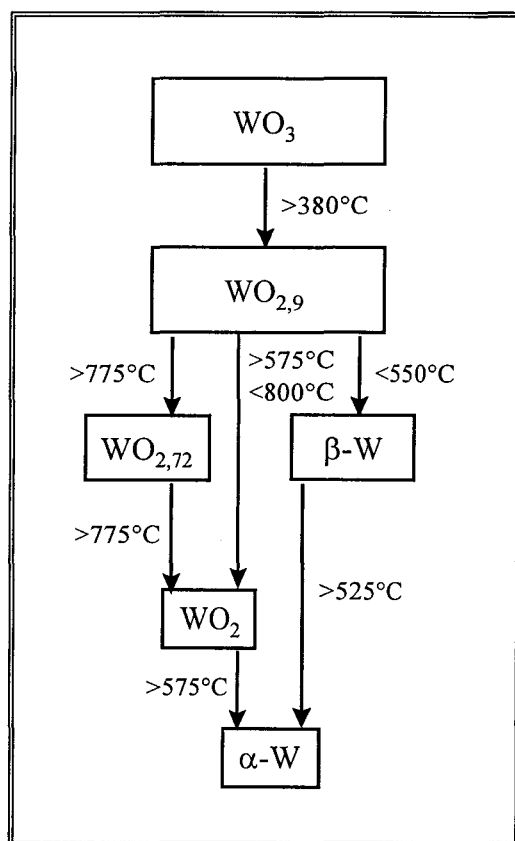
de tungstène  $W_{20}O_{58}$  (fiche n°5-386) sont également détectées, notons que  $W_{20}O_{58}$  peut être obtenu par déshydratation (perte d'une molécule d'eau) de  $H_{0,23}WO_3$ .

Le diagramme enregistré à 575°C indique que si des traces du bronze d'hydrogène persistent (raie faible en  $2\theta \approx 28,3^\circ$ ), les phases majoritaires sont les sous-oxydes  $W_{20}O_{58}$  et  $W_3O$  (ou  $\beta$ -W). A 600°C, l'unique phase détectée est  $W_3O$ . Dès 625°C, le tungstène métal ( $\alpha$ -W) apparaît et à partir de 675°C, il constitue l'unique phase présente dans la masse. Ainsi, la réduction de  $WO_3$  sous  $H_2$ , dans les conditions de l'expérience, peut être schématisée par le diagramme synoptique de la **figure III.25**.

Par comparaison avec la revue réalisée par Lassner et coll. sur la réduction de l'oxyde de tungstène [34] et plus particulièrement avec le schéma réactionnel proposé par Wilken et coll. [35] (**figure III.26**), on note la différence d'enchaînement au niveau du bronze de tungstène.



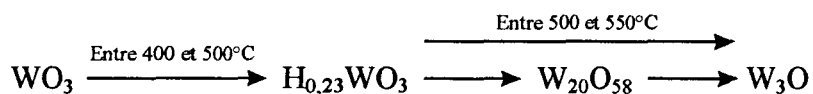
**Figure III.25 :**  
Schéma réactionnel,  
cette étude



**Figure III.26 :**  
Schéma réactionnel proposé  
par Wilken et coll. [35]

**b) Réduction dans le mélange 20%CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>**

Dans le mélange 20%CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>, la réduction de  $WO_3$  s'effectue par étapes successives selon la même séquence que sous hydrogène seul :



Le diagramme obtenu à 500°C présente, outre les raies de diffraction attribuables au  $\text{WO}_3$  restant, des raies qui coïncident avec celles de la fiche JCPDS n°20-0483 relative à un bronze d'hydrogène de formule  $\text{H}_{0,23}\text{WO}_3$ . La déshydratation de ce bronze (la perte d'une molécule d'eau) conduit à l'obtention du sous-oxyde  $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$  détecté dès 550°C. A partir de 550°C et jusqu'à 650°C, on observe la présence d'une phase dont le diagramme de diffraction correspond soit à  $\text{W}_3\text{O}$ , soit à  $\text{W}_3\text{C}$ . Par analogie avec la réduction de  $\text{WO}_3$  sous  $\text{H}_2$  pur au cours de laquelle la phase  $\text{W}_3\text{O}$  est détectée, on suppose qu'il s'agit de  $\text{W}_3\text{O}$  et non de  $\text{W}_3\text{C}$ .

Un fait remarquable est qu'à aucun moment au cours de la réduction on n'observe  $\text{WO}_2$  ni  $\text{W}$  métal. La phase la plus désoxygénée mise en évidence dans les conditions de cette étude semble donc être  $\text{W}_3\text{O}$ . Il est bien évident que ces phases pourraient se former au cours de la réduction mais sous forme de petits cristallites donc non visibles par DRX.

### III.2.2.2/ Carburation

Au cours de la carburation, on note l'apparition de  $\text{W}_2\text{C}$  puis de  $\text{WC}$ . Le diagramme retraçant la carburation en fonction de la température puis de la durée de l'isotherme (**figure III.27**) est construit de la façon suivante. Pour une température ou un temps donné, on calcule pour chaque phase présente le rapport de l'intensité de la raie la plus intense à la somme des intensités des raies les plus intenses de l'ensemble des phases présentes. Cependant, la raie la plus intense du  $\text{W}_2\text{C}$  (raie 1 0 1,  $2\theta \approx 39,57$ ) étant superposée à celle du platine (raie 1 1 1,  $2\theta \approx 39,76$ ), on prend en compte la raie d'intensité relative 14 (1 0 3,  $2\theta \approx 69,77$ ) et, en supposant que les intensités relatives des différentes raies de  $\text{W}_2\text{C}$  correspondent à celles du composé pur de la fiche JCPDS n°35-776, on estime l'intensité de la raie la plus intense.

La température apparente du début de carburation se situe entre 600 et 650°C puisque c'est à 650°C que  $\text{W}_2\text{C}$  est détecté pour la première fois. A cette température, on observe encore l'espèce oxygénée  $\text{W}_3\text{O}$ . Entre 700 et 750°C,  $\text{W}_2\text{C}$  est l'unique phase présente dans la masse. Il se transforme en  $\text{WC}$  au début de l'isotherme à 800°C puis diminue peu à peu au cours de l'isotherme au profit de  $\text{WC}$ . Cependant, après cinq heures d'isotherme, il reste toujours quelques traces de  $\text{W}_2\text{C}$ . Sur le premier diagramme enregistré à 800°C, on note, conjointement à l'apparition de  $\text{WC}$ , celle d'une phase carbone caractérisée par une raie de diffraction en  $2\theta \approx 25,6^\circ$ . L'examen des fiches JCPDS indique qu'il s'agit de carbone graphitique (C n°26-1076, C n°26-1077, C-3R n°26-1079, C n°26-1080,

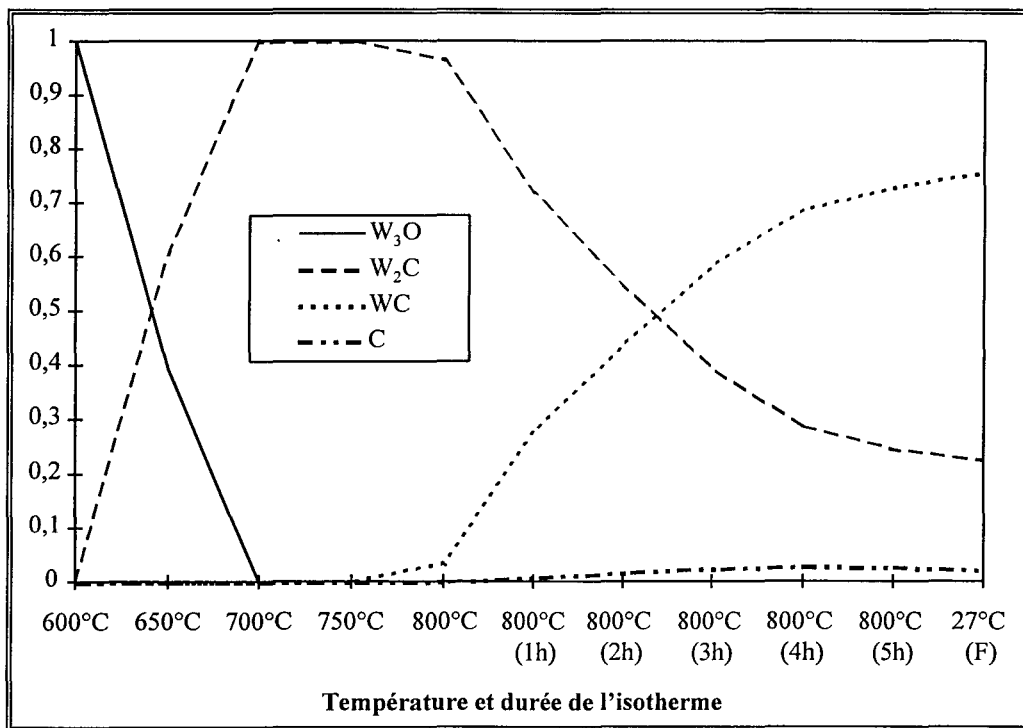


Figure III.27 :  
Evolution des différentes phases au cours de la carburation

C-2H n°41-1487) dont le degré d'hydrogénation n'a pas pu être déterminé. Cette espèce est issue du craquage du méthane et a diffusé dans la masse. Aucune indication ne permet de savoir si cette espèce est impliquée dans le processus de carburation. On peut imaginer que de telles espèces puissent exister à l'état amorphe à de plus basses températures.

Nous avons vu, lors de l'étude du séchage du  $WO_3$  par DRX, que la phase orthorhombique obtenue par chauffage de l'oxyde sous  $N_2$  se transforme en monoclinique au cours du refroidissement à température ambiante. Afin d'observer l'impact de la phase cristallographique de l'oxyde sur les températures d'apparition des différentes phases, nous avons réalisé une seconde expérience suivie par DRX. Après les deux heures d'isotherme à  $550^\circ C$ , l'azote est remplacé par le mélange  $20\%CH_4/H_2$  et on procède à la montée en température ( $1^\circ C/min$ ) jusqu'à  $800^\circ C$ , température que l'on maintient pendant cinq heures. Le **tableau III.16** regroupe l'évolution des différentes phases en fonction de la température puis de la durée de l'isotherme. On note peu de différences significatives, la montée en température de  $550^\circ C$  à  $600^\circ C$  sous mélange carburant permet l'obtention de la phase  $W_3O$ , la carburation s'effectue alors selon la même séquence que précédemment, les températures étant sensiblement similaires. Notons cependant que, contrairement à l'expérience précédente, on ne détecte pas de carbone graphitique. Pourtant, il est vraisemblable que du carbone libre se dépose en surface du solide, ainsi, soit le seuil de détection n'est pas atteint, soit le carbone existe sous une forme amorphe.

Confrontons maintenant les résultats obtenus dans la première expérience (avec retour à température ambiante après le séchage sous azote) avec ceux de la manipulation réalisée en réacteur à lit fixe et à flux continu. Rappelons que, même si nous avons tenté de restituer une montée en température aussi proche que possible, une programmation linéaire ne peut être obtenue par DRX puisque le système se bloque en isotherme pendant environ dix minutes lors de l'acquisition d'un diagramme. Si ces deux expériences sont réalisées avec la même pression totale en réactif (1 atm), elle diffèrent d'une part par les masses d'échantillons et les débits gazeux utilisés et d'autre part par le mode d'interaction entre le gaz et le solide. En effet, dans le réacteur, les gaz traversent le lit du solide tandis qu'ils viennent "lécher" la surface de ce dernier sur le support en platine. Enfin, si l'on ajoute à tout cela le fait que, en raison du système de chauffage (thermocouple placé sous la lame en son centre) et du refroidissement de la chambre d'analyse par une recirculation d'eau, la température de la lame de platine n'est pas homogène (gradients de température verticaux et transversaux), on comprendra qu'une comparaison précise des températures n'est pas facile.

Cependant, si l'on reprend les résultats de Leclercq et coll. [3], on s'aperçoit qu'ils supposaient que la température de début de carburation se situait vers 600°C, qu'à 770°C, tout le tungstène métal avait été transformé en  $W_2C$  et que la transformation de celui-ci en WC était presque terminée ( $C/W=0,85$ ). L'analyse DRX confirme le début de carburation entre 600 et 650°C. Le taux de présence maximal de la phase  $W_2C$  est détecté à 750°C et entre 750 et 800°C, WC commence à se former. On note par ailleurs également le développement d'une phase carbone libre conjointement à celui de WC. Ainsi, il semblerait que la transformation  $W_2C \rightarrow WC$  intervienne à de plus hautes températures dans le cas de l'expérience DRX. On remarque également une différence essentielle qui est la présence de traces de  $W_2C$  après cinq heures d'isotherme à 800°C au cours de l'expérience suivie par DRX contrairement à la synthèse réalisée en réacteur. Ces phénomènes sont imputables soit à l'inhomogénéité de température de la lame de platine : à certains endroits, la température est peut-être insuffisante pour permettre une carburation totale, soit à un problème diffusionnel dû à la configuration de l'expérience.

A cette exception près, l'étude par diffraction des rayons X confirme les hypothèses établies d'après le suivi chromatographique, confirmant que celui-ci constitue une bonne méthode pour le suivi des réactions de réduction et carburation.

### **III.3/ Les post-traitements : élimination du carbone libre et passivation**

Après les cinq heures d'isotherme à 800°C sous le mélange 20% $CH_4$  dans  $H_2$ , le solide obtenu



présente une stoechiométrie  $WC_x$  avec  $x > 1$ . On met ainsi en évidence la présence de carbone en excès qui, comme nous allons le montrer par spectroscopie de photoélectrons induits par les rayons X, se trouve en surface du carbure de tungstène. Il va donc falloir éliminer ce carbone "libre" avant tout test catalytique ou électrocatalytique. Dans cet objectif, on coupe l'alimentation en méthane et on maintient la température à 800°C pendant cinq heures, durée pendant laquelle l'échantillon est soumis à un flux d'hydrogène de 8 L/h. Après refroidissement jusqu'à température ambiante sous hydrogène, le catalyseur est balayé par un flux d'azote destiné à éliminer l'hydrogène résiduel. On procède enfin à la passivation, traitement qui consiste à soumettre l'échantillon à un flux de 2% d'oxygène dilué dans l'azote à température ambiante pendant cinq heures afin de réaliser une oxydation douce et superficielle du carbure de tungstène avant de le remettre à l'air.

Les traitements de nettoyage et de passivation ont été suivis par chromatographie en phase gaz, malheureusement, les conditions utilisées n'étant pas optimisées (durée entre deux injections trop grande au cours du nettoyage, pics chromatographiques de l'azote et de l'oxygène se superposant au cours de la passivation), l'exploitation n'a pas été possible. Nous reviendrons sur ces deux étapes cruciales dans le chapitre V traitant des post-traitements.

#### IV/ CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES

##### IV.1/ Analyse élémentaire

Après nettoyage, passivation et remise à l'air, PKB3 a pour stoechiométrie  $WC_{0,96}O_{0,15}$ .

##### IV.2/ Diffraction des rayons X

Le diagramme obtenu (**figure III.28**) est analogue à celui de WC qui cristallise dans le système hexagonal. La taille des cristallites déterminée par l'équation de Scherrer sur les raies 1 0 0 ( $2\theta \approx 35,7^\circ$ ) et 1 0 1 ( $2\theta \approx 48,3^\circ$ ) est de l'ordre de 9 à 10 nm (**tableau III.17**).

Raie	Position $2\theta$ (°)	Largeur à mi-hauteur $2\theta$ (°)	Taille des cristallites nm
1 0 0	35,71	0,728	9,2
1 0 1	48,29	0,647	9,9

**Tableau III.17 :**  
Tailles des cristallites de PKB3

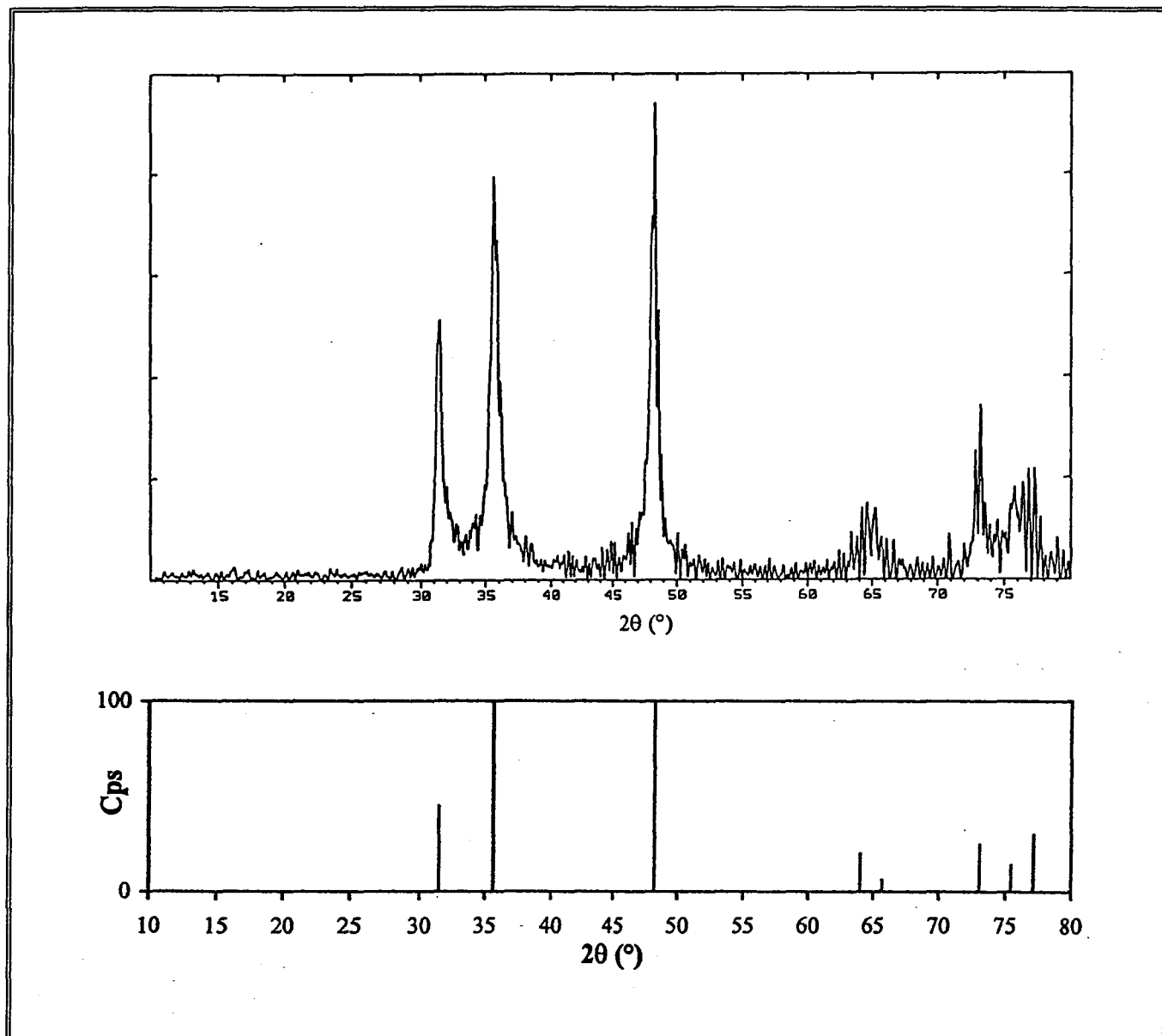


Figure III.28 :

a : Diagramme de diffraction des rayons X de PKB3

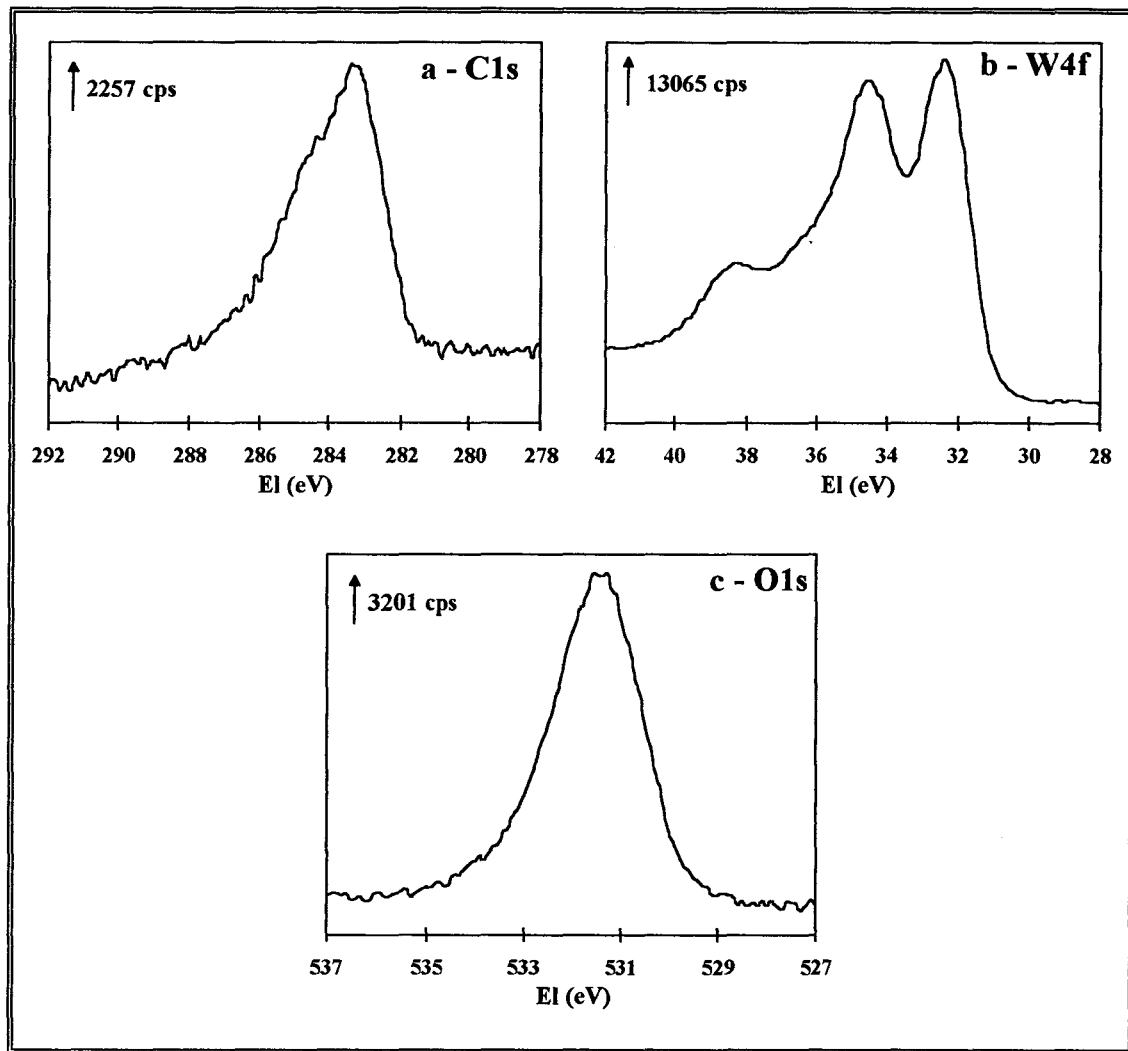
b : Fiche JCPDS n°25-1047 - WC hexagonal

### IV.3/ Spectroscopie de photoélectrons induits par les rayons X

La **figure III.29** regroupe les spectres correspondant aux niveaux 1s du carbone, 1s de l'oxygène et 4f du tungstène de l'échantillon PKB3. L'exploitation d'un spectre SPX consiste à identifier les différents éléments, leurs états et leurs concentrations à la surface d'un catalyseur.

#### IV.3.1/ Energie de liaison

Dans le cas des carbures de tungstène, il est assez difficile d'obtenir une référence pour calibrer les différentes espèces du point de vue de l'énergie de liaison. Nous avons choisi la méthodologie



**Figure III.29 :**  
Spectres SPX des niveaux C1s, W4f et O1s de PKB3

adoptée au laboratoire qui consiste à se référer au carbone dit polymérique à 285 eV [28]. Par ailleurs, la forte réoxydabilité des carbures de tungstène, résultant en une contribution importante de l'espèce  $W^{6+}$ , nous a conduits à prendre comme référence secondaire le photopic  $(W4f_{5/2})W^{6+}$  dont l'énergie de liaison a été prise à 38,2 eV [18]. On trouvera donc pour PKB3 et, par la suite, pour les différents composés étudiés, les énergies de liaison des différentes composantes déterminées à partir de ces deux références.

Le spectre W4f se présente sous la forme d'un doublet perturbé par la présence d'au moins une autre composante sur la gauche du spectre laissant supposer un mélange de phases. Le spectre relatif au niveau 1s du carbone est large (largeur à mi-hauteur  $\Gamma = 2,9$  eV) et non symétrique, ce qui dénote la participation de plusieurs composantes. Il en va de même pour le photopic du niveau 1s de l'oxygène ( $\Gamma = 2,2$  eV).

Les décompositions des spectres sont réalisées à l'aide de deux logiciels, le premier est le logiciel Peak Fit (AISN), l'autre a été créé au laboratoire. Elles s'effectuent sur un spectre lissé (méthode des moindres carrés) auquel on a soustrait sa ligne de base.

Pour le spectre du tungstène, la méthodologie utilisée est la suivante. Nous avons considéré que les trois photopics situés dans cette zone d'énergie et correspondant à une même espèce,  $W5p_{3/2}$ ,  $W4f_{5/2}$  et  $W4f_{7/2}$ , possédaient des caractéristiques similaires à celles déterminées pour  $WO_3$  (espèce  $W^{6+}$ , **tableau III.18**).

$W_{n,l,j}$	$\Gamma$ (eV)	$\Delta E_{W4f_{7/2}-W_{nlj}}$ (eV)	$I_{W_{n,l,j}} / I_{W4f_{7/2}}$
$W5p_{3/2}$	2,8	5,8	0,15
$W4f_{5/2}$	1,7	2,1	0,79
$W4f_{7/2}$	1,7	-	-

**Tableau III.18 :**  
Données relatives aux photopics  $W5p_{3/2}$ ,  $W4f_{5/2}$  et  $W4f_{7/2}$

On suppose que le pic situé à l'extrême droite du spectre expérimental correspond au photopic  $W4f_{7/2}$  de l'espèce réduite et que celui-ci n'est pas perturbé. Ceci nous permet d'obtenir sa position et son intensité. Nous en déduisons celles des photopics  $W4f_{5/2}$  et  $W5p_{3/2}$  (**figure III.30**). La soustraction de cette composante au spectre total laisse apparaître un spectre différence composé d'un doublet correspondant à une première espèce oxyde perturbé sur sa droite par la présence d'une deuxième espèce oxyde (**figure III.31**). Pour la décomposition du spectre différence, on suppose que le pic situé sur la gauche correspond au photopic  $W4f_{5/2}$  de la première espèce oxyde et qu'il n'est pas perturbé, on procède ensuite de la même façon que précédemment (**figures III.32 et III.33**). En résumé, le spectre du tungstène est la somme de trois composantes (**figure III.34a**) : la première, caractérisée par le doublet  $W4f_{5/2-7/2}$ , aux énergies de liaison de  $32,4 \pm 0,1$  eV (selon que la référence est  $(W4f_{5/2})_{W^{6+}}$  à 38,2 eV ou C1s à 285 eV, voir **tableau III.19**) pour le photopic  $W4f_{7/2}$  et  $34,6 \text{ eV} \pm 0,1$  pour  $W4f_{5/2}$ , indique la présence d'une phase carbure de tungstène (voir **tableau III.10**, page 132), les deux autres, situées sur la partie gauche du spectre, correspondent aux phases oxydes  $W^{6+}$  et  $W^{4+}$  pointées respectivement à  $36,2 \pm 0,1$  eV et  $34 \pm 0,1$  eV ( $W4f_{7/2}$ ).

La décomposition du spectre relatif au niveau 1s du carbone est réalisée en prenant comme largeur à mi-hauteur une valeur de 1,7 eV [27]. Le signal C1s montre la participation de quatre composantes (**figure III.34b**). La première (C1), d'énergie de liaison égale à  $283,3 \pm 0,1$  eV est spécifique d'un carbone de type carbure de métaux de transition (**tableau III.12**, page 134). Le

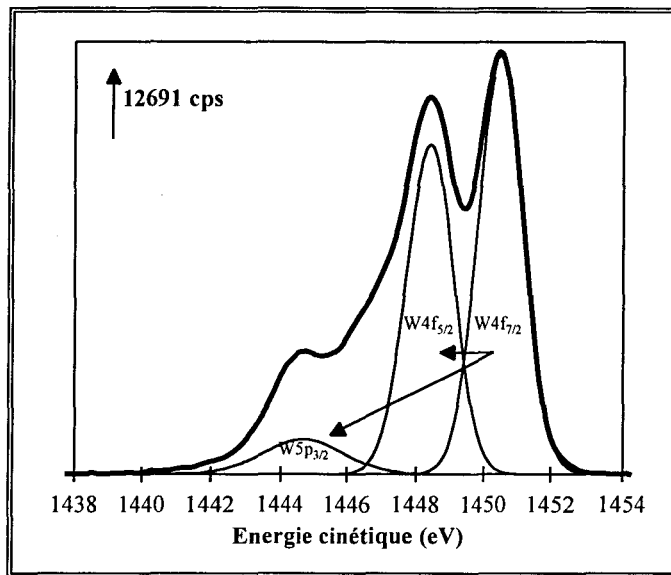


Figure III.30 :  
1<sup>ère</sup> étape de la décomposition d'un spectre W4f - Spectre expérimental  
Détermination des positions et intensités des photopics 4f<sub>7/2</sub>, 4f<sub>5/2</sub> et 5p<sub>3/2</sub> de l'espèce réduite

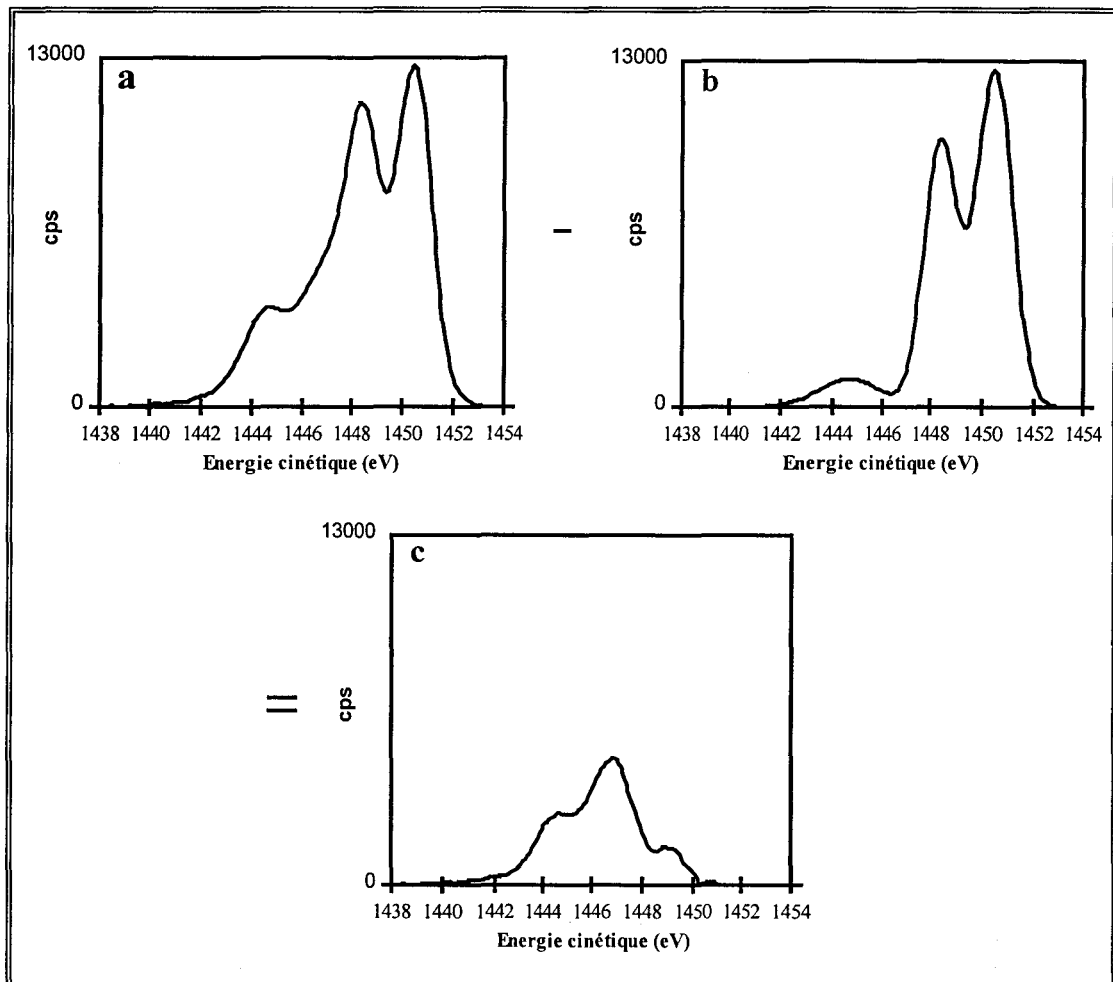


Figure III.31 :  
2<sup>ème</sup> étape de la décomposition d'un spectre W4f  
Obtention du spectre différence entre le spectre expérimental et la composante de l'espèce réduite  
a - spectre expérimental    b - composante simulée de l'espèce réduite    c - spectre différence

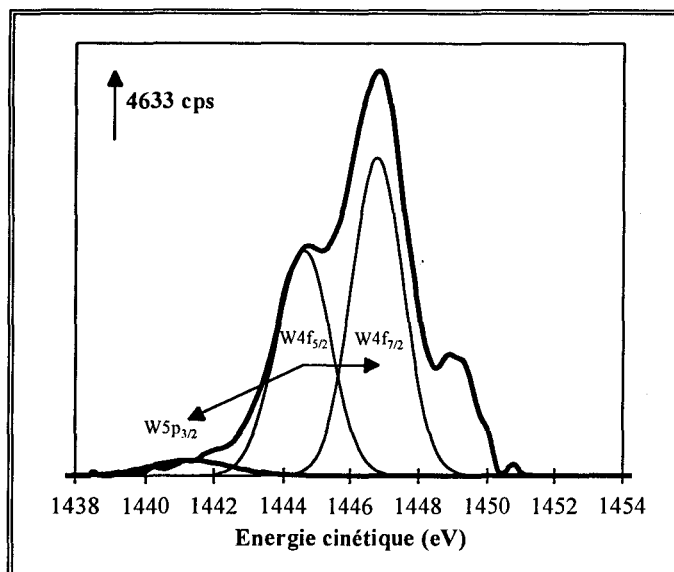


Figure III.32 :

3<sup>ème</sup> étape de la décomposition d'un spectre W4f - Spectre différence  
Détermination des positions et intensités des photopics  $4f_{7/2}$ ,  $4f_{5/2}$  et  $5p_{3/2}$  de l'espèce oxydée majoritaire

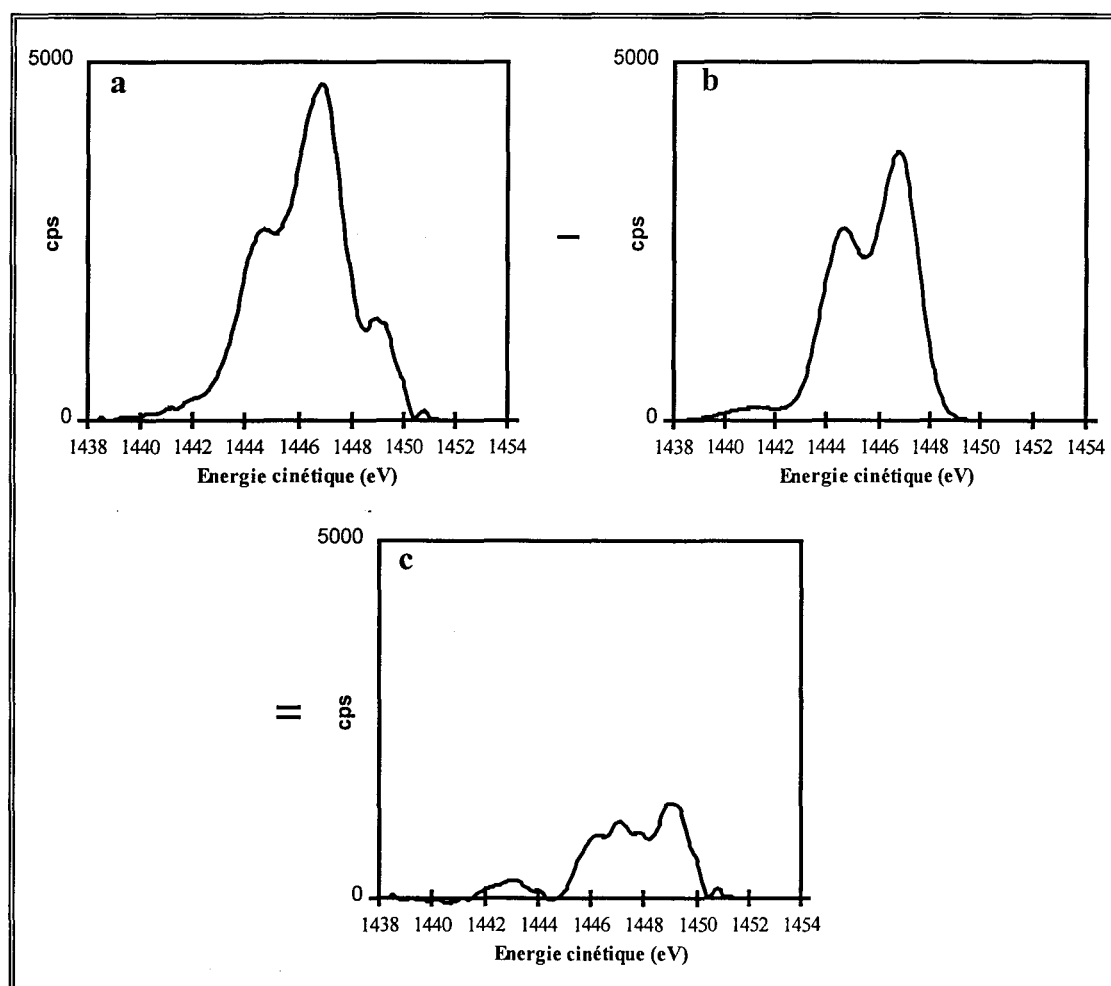


Figure III.33 :

4<sup>ème</sup> étape de la décomposition d'un spectre W4f  
Obtention de la deuxième composante oxyde : spectre différence - 1<sup>ère</sup> composante oxyde simulée  
a - spectre différence    b - composante simulée de la 1<sup>ère</sup> espèce oxyde    c - 2<sup>ème</sup> composante oxyde

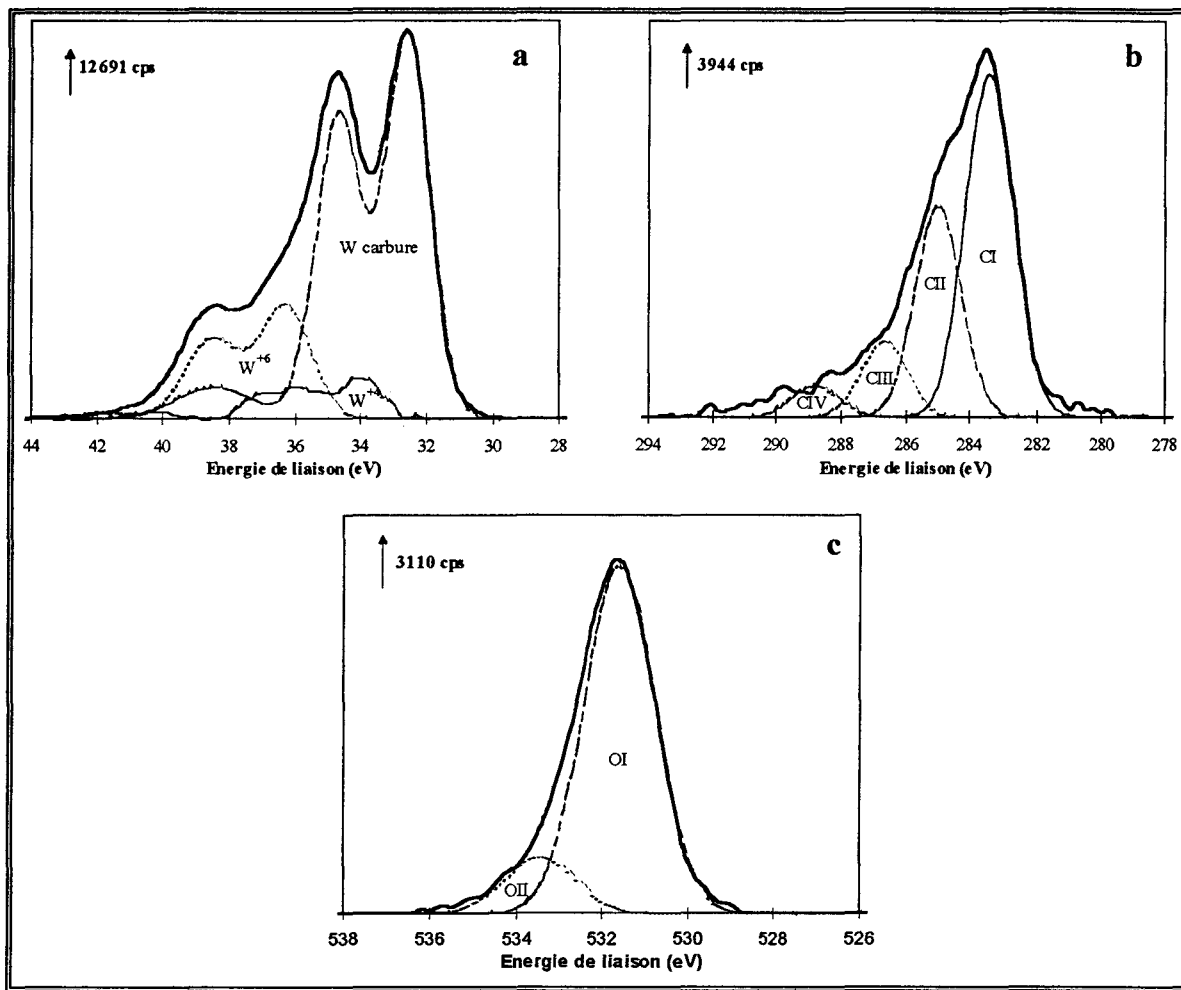


Figure III.34 :  
Décomposition des spectres W4f (a), C1s (b) et O1s (c)

Composante	Référence énergétique : (C1s) <sub>C<sub>1</sub></sub> à 285 eV	Référence énergétique : (W4f <sub>5/2</sub> )W <sup>6+</sup> à 38,2 eV
(W4f <sub>7/2</sub> )carbure	32,5	32,3
(W4f <sub>7/2</sub> )W <sup>6+</sup>	36,3	36,1
(W4f <sub>7/2</sub> )W <sup>4+</sup>	34,1	33,9
C <sub>C</sub>	283,4	283,2
C <sub>I</sub>	285	284,8
C <sub>x1</sub>	287	286,8
C <sub>x2</sub>	288,7	288,5
O <sub>W</sub>	531,6	531,4
O <sub>C</sub>	533,6	533,4

C<sub>C</sub> : carbone de type carbure    C<sub>I</sub> : carbone libre    C<sub>x</sub> : carbone lié à l'oxygène  
 O<sub>W</sub> : oxygène lié au tungstène    O<sub>C</sub> : oxygène lié au carbone

Tableau III.19 :  
Energie de liaison des différentes composantes

photopic pointé à  $284,9 \pm 0,1$  eV (CII) correspond au carbone polymérique ou carbone libre et est le résultat, d'une part, de la contamination due aux huiles de pompe dans le spectrophotomètre et, d'autre part, à un carbone de type graphitique ou de dépôts hydrocarbonés qui se fixent à la surface de l'échantillon au cours de la carburation par décomposition de l'agent carburant ( $\text{CH}_4$  ou de  $\text{CO}$ ) et qui ne sont pas retirés par le traitement sous  $\text{H}_2$ . Les troisième et quatrième (CIII et CIV) composantes (CIII et CIV) sont situées vers les énergies de liaison plus importantes ( $\geq 286$  eV), ce qui correspond, d'après la littérature à des atomes de carbone liés à des atomes d'oxygène par une simple liaison dans les poly- éther-éther-cétones ou par une double liaison. Ce type de carbone peut donc être attribué aux atomes de carbone en surface liés à l'oxygène introduit lors de la passivation.

Ceci semble d'ailleurs confirmé par la forme du signal de l'oxygène. En effet, ce dernier est constitué de deux composantes (**figure III.34c**) : la première (OI), pointée vers  $531,5 \pm 0,1$  eV correspond aux oxydes de métaux de transition, l'autre (OII), centrée à environ  $533,5 \pm 0,1$  eV peut être attribuée à l'oxygène de l'eau, à des groupes hydroxyles ou encore à de l'oxygène lié au carbone (voir **tableau III.11**, page 134).

#### IV.3.2/ Composition de surface

L'analyse SPX permet de déterminer la composition d'une couche d'environ 50 à 100 Å d'épaisseur à partir des intensités des pics des différents éléments. On a vu précédemment que le rapport atomique de deux éléments se calcule à partir de la relation (III.46) :

$$\frac{n_x}{n_y} = \frac{I_x}{I_y} \cdot \frac{\sigma_y}{\sigma_x} \cdot \left( \frac{E_{c_y}}{E_{c_x}} \right)^{1,77} \quad (\text{III.46}).$$

Les valeurs des rapports atomiques C/W et O/W déterminés par SPX et concernant **la surface** de l'échantillon sont respectivement 1,8 et 1, ceux obtenus par analyse élémentaire et qui caractérisent **la masse** sont 0,96 et 0,15. On peut observer que le rapport surfacique C/W est nettement supérieur au rapport obtenu par analyse chimique ; ceci montre que la majeure partie du carbone libre est localisée à la surface du solide. On constate qu'il en est de même pour les rapports O/W, ce qui semble logique puisque la passivation réalisée en fin de synthèse concerne essentiellement les couches superficielles.

Le rapport carbone de type carbure sur tungstène de type carbure est proche à 1, on a donc une stoechiométrie WC en surface ; le pourcentage de phase tungstène oxyde par rapport au tungstène total est de 28% (20% de  $\text{W}^{6+}$ ).



#### IV.4/ Aire spécifique et aire active

L'aire spécifique du PKB3 est de 8 m<sup>2</sup>/g. Des travaux réalisés antérieurement au laboratoire nous indiquent l'obtention d'une surface pouvant varier de 8 à 12 m<sup>2</sup>/g pour les carbures de tungstène préparés de façon similaire à PKB3.

L'aire active est déterminée par chimisorption de CO à température ambiante sur le catalyseur préalablement activé :

- traitement du catalyseur (283 mg) sous H<sub>2</sub> (D<sub>H<sub>2</sub></sub> ≈ 10 mL/min) à 800°C pendant une heure,
- dégazage à 500°C pendant 4 heures (2,5.10<sup>-5</sup> Torr),
- refroidissement jusqu'à la température ambiante.

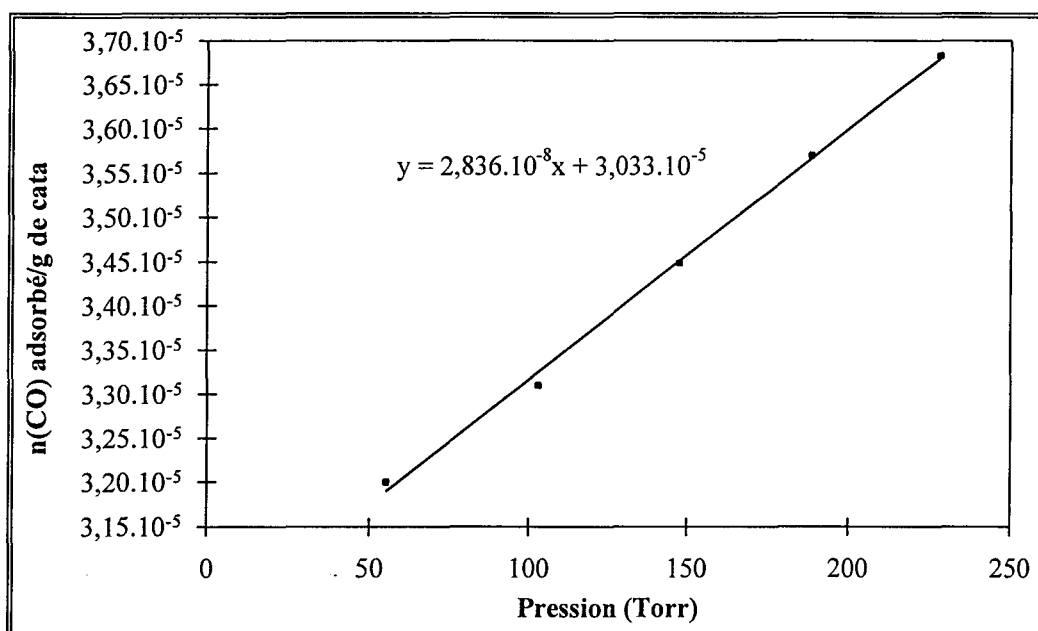


Figure III.35 : Isotherme d'adsorption de CO sur PKB3

L'isotherme d'adsorption de CO obtenue est linéaire (figure III.35) ; dans la gamme de pression utilisée, on admet que l'extrapolation à pression nulle représente la quantité de CO chimisorbée à saturation. La surface active est calculée en admettant qu'en moyenne une molécule de CO s'adsorbe sur un atome de surface et que la densité atomique superficielle en tungstène est de l'ordre de 10<sup>19</sup> atomes/m<sup>2</sup> :

$$\text{Aire active} = \frac{n_{\text{CO}} N}{10^{19}} \quad (\text{III.47})$$

avec  $n_{\text{CO}}$  : nombre de moles de CO adsorbé par gramme de catalyseur,

$N$  : nombre d'Avogadro

Ainsi, la quantité de CO adsorbé à saturation est de 30  $\mu\text{mol}$  par gramme d'échantillon et l'aire active de PKB3 est donc de 1,8  $\text{m}^2/\text{g}$ . Cette dernière est donc nettement inférieure à l'aire spécifique. Cette différence peut s'expliquer soit par le fait que certains sites métalliques ne soient pas capables d'adsorber CO, ou encore que la stoechiométrie moyenne d'adsorption de CO sur les carbures de tungstène ne soit pas de 1 molécule de CO par atome de métal de surface.

## V/ CONCLUSION

Au cours de ce deuxième chapitre, la synthèse du carbure de tungstène de référence a été étudiée d'une part par suivi chromatographique, d'autre part par diffraction des rayons X. Ses caractéristiques physicochimiques ont été déterminées. La suite de cette partie traitant des carbures de tungstène massiques est consacrée à l'influence de divers paramètres d'une part sur la synthèse des catalyseurs mais surtout sur l'état de surface obtenu.

## CHAPITRE III

### INFLUENCE DE LA NATURE DU PRECURSEUR

#### I/ PRECURSEURS OXYDES

Palanker et coll. [36] sont parvenus à optimiser la préparation de précurseurs oxydes de tungstène hydratés avec une aire spécifique de  $80 \text{ m}^2/\text{g}$ , la réduction sous hydrogène à  $550^\circ\text{C}$  et la carburation par le monoxyde de carbone conduisant à des carbures de tungstène avec une aire spécifique de l'ordre de  $30 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Aussi, notre stratégie étant de synthétiser un précurseur oxyde à forte aire spécifique et d'essayer de préserver sa surface lors des différents traitements, nous sommes nous tournés vers la synthèse d'oxydes de tungstène hydratés.

#### I.1/ Précurseurs utilisés - Synthèses et caractérisations physico-chimiques

##### I.1.1/ Oxydes de tungstène hydratés obtenus par précipitation en milieu acide

Les oxydes obtenus par précipitation en milieu acide seront appelés oxydes de type A. Différentes voies d'accès à ces oxydes sont indiquées dans la littérature [36-39]. Elles consistent à traiter des tungstates (tungstates d'ammonium ou de sodium, métatungstate d'ammonium) en milieu acide.

Le pH du mélange des solutions détermine la forme de l'oxyde hydraté obtenu par précipitation, forme jaune ( $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) ou forme blanche ( $\text{WO}_3 \cdot 1/3 \text{H}_2\text{O}$ ).

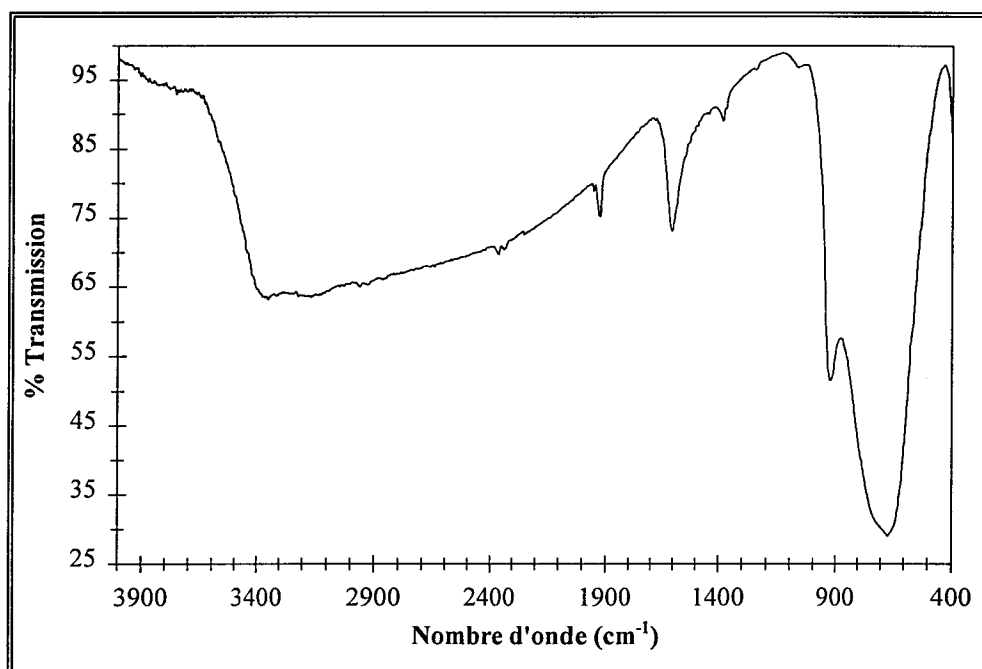
##### *I.1.1.1/ Synthèse*

32 mL d'acide chlorhydrique concentré ( $12 \text{ mol.L}^{-1}$ ) sont ajoutés par fraction de 4 mL en une heure à une suspension de 20 g de métatungstate d'ammonium (M.A., Fluka purum, >97%) dans 90 mL d'eau distillée ([M.A.] = 0,075 M - pH = 0,9). La solution formée jaunit au fur et à mesure des ajouts. On laisse la réaction évoluer durant un temps  $t_1$  sous agitation constante. Un précipité jaune est obtenu en faible quantité. La solution est laissée à l'étuve à  $60^\circ\text{C}$  ( $t_2$ ), l'eau s'évapore progressivement et on obtient un abondant précipité. Après refroidissement à température ambiante, le précipité est séparé des eaux-mères par centrifugation. Il est ensuite lavé à trois reprises dans 100 mL d'eau distillée. Enfin, l'eau résiduelle est éliminée à l'évaporateur rotatif et la poudre obtenue est laissée à l'étuve ( $110^\circ\text{C}$ ) pendant une nuit.

Les précurseurs oxydes de tungstène hydratés de type A ont été nommés An, n représentant le numéro de la préparation et variant de 1 à 11. Nous reviendrons dans le paragraphe concernant les caractéristiques physico-chimiques de ces solides sur les raisons qui ont motivé la répétition des préparations et les modifications apportées (temps  $t_1$  et  $t_2$ ).

### *I.1.1.2/ Caractéristiques physico-chimiques*

#### a) Spectroscopie infra-rouge



**Figure III.36 :**  
Spectre infra-rouge de A1

Le spectre infra-rouge du composé A1 (pastille de KBr) a été enregistré sur un spectromètre Nicolet-Folder 510 TF (**figure III.36**). Entre 3000 et 3600  $\text{cm}^{-1}$  apparaissent les vibrations de valence des liaisons O-H et vers 1620  $\text{cm}^{-1}$ , les bandes de déformation angulaire de la molécule d'eau. A plus basse fréquence, entre 500 et 1000  $\text{cm}^{-1}$ , se situent les bandes de valence des liaisons W-O. On note la présence de deux bandes de vibration W-O, l'une fine à 924  $\text{cm}^{-1}$ , l'autre large à 668  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristiques de la structure  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Celle-ci présente en effet un seul type d'octaèdre  $\text{WO}_6$  comprenant une liaison terminale courte engagée dans une liaison hydrogène (W-O<sub>t</sub> - bande fine) et quatre liaisons de pont (W-O<sub>p</sub> - bande large).

#### b) Aire spécifique

Avant d'aborder le paragraphe concernant les aires spécifiques des oxydes de tungstène hydratés de type A, il est important de préciser certaines données relatives à leur synthèse et en

particulier les temps  $t_1$  et  $t_2$  définis au paragraphe précédent comme étant respectivement le temps durant lequel nous avons laissé la réaction se produire et la durée pendant laquelle la solution a été placée à l'étuve après réaction afin de permettre l'obtention d'un abondant précipité (**tableau III.20**). Dans ce tableau figurent aussi les aires spécifiques, obtenues par la méthode BET, des différents oxydes préparés.

	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11
$t_1$ (h)	60	60	70	64	66	90	47	47	114	44	44
$t_2$ (h)	24	10	45	88	96	25	25	25	28	46	46
$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)	37	9	36	18	11	14	10	10	11	20	24

**Tableau III.20 :**  
Données relatives aux différentes préparations

L'aire spécifique de A1 est 37 m<sup>2</sup>/g. Pour vérifier la reproductibilité de la préparation, nous avons préparé un autre oxyde hydraté A2. Son aire BET n'est que de 9 m<sup>2</sup>/g. Ces deux échantillons ne diffèrent que par la durée du séjour à l'étuve après réaction ( $t_2(A1) > t_2(A2)$ ), nous avons essayé de jouer sur cette durée pour améliorer l'aire spécifique de l'oxyde de tungstène hydraté. Ainsi, trois échantillons, A3, A4 et A5 ont été préparés en gardant un temps de réaction  $t_1$  du même ordre de grandeur mais en augmentant le temps d'étuvage  $t_2$  (respectivement 45, 88 et 96 heures). Si on retrouve une aire proche de celle de A1 pour A3 (36 m<sup>2</sup>/g), on note que le fait de prolonger l'étuvage fait chuter l'aire BET (**figure III.37**). Ainsi, pour un temps de réaction de l'ordre de 60 à 70 heures, des temps d'étuvage compris entre 24 et 45 heures semblent être optimaux.

Les préparations A6 à A11 visaient à observer l'effet de la durée de la réaction à temps d'étuvage constant. Si l'on compare les aires BET des échantillons A6 à A9 dont les temps d'étuvage sont de l'ordre de 25 heures avec A1, on note qu'un temps de réaction de 60 heures semble être optimal (**figure III.38**). La comparaison des aires BET des oxydes A10 et A11 ( $t_1 = 44$  heures et  $t_2 = 46$  heures) montre la reproductibilité correcte des expériences.

### c) Analyse élémentaire et diffraction des rayons X

Les oxydes hydratés A1 à A4 ont été soumis à l'analyse élémentaire et à l'analyse par diffraction des rayons X. Les résultats sont rassemblés dans le **tableau III.21**. Si l'analyse élémentaire confirme une stoechiométrie proche de WO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O pour les solides A2 à A4, A1 semble contenir un excès d'eau menant à une stoechiométrie proche de WO<sub>3</sub>, 1,3 H<sub>2</sub>O. A1 étant le plus ancien des oxydes hydratés de type A, on peut penser à une réhydratation du matériau au cours du stockage. On note

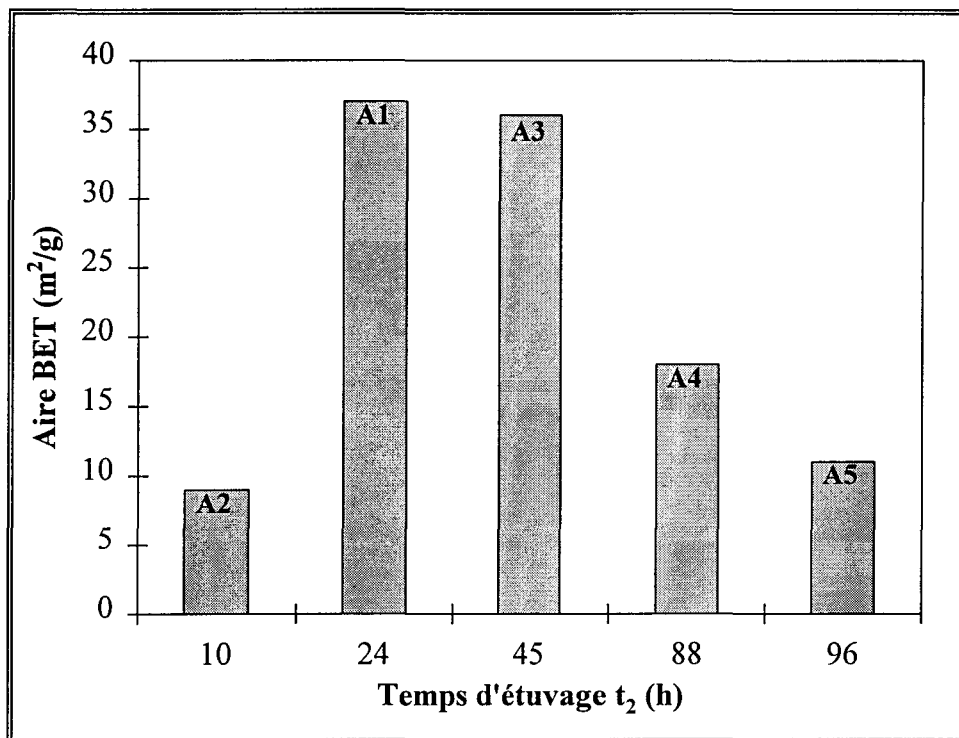


Figure III.37 :

Evolution de l'aire spécifique des oxydes de tungstène hydratés de type A selon le temps d'étuvage (durée de la réaction 54 à 70 heures)

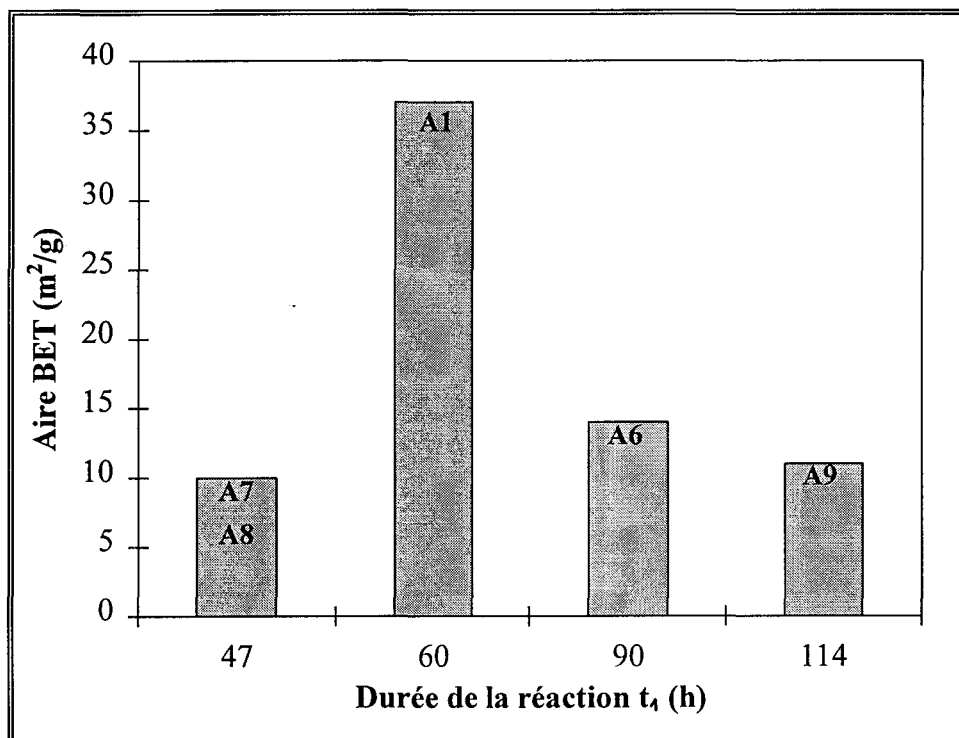


Figure III.38 :

Evolution de l'aire spécifique des oxydes de tungstène hydratés de type A en fonction de la durée de la réaction (temps d'étuvage de l'ordre de 25 heures)

également la présence de chlore résiduel (de l'ordre de 0,2%) qui n'a pas été éliminé par les lavages successifs à l'eau distillée. L'analyse par diffraction des rayons X confirme la présence de la phase cristalline WO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O orthorhombique (voir **figure III.39**, page 1 de l'annexe I). La taille des cristallites, déterminée par l'équation de Scherrer sur la raie 0 2 0 en  $2\theta \approx 16,5^\circ$  varie d'un échantillon à l'autre (**tableau III.22**), on remarque par ailleurs que, plus la taille des cristallites est grande, plus l'aire spécifique est petite.

Précurseurs Type A	AE							DRX	Aire BET m <sup>2</sup> /g
	%W	%O	%H	%N	%Cl	O/W	H/W		
Théorie	73,58	25,61	0,8	-	-	4	2		-
A1	72,17	27,46	0,96			4,37	2,44	WO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	37
A2	73,36	22,73	0,82	<0,20	0,20	3,56	2,05	WO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	9
A3	73,55	25,11	0,79	<0,20	0,20	3,98	1,98	WO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	36
A4	72,61	22,82	0,82	<0,20	0,26	3,61	2,08	WO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	18

**Tableau III.21 :**

Caractéristiques physico-chimiques des précurseurs de type A

Théorie : valeurs relatives à WO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O

Lignes grisées : précurseurs utilisés pour les synthèses de carbures de tungstène

	Largeur à mi-hauteur (°) raie en $2\theta \approx 16,5^\circ$ (0 2 0)	Taille des cristallites (nm)	Aire spécifique m <sup>2</sup> /g	$\bar{d}$ (nm)
A1	0,222	22	37	23
A2	0,203	30	9	93
A3	0,298	21	36	23
A4	0,217	27	18	47

**Tableau III.22 :**

Taille des cristallites des oxydes hydratés de type A (A1 à A4)

Le calcul de la taille des particules d'oxyde de tungstène d'après la formule  $\bar{d} \text{ (nm)} = \frac{6 \cdot 10^3}{\rho S}$

où  $\rho$  est la masse volumique et S l'aire spécifique, en admettant des particules sphériques conduit aux résultats de la dernière colonne du **tableau III.22**. On voit que pour les deux solides ayant la plus grande aire spécifique, les tailles des particules et des cristallites sont semblables. Par contre ces deux valeurs sont très différentes pour les deux oxydes d'aire plus faible. Il est possible, dans ce cas, que, soit la largeur à mi-hauteur des raies de DRX a été surévaluée, soit les particules d'oxyde sont formées de plusieurs cristallites.

<sup>1</sup> Désormais, les figures relatives à l'analyse par diffraction des rayons X, à l'analyse par spectroscopie de photoélectrons induits par les rayons X, aux isothermes d'adsorption et au suivi chromatographique sont rassemblées en annexe.

### I.1.2/ Oxydes de tungstène hydraté obtenus par échange sur résine

La seconde voie de synthèse que nous avons étudiée a mené à l'obtention d'oxydes que nous appellerons oxydes de type B.

#### *I.1.2.1/ Synthèse*

Les solutions d'acide tungstique sont obtenues par passage d'une solution de tungstate de sodium ( $\text{Na}_2\text{WO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ ) sur une résine échangeuse d'ions  $\text{H}^+$  suivant le mode opératoire donné par Chemseddine [40]. Ce sel est bien soluble dans l'eau froide, une concentration de 1,5M peut être atteinte. La résine que nous avons utilisée est la DOWEX 50 WX2 100-200 mesh. C'est un échangeur de cations à base de polystyrène comportant des groupes sulfoniques  $-\text{SO}_3\text{H}$  [41].

La résine est conditionnée, avant utilisation, par lavages successifs avec une solution 2M de soude, de l'eau, puis une solution d'acide chlorhydrique 2N. L'excès d'acide est éliminé par lavage à l'eau distillée.

Chemseddine ayant montré que l'évolution des solutions d'acide tungstique obtenues en sortie de colonne dépend de la concentration initiale en sel de tungstène [40], nous avons réalisé des préparations à partir de solutions de tungstate de sodium 1M et deux préparations en partant de solutions 0,5M. Nous obtenons, en sortie de colonne, des solutions jaune pâle (0,5M) ou jaune foncé (1M) qui gélifient d'autant plus vite que la concentration est élevée.

Les gels obtenus dans les préparations n°1, 2 et 4 (solution de départ 1M) ont été lyophilisés. Au cours des préparations n°3 (1M) et n°5 et 6 (0,5M), les gels ont été divisés en 2 ou 3 parties, lesquelles ont été soit lyophilisées (température de l'azote liquide), séchées sous vide ou étuvées. La **figure III.40** donne une explication de la nomenclature utilisée pour ce type d'oxydes hydratés.

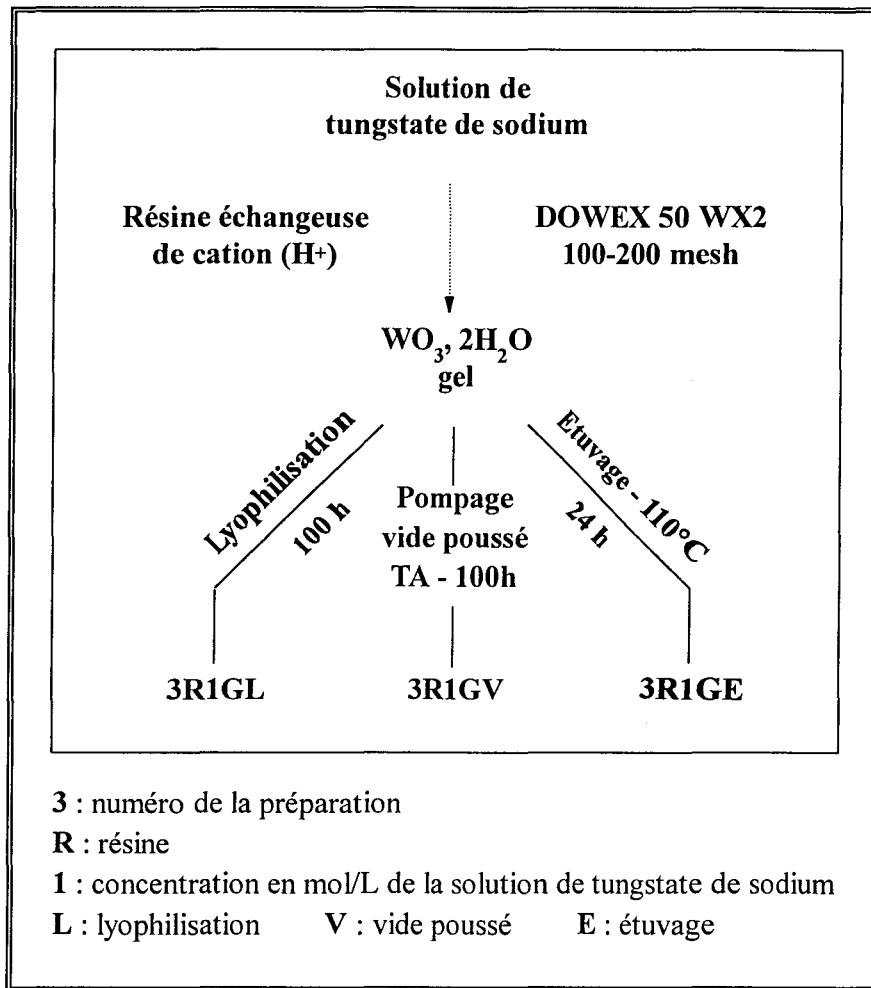
#### *I.1.2.2/ Caractéristiques physico-chimiques*

Le **tableau III.23** rassemble les caractéristiques physico-chimiques des différents précurseurs de type B, les lignes grisées représentent ceux qui ont été utilisés dans les synthèses de carbures de tungstène.

##### a) Aire spécifique

Les oxydes de type B préparés dans des conditions analogues de concentration en tungstate de sodium dans la solution initiale et de traitement du gel obtenu, ont des aires spécifiques variables :





**Figure III.40 :**  
Nomenclature des oxydes de tungstène hydratés de type B

Précurseurs Type B	AE						Aire BET m <sup>2</sup> /g
	%W	%O	%H	Na (ppm)	O/W	H/W	
Théorie	73,58	25,61	0,8		4	2	-
1R1GL	74,92	24,21	0,68	70	3,71	1,67	28
2R1GL	74,17	24,09	0,72	n.a. <sup>1</sup>	3,73	1,78	30
3R1GL	74,33	24,32	0,71	n.a.	3,76	1,74	37
3R1GV	74,51	24,21	0,73	560	3,73	1,80	38
3R1GE	75,94	23,53	0,62	260	3,56	1,50	32
4R1GL	74,5	25,06	0,72	220	3,87	1,78	36
1R0,5GL	75,63	23,45	0,75	40	3,56	1,82	31
1R0,5GV	73,65	27,56	0,71	50	4,3	1,77	26
1R0,5GE	74,34	28,76	0,70	90	4,4	1,73	30
2R0,5GL	74,1	23,78	0,64	1100	3,69	1,59	21
2R0,5GV	73,61	19,95	0,79	520	3,11	1,97	37

n.a. : élément non analysé

**Tableau III.23 :**  
Caractéristiques physico-chimiques des précurseurs de type B  
Théorie : valeurs relatives à WO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O  
Lignes grisées : précurseurs utilisés pour les synthèses de carbures de tungstène

- 1R1GL, 2R1GL, 3R1GL et 4R1GL : respectivement 28, 30, 37 et 36 m<sup>2</sup>/g ;
- 1R0,5GL et 2R0,5GL : 31 m<sup>2</sup>/g ;
- 1R0,5GV et 2R0,5GV : 26 et 37 m<sup>2</sup>/g.

Cependant, même si la reproductibilité des aires n'est pas systématique, celles-ci sont dans tous les cas supérieures à 26 m<sup>2</sup>/g.

Comparons maintenant les aires spécifiques des solides obtenus pour une même préparation mais avec des traitements différents :

- 3R1GL, 3R1GV et 3R1GE : respectivement 37, 38 et 32 m<sup>2</sup>/g ;
- 1R0,5GL, 1R0,5GV et 1R0,5GE : respectivement 31,26 et 30 m<sup>2</sup>/g
- 2R0,5GL et 2R0,5GV : 31 et 37 m<sup>2</sup>/g

Le traitement appliqué au gel (lyophilisation, vide poussé ou étuvage) ne semble pas avoir une grande influence sur l'aire spécifique de l'oxyde hydraté obtenu.

#### b) Analyse élémentaire et diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X montre que ce type d'oxyde hydraté cristallise également dans le système orthorhombique. La **figure III.41** (page 2 de l'annexe I) regroupe les diagrammes RX des composés 3R1GL, 3R1GV et 3R1GE, ainsi que ceux des composés 2R0,5GL et 2R0,5GV. La taille des cristallites a été déterminée d'après la largeur de la raie de diffraction en  $2\theta \approx 16,5^\circ$  caractéristique du plan (0 2 0) selon l'équation de Scherrer, les résultats sont rassemblés dans le **tableau III.24**. Le traitement appliqué au gel ainsi que la concentration initiale de la solution de tungstate de sodium ne semblent pas avoir d'influence sur la taille des cristallites qui varie peu : de 8,5 à 12 nm selon l'échantillon, variation qui est sans doute de l'ordre de grandeur de l'incertitude. On note que la taille des cristallites de oxydes hydratés de type B est inférieure (rapport 2) à celle des oxydes hydratés de type A (21 à 30 nm). Dans ce cas, une particule d'oxyde semble être constituée de plusieurs cristallites.

L'analyse élémentaire montre que chaque oxyde de tungstène hydraté de type B préparé présente une légère déficience en eau par rapport à la stoechiométrie  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . D'autre part, on détecte encore du sodium provenant de la solution de tungstate de sodium initiale, ainsi, l'échange d'ions  $\text{Na}^+$  par les ions  $\text{H}^+$  de la résine n'est pas total.

	Largeur à mi-hauteur (°) raie en $2\theta \approx 16,5^\circ$ (0 2 0)	Taille des cristallites (nm)	Aire spécifique (m <sup>2</sup> /g)	$\bar{d}$ (nm)
3R1GL	0,7434	9,5	37	22,6
3R1GV	0,5493	11,8	38	22
3R1GE	0,5959	10,8	32	26,2
4R1GL	0,7912	8,6	36	23,3
2R0,5GL	0,5626	11,6	21	39,9
2R0,5GV	0,6001	11	37	22,6

**Tableau III.24:**  
Taille des cristallites des oxydes hydratés de type B

## I.2/ Etude du traitement de séchage

Comme nous l'avons vu précédemment, la première étape de la synthèse d'un carbure de tungstène consiste à sécher l'oxyde précurseur. Pour une meilleure compréhension de cette étape, nous avons réalisé une étude du traitement de séchage d'une part par analyse thermique, d'autre part par diffraction des rayons X.

### I.2.1/ Etude par analyse thermique

L'évolution thermique de l'oxyde de tungstène monohydraté présentant l'une des meilleures aires spécifiques (3R1GL, 37 m<sup>2</sup>/g) a été suivie par analyse thermique différentielle (ATD) et par analyse thermogravimétrique (ATG).

Deux ATD ont été réalisées sur l'échantillon 3R1GL, l'une sous air en statique, l'autre sous flux d'azote séché. Les masses de départ sont de l'ordre de 50 mg. La montée en température est de 10°C/min jusqu'à 800°C. Elle est suivie d'un retour à température ambiante.

En ce qui concerne les ATG réalisées sous flux d'air ou d'azote (3 à 4 L/h), les masses de départ sont de l'ordre de 20 mg. Avant d'amorcer la programmation linéaire de température (1°C/min) jusqu'à 700°C, les échantillons sont balayés pendant trente minutes par le gaz de traitement.

L'ATD met en évidence un pic endothermique assez large, de 150°C à 320°C, centré vers 215°C, que ce soit sous air ou sous N<sub>2</sub> (**figure III.42a et b**).

L'ATG montre des pertes de masse cumulées entre la température ambiante et 400°C de 7,4% sous air et 7,6% sous N<sub>2</sub> (**figure III.42 c et d**). Elles ne sont pas affectées par la poursuite de la montée en température jusqu'à 700°C. Si l'on considère une stoechiométrie WO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O pour l'oxyde hydraté de départ, des pertes de masse de 7,4% et 7,6% correspondent respectivement à 18,30 g et 18,99 g par mole de produit de départ et donc à l'élimination d'une mole d'eau (1,02 et 1,05).

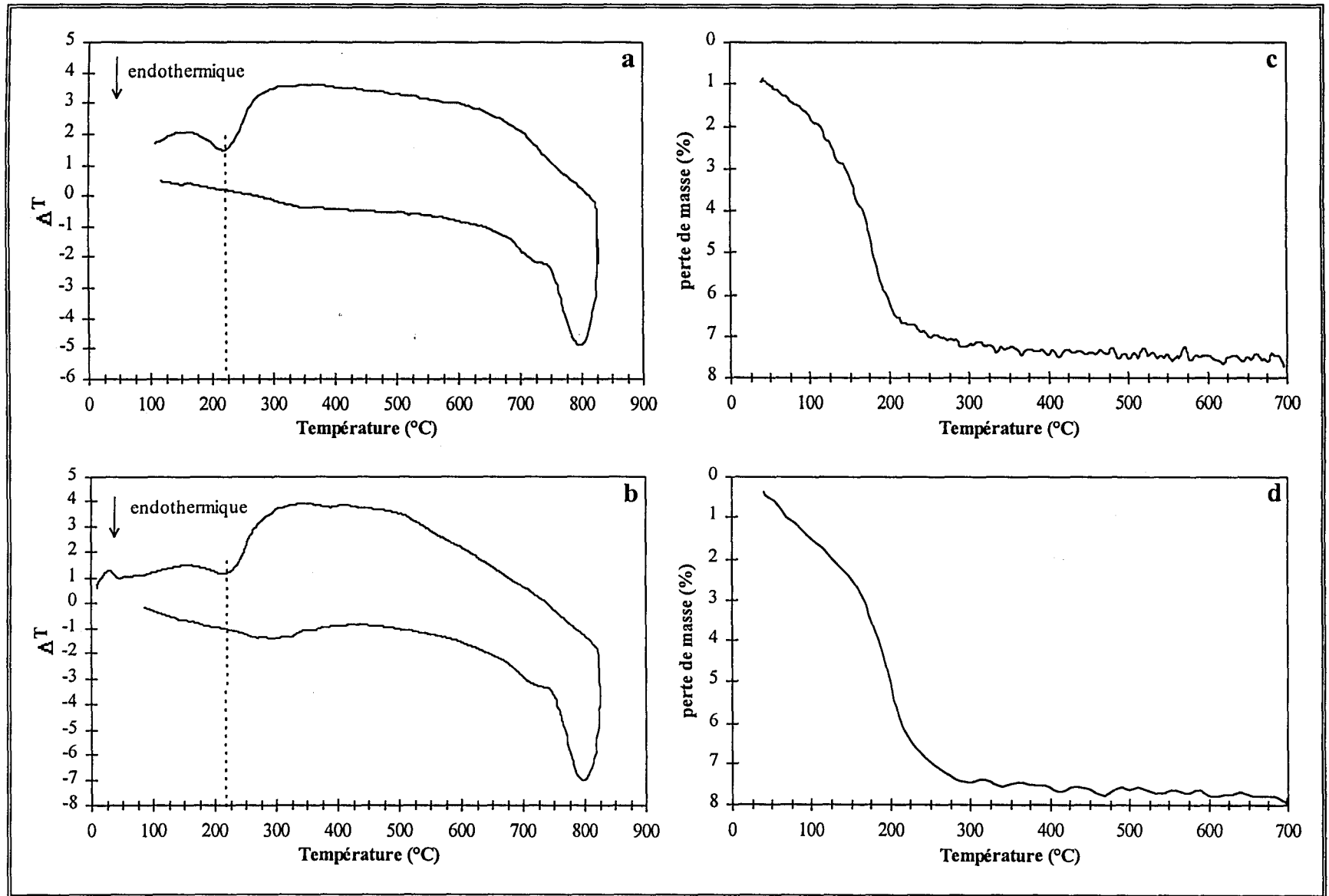


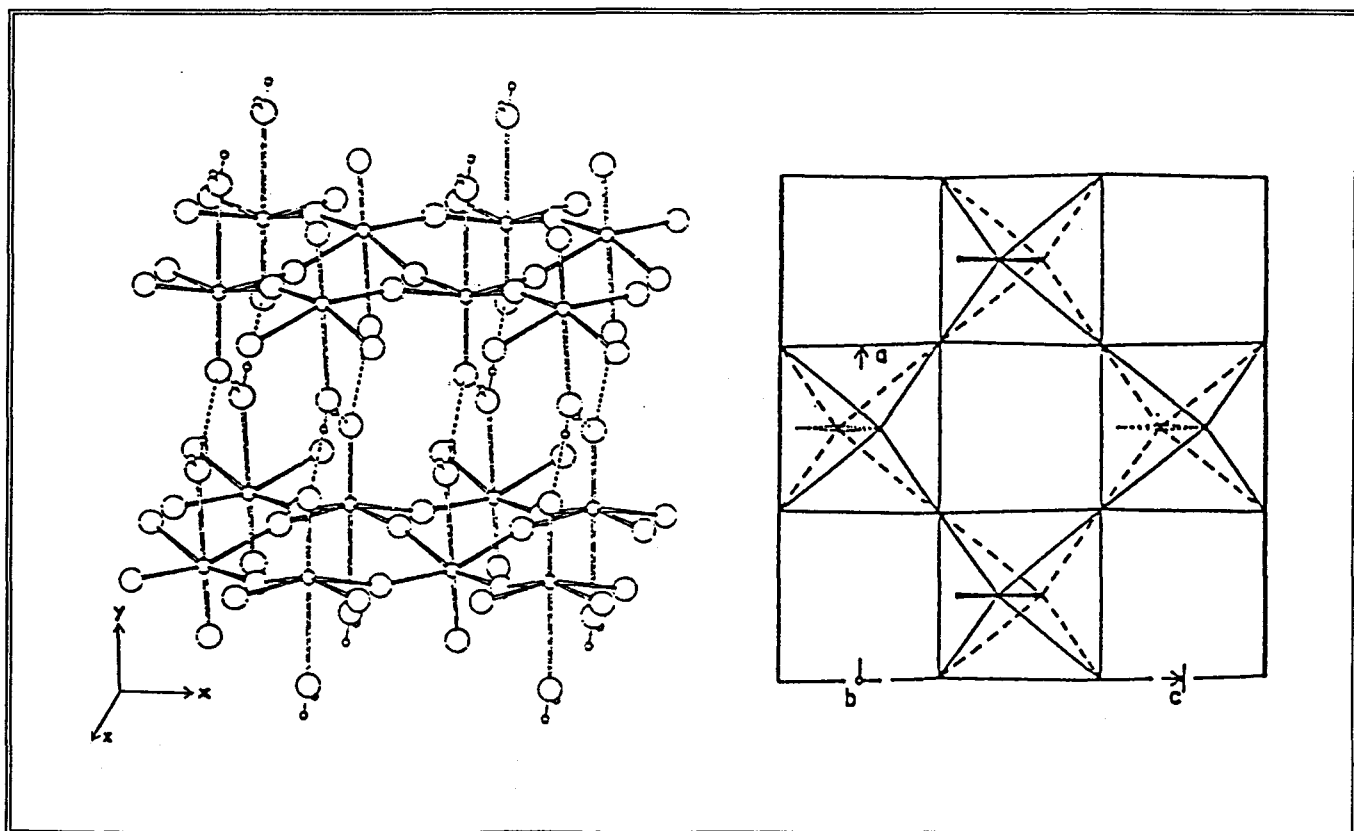
Figure III.42 :  
Analyse thermogravimétrique et analyse thermogravimétrique de l'oxyde de tungstène hydraté de type B (3R1GL)  
a - ATD sous air, b - ATD sous  $N_2$ , c - ATG sous air, d - ATG sous  $N_2$

La dérivée de la courbe représentant les pertes de masse cumulées en fonction de la température indique que le phénomène de perte de la molécule d'eau est centré sur 180°C dans le cas du séchage sous air et sur 200°C dans le cas de l'azote. Considérant la différence des masses de départ (20 mg à comparer à 50 mg), ces températures sont à rapprocher de celles enregistrées dans le cas de l'ATD qui sont de l'ordre de 215°C ; le pic endothermique observé correspond donc également à la perte de la molécule d'eau.

### I.2.2/ Etude par diffraction des rayons X

#### *I.2.2.1/ Rappels cristallographiques concernant $WO_3$ , $H_2O$*

Récemment, une étude cristallographique a pu être menée sur un cristal naturel de tungstite  $WO_3$ , 1  $H_2O$  [42]. Ce composé cristallise dans le système orthorhombique. La structure est formée de feuillets comprenant des octaèdres distordus liés entre eux par des sommets. Chaque atome de tungstène est coordonné par 5 atomes d'oxygène et une molécule d'eau. La cohésion entre feuillets est assurée par des liaisons hydrogène entre une molécule d'eau et l'atome d'oxygène terminal du feuillet adjacent (voir **figure III.43**).



**Figure III.43 :**  
Structure de la tungstite

### I.2.2.2/ Etude du séchage sous azote par DRX

L'étude a été réalisée sur l'oxyde de tungstène hydraté 3R1GL dans les mêmes conditions que celles utilisées pour le  $\text{WO}_3$  Fluka (voir page 138). Les diagrammes sont rassemblés sur la **figure III.44** (page 3 de l'annexe I).

Les diagrammes obtenus à température ambiante et à  $100^\circ\text{C}$  sont quasi-identiques. La phase détectée est  $\text{WO}_3, \text{H}_2\text{O}$  qui cristallise dans le système orthorhombique.

Notons la présence dans cette phase des raies caractéristiques des plans 020 et 111 situées respectivement à  $2\theta \approx 16,5^\circ$  et  $25,7^\circ$ .

A  $200^\circ\text{C}$ , l'allure générale du diagramme a changé et l'espèce majoritaire est maintenant  $\text{WO}_3$  cubique. Cependant, des traces de  $\text{WO}_3, \text{H}_2\text{O}$  persistent : l'épaule localisé sur la droite de la raie correspondant au plan 100 ( $2\theta \approx 24^\circ$ ) du  $\text{WO}_3$  cubique provient vraisemblablement de la raie relative au plan 111 ( $2\theta \approx 25,7^\circ$ ) de l'oxyde hydraté.

De plus, la présence d'une raie vers  $2\theta \approx 28,8^\circ$  laisse supposer l'apparition d'une troisième phase,  $\text{WO}_3$  orthorhombique.

Le diagramme enregistré à  $300^\circ\text{C}$  ne fait que confirmer ces observations. La phase majoritaire est toujours  $\text{WO}_3$  cubique, l'oxyde hydraté a disparu, l'oxyde orthorhombique est en expansion (augmentation de la raie à  $2\theta \approx 28,8^\circ$  accompagnée de l'apparition de raies caractéristiques de la phase).

A  $400^\circ\text{C}$ ,  $\text{WO}_3$  orthorhombique augmente toujours au détriment de la phase cubique. Ce phénomène s'accroît avec la température, puis avec le temps pendant l'isotherme à  $550^\circ\text{C}$ . Après une heure à  $550^\circ\text{C}$ , on n'observe plus les raies caractéristiques de la phase cubique.

Ainsi, après l'isotherme à  $550^\circ\text{C}$ , la seule phase détectée est l'oxyde de tungstène orthorhombique. De la même façon que lors du séchage de  $\text{WO}_3$  Fluka, on remarque que le retour à température ambiante provoque la transformation en  $\text{WO}_3$  monoclinique.

La taille des cristallites, déterminée selon l'équation de Scherrer, sur les raies (1 2 0) en  $2\theta \approx 26,5^\circ$  et (0 0 4) en  $2\theta \approx 47,2^\circ$  (**tableau III.25**) est de l'ordre de 17 à 19 nm. On note donc une augmentation de la taille des cristallites de l'oxyde de tungstène obtenu après séchage de  $\text{WO}_3, \text{H}_2\text{O}$  sous  $\text{N}_2$  (de 9,5 à 17-19 nm). Cependant, celle-ci est légèrement inférieure à celle de l'oxyde obtenu après séchage du  $\text{WO}_3$  Fluka, 23 nm.

Raie	Position 2 $\theta$ (°)	Largeur à mi-hauteur (°) raie en 2 $\theta \approx 16,5^\circ$ (020)	Taille des cristallites (nm)
120	26,57	0,400	17
004	47,20	0,461	19

**Tableau III.25 :**  
Taille des cristallites de l'oxyde issu du séchage de WO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O

La surface après séchage est de 19 m<sup>2</sup>/g, on obtient donc par séchage de l'oxyde hydraté 3R1GL (aire : 37 m<sup>2</sup>/g), un WO<sub>3</sub> monoclinique présentant une surface largement supérieure (rapport 6) à celle de l'oxyde de tungstène commercial.

### I.3/ Etude de l'étape de réduction-carburation

#### I.3.1/ Suivi chromatographique de la carburation

Dans l'espoir de préserver l'aire spécifique au cours des différents traitements de synthèse du carbure de tungstène, nous avons utilisé en priorité les précurseurs oxydes de tungstène hydratés présentant les meilleures aires spécifiques : A3 (36 m<sup>2</sup>/g), 3R1GL (37 m<sup>2</sup>/g), 3R1GV (38 m<sup>2</sup>/g) et 4R1GL (36 m<sup>2</sup>/g). Cependant, à titre de comparaison, des précurseurs d'aire plus faible ont également été utilisés : A4 (18 m<sup>2</sup>/g) et 1R1GL (28 m<sup>2</sup>/g). Ainsi, les solides WCA3, WCA4, WC1R1GL, WC4'R1GL, WC3R1GL et WC3R1GV de précurseurs respectifs A3, A4, 1R1GL, 4R1GL, 3R1GL et 3R1GV ont été carburés dans des conditions similaires à celles de PKB3 (précurseur : oxyde de tungstène WO<sub>3</sub> Fluka, 3 m<sup>2</sup>/g).

Les réduction et carburation des solides WC1R1GL et WC3R1GL ont été suivies par chromatographie en phase gaz. Précisons que WC3R1GL a été synthétisé sur le montage n°1 et WC1R1GL sur le n°2 (partie expérimentale, pages 7 à 13). Signalons également que le chromatographe du montage n°2 étant équipé de colonnes squalane sur porasil, seule l'évolution du méthane a pu être suivie.

L'évolution de la pression partielle de CH<sub>4</sub> (**figure III.45**, page 4 de l'annexe I) en fonction du temps est assez semblable pour les deux échantillons. La pression partielle de CH<sub>4</sub> diminue, puis on observe deux maximums de consommation de méthane, avant que la pression partielle de méthane ne se stabilise. Notons également, avant le premier maximum, un petit pic de consommation en ce qui concerne WC1R1GL, phénomène que l'on retrouve sous la forme d'un épaulement dans le cas de WC3R1GL. Le **tableau III.26** rassemble les températures relatives à la consommation de méthane. A titre de comparaison, sont également reportés les résultats du WC1 [3] (page 140), cet échantillon (précurseur : métatungstate d'ammonium Fluka) ayant été synthétisé dans les mêmes conditions (à

l'exception de la température finale du traitement : 900°C au lieu de 800°C).

L'évolution des productions de H<sub>2</sub>O, de CO et de CO<sub>2</sub> relatives à l'échantillon WC3R1GL est reportée **figure III.45a** (page 4 de l'annexe I). Les températures sont rassemblées dans le **tableau III.26**.

	WC1R1GL	WC3R1GL	WC1
<u>précurseur</u>	1R1GL	3R1GL	M. A. <sup>1</sup>
masse (g)	3,24	2,51	3,50
nombre de mole de W	$1,32 \cdot 10^{-2}$	$1,01 \cdot 10^{-2}$	$1,42 \cdot 10^{-2}$
<u>consommation de CH<sub>4</sub></u>			
début apparent	650	645	600
1 <sup>er</sup> maximum	670	670 (épaulement)	650
2 <sup>e</sup> maximum	750	740	750
3 <sup>e</sup> maximum	790	800	785
<u>production H<sub>2</sub>O</u>			
début		entre 345 et 370	300
1 <sup>er</sup> maximum		470	630
2 <sup>e</sup> maximum		665	750
fin		entre 765 et 790	900
<u>production de CO</u>			
début		entre 545 et 570	550
maximum		740	740
fin		fin isotherme	900
<u>production de CO<sub>2</sub></u>			
début		entre 595 et 620	680
maximum		740	740
fin		entre 740 et 765	760

<sup>1</sup>M.A. : métatungstate d'ammonium

**Tableau III.26**

Données relatives aux réduction et carburation de WC3R1GL et WC1R1GL

Les températures des maximums de consommation de CH<sub>4</sub> sont tout à fait comparables à celles observées dans le cas de WC1.

La courbe  $X/N_0 = f(\text{temps})$  (**figure III.46**, page 5 de l'annexe I) se présente sous la forme de trois pics. L'intégration de cette courbe nous amène à un rapport C/W (**figure III.47**, page 6 de l'annexe I) (C correspondant au carbone ayant participé à la carburation et au dépôt de carbone libre) égal à 1,44 pour WC3R1GL. Dans le cas de WC1R1GL, seul un rapport CH<sub>4</sub> total consommé/W égal à 1,55 a pu être calculé car nous n'avons pas pu faire intervenir les pressions partielles en CO et CO<sub>2</sub> dans le calcul de X/N<sub>0</sub>, ces deux produits n'étant pas détectés par FID. Dans le **tableau III.27**, nous détaillons les valeurs C/W relatives à chacun des trois pics.



	1er pic		2e pic		3e pic	
	temp <sup>1</sup> . (°C)	C/W	temp. (°C)	C/W	temp. (°C)	C/W
WC3R1GL	645-690	0,13	690-790	0,75	790-800	0,56
WC1R1GL	650-680	0,04 <sup>2</sup>	680-770	1,09 <sup>2</sup>	770-800	0,42 <sup>2</sup>
WC1	600-720	0,26	720-770	0,59	770-900	0,66

<sup>1</sup>temp. : température

<sup>2</sup>dans le cas de WC1R1GL, C/W représente le rapport CH<sub>4</sub> total consommé/W

**Tableau III.27:**  
Valeurs des rapports C/W

Après les deux premiers pics, le rapport C/W de WC3R1GL ( $0,13 + 0,75 = 0,88$ ) est tout à fait comparable à celui obtenu pour WC1 ( $0,26 + 0,59 = 0,85$ ). En ce qui concerne le rapport C/W relatif au troisième pic de consommation de méthane, il est inférieur dans le cas de WC3R1GL (0,56 à comparer à 0,66), ce qui est logique puisque à 800°C, on dépose moins de carbone libre qu'à 900°C. La quantification des espèces formées au cours de la réduction de WC3R1GL est la suivante :  $8,24 \cdot 10^{-3}$  mole de CO,  $1,50 \cdot 10^{-4}$  mole de CO<sub>2</sub> et  $3,24 \cdot 10^{-1}$  mole de H<sub>2</sub>O, ce qui compte tenu du nombre de mole de tungstène présent dans l'échantillon,  $1,01 \cdot 10^{-2}$  mole, mène à des rapports CO/W et CO<sub>2</sub>/W respectivement égaux à 0,81 et 0,015 du même ordre que ceux obtenus dans le cas de WC1 (0,6 et 0,0069). En raison de problèmes expérimentaux, l'eau produite au cours de la réduction n'a pas pu être quantifiée.

### I.3.2/ Suivi de la carburation par diffraction des rayons X

Les réductions et carburations en programmation linéaire de température du précurseur hydraté 4R1GL ont été suivies *in situ* par diffraction des rayons X. Les conditions expérimentales sont les mêmes que celles utilisées avec le WO<sub>3</sub> Fluka (page 149). L'étape de séchage préalable est identique à celle que nous avons précédemment étudiée (page 181). Rappelons qu'après retour à température ambiante, la phase présente est WO<sub>3</sub> monoclinique.

Les diagrammes de diffraction des rayons X relatifs à l'étape de réduction et carburation sont rassemblés **figures III.48** et **III.49** (pages 4 et 5 de l'annexe II). Les résultats concernant les phases détectées sont regroupés dans le **tableau III.28**

Le diagramme de la **figure III.50** représentant l'évolution des phases au cours de la carburation a été construit de la même façon que pour WO<sub>3</sub> Fluka (page 158).

Les réductions et carburations sont comparables à celles réalisées sur l'oxyde WO<sub>3</sub> Fluka. Les températures apparentes de formation des différentes phases sont quasi-identiques (**tableau III.29**).

		Expérience 1 : Retour à 27°C après séchage	Expérience 2 : Pas de retour à 27°C après le séchage
Gaz	Température	phases présentes	phases présentes
N <sub>2</sub>	27°C	WO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O orthorhombique	WO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O orthorhombique
N <sub>2</sub>	100°C	WO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O orthorhombique	WO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O orthorhombique
N <sub>2</sub>	200°C	WO <sub>3</sub> cubique + traces de WO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O orthorhombique + WO <sub>3</sub> orthorhombique	WO <sub>3</sub> cubique + traces de WO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O orthorhombique + WO <sub>3</sub> orthorhombique
N <sub>2</sub>	300°C	WO <sub>3</sub> cubique ↓ + WO <sub>3</sub> orthorhombique ↑	WO <sub>3</sub> cubique ↓ + WO <sub>3</sub> orthorhombique ↑
N <sub>2</sub>	400°C	WO <sub>3</sub> cubique ↓ + WO <sub>3</sub> orthorhombique ↑	WO <sub>3</sub> cubique ↓ + WO <sub>3</sub> orthorhombique ↑
N <sub>2</sub>	500°C	WO <sub>3</sub> cubique ↓ + WO <sub>3</sub> orthorhombique ↑	WO <sub>3</sub> cubique ↓ + WO <sub>3</sub> orthorhombique ↑
N <sub>2</sub>	550°C (0 h)	WO <sub>3</sub> cubique ↓ + WO <sub>3</sub> orthorhombique ↑	WO <sub>3</sub> cubique ↓ + WO <sub>3</sub> orthorhombique ↑
N <sub>2</sub>	550°C (1 h)	WO <sub>3</sub> orthorhombique	WO <sub>3</sub> orthorhombique
N <sub>2</sub>	550°C (2 h)	WO <sub>3</sub> orthorhombique	WO <sub>3</sub> orthorhombique
N <sub>2</sub>	27°C	WO <sub>3</sub> monoclinique	-
20%CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	100°C	WO <sub>3</sub> monoclinique	-
20%CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	200°C	WO <sub>3</sub> monoclinique	-
20%CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	300°C	WO <sub>3</sub> orthorhombique et/ou monoclinique + bronze d'hydrogène H <sub>0,23</sub> WO <sub>3</sub>	-
20%CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	400°C	WO <sub>3</sub> orthorhombique et/ou monoclinique ↓ + bronze d'hydrogène H <sub>0,23</sub> WO <sub>3</sub> ↑	-
20%CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	500°C	W <sub>20</sub> O <sub>58</sub>	-
20%CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	550°C	W <sub>20</sub> O <sub>58</sub> ↓ + W <sub>3</sub> O	-
20%CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	600°C	W <sub>3</sub> O	W <sub>3</sub> O
20%CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	650°C	W <sub>3</sub> O ↓ + W <sub>2</sub> C ↑	W <sub>2</sub> C
20%CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	700°C	W <sub>2</sub> C	W <sub>2</sub> C
20%CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	750°C	W <sub>2</sub> C	W <sub>2</sub> C
20%CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	800°C (0 h)	W <sub>2</sub> C	W <sub>2</sub> C + WC
20%CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	800°C (1 h)	W <sub>2</sub> C + WC	W <sub>2</sub> C ↓ + WC ↑
20%CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	800°C (2 h)	W <sub>2</sub> C ↓ + WC ↑	W <sub>2</sub> C ↓ + WC ↑
20%CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	800°C (3 h)	W <sub>2</sub> C ↓ + WC ↑	W <sub>2</sub> C ↓ + WC ↑
20%CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	800°C (4 h)	W <sub>2</sub> C ↓ + WC ↑	W <sub>2</sub> C ↓ + WC ↑
20%CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	800°C (5 h)	WC + traces de W <sub>2</sub> C	WC + traces de W <sub>2</sub> C
20%CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	27°C	WC + traces de W <sub>2</sub> C	WC + traces de W <sub>2</sub> C

**Tableau III.28:**

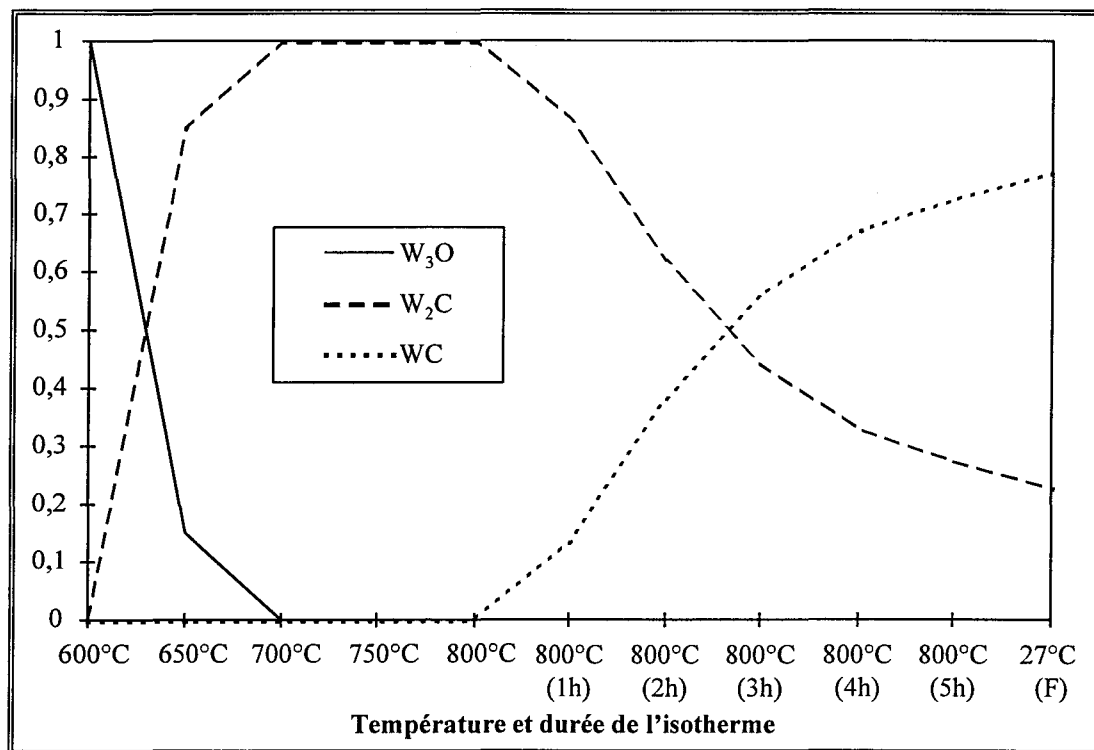
Evolution des phases au cours des étapes de séchage, réduction et carburation d'un oxyde hydraté de type B

Expérience 1 : avec retour à température ambiante après séchage (4R1GL)

Expérience 2 : sans retour à température ambiante après séchage (3R1GL)

	WO <sub>3</sub> Fluka	4R1GL
Apparition W <sub>3</sub> O	550°C	550°C
Apparition W <sub>2</sub> C	650°C	650°C
Apparition WC	800°C (0h)	800°C (1h)

**Tableau III.29:**  
Températures apparentes de formation de W<sub>3</sub>O, W<sub>2</sub>C et WC au cours des réduction-carburation de WO<sub>3</sub> Fluka et 4R1GL



**Figure III.50 :**  
Evolution des différentes phases au cours de la carburation

Comme dans le cas de WO<sub>3</sub> Fluka, une expérience supplémentaire a été réalisée au cours de laquelle l'échantillon n'a pas été ramené à température ambiante après le séchage sous azote ; là encore, on ne note pas de différences significatives (**tableau III.28**).

### I.3.3/ Conclusion de l'étude de réduction et carburation de l'oxyde de tungstène hydraté

Au vu des résultats obtenus par le suivi chromatographique et le suivi par DRX, il semblerait que l'étape de réduction-carburation ne soit pas influencée par la nature de l'oxyde de tungstène. Ceci semble d'ailleurs logique puisque quel que soit le précurseur, la phase présente après l'étape de séchage est la même, à savoir WO<sub>3</sub> monoclinique.

#### I.4./ Aire spécifique

Rappelons que l'objectif principal de l'utilisation de précurseurs oxydes de tungstène hydratés de grande aire était d'essayer de préserver la surface au cours des différents traitements et d'obtenir ainsi un carbure de tungstène présentant une aire plus importante que celle du catalyseur de référence (8 à 12 m<sup>2</sup>/g). Après l'étape de carburation, les solides ont subi les post-traitements de nettoyage et de passivation. Les aires spécifiques des différents solides sont rassemblées dans le **tableau III.30**.

Echantillons	Aire BET précurseur (m <sup>2</sup> /g)	Aire BET (m <sup>2</sup> /g)
PKB3	3	8
WCA3	36	14
WCA4	18	14
WC3R1GL	37	12
WC3R1GV	38	10
WC1R1GL	28	16
WC4'R1GL	37	12

**Tableau III.30 :**  
Aire spécifique des échantillons

Les aires spécifiques ne sont pas aussi importantes que nous pouvions l'espérer, cependant, on note une amélioration pour la majorité des échantillons, l'un d'entre eux (WC1R1GL) présentant même une aire spécifique deux fois plus importante que celle de PKB3.

#### I.5/ Conclusion

Nous avons préparé et caractérisé des oxydes de tungstène hydratés WO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O avec une aire spécifique plus importante (de 18 à 38 m<sup>2</sup>/g) que celle de l'oxyde de tungstène WO<sub>3</sub> commercialisé par Fluka (3 m<sup>2</sup>/g). Nous avons ensuite étudié les étapes de séchage, réduction et carburation de ces oxydes menant à l'obtention de carbures de tungstène comparativement à celles de l'oxyde de tungstène commercial. Nous avons vu que l'étape de séchage sous azote à 550°C provoque la transformation de l'oxyde de tungstène hydraté en WO<sub>3</sub> monoclinique, c'est-à-dire la même phase qu'après séchage du WO<sub>3</sub> Fluka. Les différences résident dans la taille des cristallites et la surface spécifique. Celles-ci sont respectivement de 17 à 19 nm et 19 m<sup>2</sup>/g pour 3R1GL à comparer avec 23 nm et 3 m<sup>2</sup>/g pour WO<sub>3</sub> Fluka. On observe donc que l'aire spécifique, si elle a été réduite, est cependant plus importante que celle de l'oxyde commercial.

Le suivi chromatographique et par diffraction des rayons X des étapes de réduction et

carburation a montré un déroulement analogue à ce qui a été observé avec le précurseur WO<sub>3</sub>Fluka.

Après divers post-traitements exposés au chapitre V, on obtient des solides ayant des aires spécifiques améliorées par rapport à celle obtenue après carburation de WO<sub>3</sub> Fluka d'aire spécifique 3 m<sup>2</sup>/g.

## II/ PRECURSEUR TUNGSTENE METAL

### II.1/ Synthèse et caractéristiques physico-chimiques du tungstène métal

La carburation du W métallique étudiée dans le paragraphe II.2 est réalisée *in situ* directement après la réduction du WO<sub>3</sub> Fluka en W métal.

Cependant, dans un premier temps, nous avons préparé un échantillon W métal que nous avons remis à l'air après passivation, d'une part pour en étudier les caractéristiques physico-chimiques et, d'autre part, pour qu'il nous serve de précurseur dans l'expérience de carburation suivie par DRX.

#### II.1.1/ Synthèse du W métal

Le précurseur oxyde de tungstène WO<sub>3</sub> commercial (Fluka) (5,03 g) est traité sous courant d'azote ( $D_{N_2} = 10$  L/h) à 550°C pendant dix heures après une montée en température de 1°C/min, puis réduit sous courant d'hydrogène ( $D_{H_2} = 10$  L/h) à 600°C jusqu'à disparition du pic de l'eau en chromatographie. Après refroidissement, on procède à la passivation de l'échantillon (2% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> -5 L/h - 5h) et le solide est remis à l'air.

#### II.1.2/ Caractérisations physico-chimiques du W métal

L'analyse élémentaire (W% : 97,46 - O% : 2,59 soit O/W = 0,3) dénote l'oxydation partielle du métal au cours de la passivation. Les raies de diffraction observées sur le diagramme de DRX (**figure III.51**, page 9 de l'annexe I) correspondent à celle de la phase cristallographique W cubique (fiche JCPDS n°4-806). La taille des cristallites déterminée par l'équation de Scherrer est de l'ordre de 14 nm. L'aire spécifique est de 15 m<sup>2</sup>/g.

Les spectres SPX des niveaux C1s, O1s et W4f sont représentés **figure III.52** (page 10 de l'annexe I). La décomposition du spectre W4f a été réalisée selon la même procédure que pour les carbures de tungstène (**figure III.53**, page 11 de l'annexe I). La phase W<sup>6+</sup> étant importante (43 %), c'est l'énergie de liaison du photopic W4f<sub>5/2</sub> à 38,2 eV qui est prise comme référence pour le calcul des énergies de liaison. Le photopic W4f<sub>7/2</sub> de l'espèce réduite, pointé à 31,8 eV, est caractéristique du

tungstène métal [15]. Les rapports  $C_T/W_T$  et  $O_T/W_T$  sont respectivement égaux à 0,63 et 0,98. Dans ce cas, le carbone est uniquement dû à la contamination du spectrophotomètre par les huiles des pompes.

## II.2/ Etude de l'étape de carburation du tungstène métal

### II.2.1/ Suivi chromatographique de l'étape de carburation

La réduction du précurseur oxyde de tungstène  $WO_3$  commercial (Fluka) (5,03 g) a lieu selon la procédure décrite au paragraphe II.1.1. Après refroidissement jusqu'à température ambiante, le mélange méthane (20%) - hydrogène est envoyé avec un débit total égal à 10 L/h. Le réacteur est chauffé en programmation linéaire de température ( $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ) jusqu'à  $800^\circ\text{C}$ , température que l'on maintient pendant dix heures. Le solide obtenu est appelé WCWO3F2.

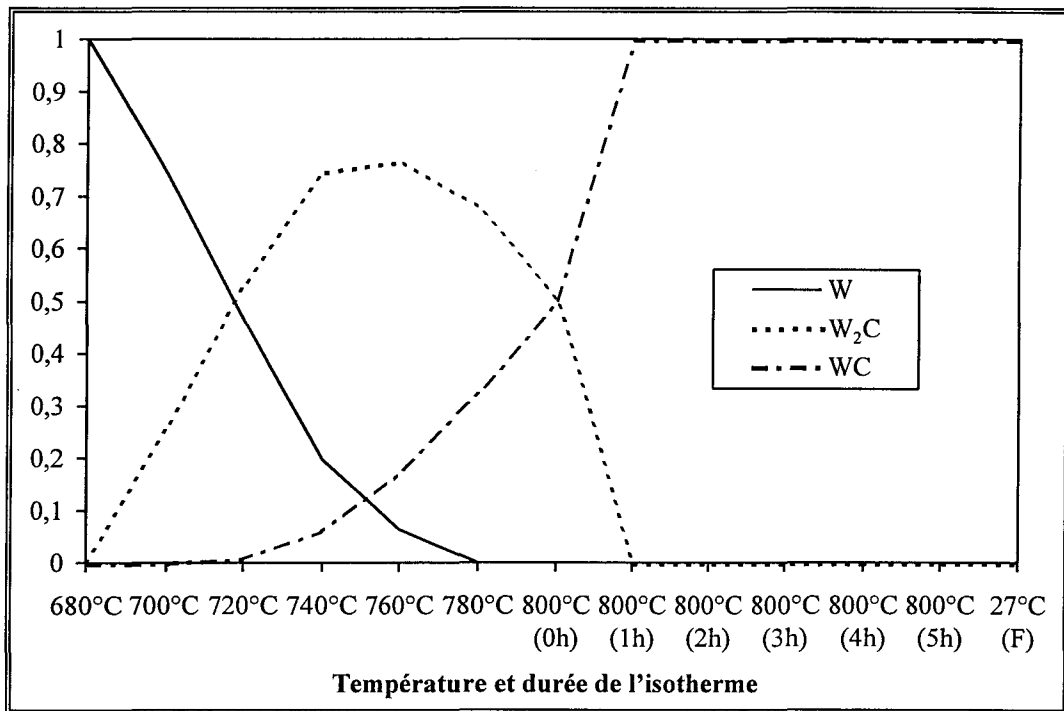
La **figure III.54a** (page 12 de l'annexe I) représente l'évolution de la surface des pics correspondant au méthane (en unités arbitraires) en fonction du temps et de la température. Les résultats obtenus sont comparables à ceux de Leclercq et coll. sur l'échantillon WCR1 [3]. La consommation de méthane commence vers  $620^\circ\text{C}$ , passe par deux maximums, le premier vers  $670^\circ\text{C}$  et le second vers  $720^\circ\text{C}$ . A  $800^\circ\text{C}$ , la teneur de méthane dans l'hydrogène se stabilise.

L'intégration de la courbe  $X/N_0 = f(\text{temps})$  (**figure III.54b**, page 12 de l'annexe I) mène au rapport  $C/W$  représentant le nombre d'atomes de carbone retenu par l'échantillon sur le nombre d'atomes de tungstène. Tout comme l'avaient observé Leclercq et coll., la carburation semble se produire en deux étapes distinctes, la première commençant vers  $620^\circ\text{C}$ , l'autre vers  $690^\circ\text{C}$ . Le rapport  $C/W$  (**figure III.54c**, page 12 de l'annexe I) correspondant à la première étape, c'est-à-dire entre  $620$  et  $690^\circ\text{C}$  est de 0,5. Pour la deuxième étape, entre  $690$  et  $800^\circ\text{C}$ , il est de 0,7. Au cours de la première étape, on forme essentiellement le carbure  $W_2C$ , le carbure WC ne se formant de façon notable que vers  $690^\circ\text{C}$ . Le rapport  $C/W$  final de 1,2 indique que du carbone libre se dépose également à la surface du catalyseur.

### II.2.2/ Etude de la carburation par diffraction des rayons X

Le suivi de la carburation par diffraction des rayons X est réalisée sans séchage préalable. Les conditions opératoires sont identiques à celles des expériences DRX précédentes. Cependant, l'enregistrement des diagrammes est plus fréquent au cours de la montée en température : tous les  $100^\circ\text{C}$  jusqu'à  $400^\circ\text{C}$ , puis tous les  $50^\circ\text{C}$  jusqu'à  $500^\circ\text{C}$ , enfin tous les  $20^\circ\text{C}$  jusqu'à  $800^\circ\text{C}$ .

L'ensemble des diagrammes est rassemblé dans les **figures III.55 et III.56** (pages 13 et 14 de l'annexe I). L'évolution des différentes phases en fonction de la température est représentée sur la **figure III.57**.



**Figure III.57 :**  
Evolution des différentes phases au cours de la carburation

Jusqu'à 680°C, seul le tungstène métal est observé. Entre 680 et 700°C, une phase supplémentaire apparaît, elle correspond à W<sub>2</sub>C. Dès 720°C, WC se forme. Jusqu'à 780°C, on observe un mélange des trois phases, le tungstène métal disparaissant progressivement au profit de W<sub>2</sub>C lui-même transformé en WC. A 800°C, le tungstène métal a complètement disparu et il reste très peu de W<sub>2</sub>C. Ce dernier n'est plus observé après une heure de traitement en isotherme.

Si l'on compare ces résultats avec ceux de la synthèse réalisée dans le réacteur à lit fixe et à flux continu suivie par chromatographie en phase gaz (CPG), on note des décalages de température dans l'apparition des phases (**tableau III.31**), celles-ci semblant apparaître à plus haute température lors de l'expérience de DRX.

Précurseur	W métal		WO <sub>3</sub>	
	CPG	DRX	CPG	DRX
Apparition W <sub>2</sub> C	620°C	entre 680 et 700°C	600	entre 600 et 650°C
Apparition WC	690°C	entre 700 et 720°C	entre 720 et 770°C	entre 700 et 750°C

**Tableau III.31 :**  
Températures d'apparition des phases W<sub>2</sub>C et WC

Ces décalages peuvent s'expliquer d'une part par le fait que les espèces, mêmes si elles ne sont pas détectées par DRX, sont peut-être présentes en surface. D'autre part, comme on l'a déjà signalé, compte tenu du système de chauffage de la lame de platine et du refroidissement de la chambre d'analyse (page 159), la température du porte-échantillon n'est pas homogène, la température donnée par le thermocouple de lecture (positionné sous la lame de platine, en son centre) étant la température maximale.

### **II. 3/ Caractéristiques physico-chimiques**

Après les dix heures d'isotherme à 800°C sous mélange carburant, WCWO3F2 est refroidi. Après balayage du réacteur par l'azote, on procède à la passivation (2% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, 5 L/h, 5h).

Le diagramme DRX (**figure III.58**, page 15 de l'annexe I) indique que WCWO3F2 présente les raies caractéristiques de WC hexagonal. La taille des cristallites de WC est de l'ordre de 9 nm, l'aire spécifique est de 12 m<sup>2</sup>/g soit des valeurs comparables à celles obtenues lors d'une carburation directe du WO<sub>3</sub> par le mélange 20% CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> à 800°C.

L'absence de post-traitement de nettoyage implique une surface recouverte de carbone libre et donc protégée de l'oxydation. C'est ce que reflètent l'analyse élémentaire et l'analyse par SPX :

- rapports O/W et C/W obtenus par analyse élémentaire respectivement égaux à 0,07 et 1,2,
- pourcentage de phases oxydes déterminé d'après l'analyse SPX de 8%.

### **II. 4/ Conclusion**

Il n'y a pas de différence significative entre la carburation d'un oxyde de tungstène WO<sub>3</sub> par le mélange 20% CH<sub>4</sub>/CH<sub>2</sub> et la carburation d'un W métal provenant d'une pré-réduction d'un WO<sub>3</sub>. On obtient, en effet, des solides dont les caractéristiques sont très proches.



## CHAPITRE IV

### INFLUENCE DES CONDITIONS DE CARBURATION

L'objectif principal étant d'obtenir des catalyseurs de surface propre présentant la meilleure aire spécifique possible en évitant le frittage du solide, deux paramètres sont primordiaux, d'une part la température du traitement et, dans le cas d'une carburation de l'oxyde de tungstène sous mélange  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ , la pression partielle en eau (produite au cours de la réduction de l'oxyde par l'hydrogène).

Afin de d'étudier l'influence d'une diminution de la pression partielle en eau lors des carburations par  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ , nous avons fait varier certaines conditions :

- le débit du mélange réactionnel 20% $\text{CH}_4/\text{H}_2$  et par là-même la vitesse massique horaire,
- l'utilisation d'une recirculation rapide du mélange réactionnel avec piégeage de l'eau.

Les expériences réalisées pour étudier la température minimale nécessaire à l'obtention d'un carbure de tungstène au cours du traitement carburant sont :

- les carburations utilisant différents teneurs en  $\text{CH}_4$  dans l'hydrogène,
- les carburations par le monoxyde de carbone.

Par ailleurs, Boudart obtenant des carbures de tungstène de l'ordre de  $30 \text{ m}^2/\text{g}$  en envoyant un mélange réactionnel composé de 80% $\text{CH}_4/\text{H}_2$  sur un oxyde de tungstène porté à  $830^\circ\text{C}$  sous gaz inerte et en maintenant cette température pendant six heures [2], nous avons tenté de reproduire cette synthèse.

Ce chapitre est divisé en deux parties selon le gaz carburant utilisé, d'une part le mélange méthane/hydrogène, d'autre part le monoxyde de carbone.

#### I/ CARBURATION PAR $\text{CH}_4/\text{H}_2$

##### I.1/ Influence de la vitesse massique horaire du mélange carburant $\text{CH}_4/\text{H}_2$

L'objectif est de diminuer la pression partielle de l'eau produite au cours de la réduction et d'éviter ainsi le frittage du catalyseur. Ceci est réalisé en augmentant la vitesse massique horaire (VMH) du mélange carburant.

Après l'étape de séchage habituelle sous azote, la carburation des solides  $\text{WC}2\text{R}0,5\text{GL}$ ,  $\text{WC}2\text{R}0,5\text{GV}$  et  $\text{WC}4\text{R}1\text{GL}$  (précurseurs respectifs :  $2\text{R}0,5\text{GL}$ ,  $S_{\text{BET}} = 21 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $m = 3,09 \text{ g}$  -

2R0,5GV,  $S_{\text{BET}} = 37 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $m = 2,84 \text{ g}$  et 4R1GL,  $S_{\text{BET}} = 36 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $m = 2,90 \text{ g}$ ) a été réalisée dans des conditions identiques à celles de l'échantillon WC3R1GL (précurseur : 3R1GL,  $S_{\text{BET}} = 37 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $m = 2,51 \text{ g}$ ) à l'exception du débit du mélange carburant qui passe de 10 à 20 L/h (WC2R0,5GL et WC2R0,5GV) ou 30 L/h (WC4R1GL). Ainsi, la VMH est augmentée d'un facteur 1,6 à 1,8 pour WC2R0,5GL et WC2R0,5GV et 2,6 pour WC4R1GL.

### I.1.1/ Suivi chromatographique de l'étape de réduction et carburation

Les réduction et carburation de l'échantillon WC2R0,5GL ont été suivies par chromatographie en phase gaz. Les surfaces chromatographiques des gaz en sortie de réacteur sont représentées **figure III.59a** (page 16 de l'annexe I). A première vue, on retrouve les allures déjà observées pour les évolutions des pressions partielles dans le cas de WC1, PKB3 et WC3R1GL. Le **tableau III.32** présente les températures relatives aux différents événements. A titre comparatif, les résultats correspondant à l'échantillon WC3R1GL sont rappelés.

On note des différences au niveau des températures de début et de maximum de consommation de  $\text{CH}_4$  et de maximum de production de CO. Il semblerait que la carburation intervienne à des températures un peu inférieures (de l'ordre de 20 à 30°C) lorsque le débit est plus important. Mais, l'intervalle de température entre deux injections étant de 25°C, il est possible que cette différence ne soit pas significative.

Le nombre de moles d'eau formée est  $5,78 \cdot 10^{-2}$ , ce qui, compte tenu du nombre de moles de tungstène présent dans l'échantillon ( $1,25 \cdot 10^{-2}$  mole), donne un rapport  $\text{H}_2\text{O}/\text{W}$  égal à 4,6. Il semblerait donc que l'échantillon se soit réhydraté, vraisemblablement au cours du refroidissement sous azote après l'étape de séchage. Le rapport  $\text{CO}/\text{W}$  est égal à 0,6, valeur proche de celle obtenue dans le cas de WC1[3] et WC3R1GL (respectivement 0,6 et 0,8).

L'intégration de la courbe  $X/N_0 = f(\text{temps})$  (**figure III.59b**, page 16 de l'annexe I) mène à la courbe représentée sur la **figure III.59c** (page 16 de l'annexe I). La quantité relative totale de carbone consommé (pour la carburation et lors du dépôt de carbone libre est de 1,36 (rapport  $\text{C}/\text{W}$ ). Rappelons que ce rapport était égal à 1,44 dans le cas de WC3R1GL. Il semble que l'augmentation d'un facteur 1,6 de la vitesse massique horaire du mélange carburant n'ait pas d'influence sur le rapport  $\text{C}/\text{W}$ , le dépôt de carbone libre en surface restant sensiblement égal à 0,4.

Echantillons	WC2R0,5GL	WC3R1GL
précurseur	2R0,5GL	3R1GL
masse (g)	3,09	2,51
nW (mole)	$1,25 \cdot 10^{-2}$	$1,01 \cdot 10^{-2}$
D(20%CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> ) (L/h)	20	10
VMH (L.h <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> )	6,47	3,98
<u>consommation CH<sub>4</sub></u>		
début apparent	560°C	645°C
1 <sup>er</sup> maximum	-	670°C (épaulement)
2 <sup>ème</sup> maximum	709°C	740°C
3 <sup>ème</sup> maximum	783°C	800°C
<u>production H<sub>2</sub>O</u>		
début	entre 410 et 435°C	entre 345 et 370°C
1 <sup>er</sup> maximum	635°C	470°C
2 <sup>ème</sup> maximum	685°C	665
fin	entre 710 et 735°C	entre 765 et 790°C
<u>production CO</u>		
début	entre 560 et 585°C	entre 545 et 570°C
maximum	709°C	740°C
fin	800°C	fin isotherme
<u>production CO<sub>2</sub></u>		
début	entre 610 et 635°C	entre 595 et 620°C
maximum	685°C	740°C
fin	entre 710 et 735°C	entre 740 et 765°C

Tableau III.32 :

Données relatives aux réduction et carburations de WC2R0,5GL

### I.1.2/ Caractérisations physico-chimiques

Après les dix heures d'isotherme à 800°C sous mélange carburant, les solides WC2R0,5GL, WC2R0,5GV et WC4R1GL sont refroidis sous mélange carburant. De retour à température ambiante, le méthane est coupé et on procède au nettoyage du carbone libre puis à la passivation selon les procédures exposées au chapitre suivant qui étudie l'influence des post-traitements.

Les solides sont alors remis à l'air et soumis aux différentes caractérisations physico-chimiques. Les analyses DRX et SPX sont rapportées et étudiées en détails dans le chapitre V (page 230).

Signalons cependant que les aires spécifiques obtenues (**tableau III.33**) sont, à l'exception de celle de WC2R0,5GV qui est légèrement supérieure, tout à fait comparables à celle de WC3R1GL. Ceci est également le cas pour les aires actives déterminées par chimisorption de CO (les isothermes d'adsorption de CO sont représentées **figures III.60a à d** page 17 de l'annexe I).

Echantillons	Aire BET (m <sup>2</sup> /g)	nW surf (μmol/g de cat.)	nCO ads (μmol/g de cat.)	nCO/nW	Aire active (m <sup>2</sup> /g)
WC3R1GL	12	199	26	0,13	1,6
WC2R0,5GL	10	166	25	0,15	1,5
WC2R0,5GV	15,5	257	43	0,17	2,6
WC4R1GL	12	199	29	0,14	1,7

**Tableau III.33 :**  
Aire spécifique et aire active des échantillons

### I.1.3/ Conclusion

Si le fait d'augmenter la VMH d'un facteur 1,6-1,8 voire 2,6 semble abaisser la température de carburation, il ne permet pas l'obtention d'aires spécifiques plus élevées dans les conditions opératoires utilisées pour cette étude.

### I.2/ Expériences "type Boudart"

En partant d'oxyde de tungstène commercial de faible aire spécifique, Boudart et coll. ont obtenu des carbures de tungstène présentant une aire de 30 m<sup>2</sup>/g [2]. Après une montée en température sous hélium jusqu'à 1100K (827°C), l'oxyde de tungstène WO<sub>3</sub> (0,1 - 0,3 g) est exposé au mélange 80%CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> (≈ 40 L.h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>) à 1100K pendant six heures. Le carbone polymérique déposé en surface de l'échantillon au cours de la carburation est éliminé par un traitement sous hydrogène à 973K (700°C) pendant cinquante minutes.

Nous avons tenté de reproduire ce type de synthèse. L'échantillon préparé selon cette méthode est WC3'R1GL. Notons cependant que nous avons utilisé une masse d'oxyde nettement supérieure à celle utilisée par Boudart et coll. (1,16 g de 3R1GL au lieu de 0,1 à 0,3 g de WO<sub>3</sub> dans les expériences de Boudart et coll.).

Le précurseur est préalablement séché sous flux d'azote (10 L/h) en programmation linéaire de température (1°C/min) depuis la température ambiante jusqu'à 830°C. L'azote est alors remplacé par le mélange 80%CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> (8 L/h) et on maintient la température à 830°C pendant six heures. Au cours de la carburation, on suit l'évolution de la composition de la composition des gaz en sortie de réacteur par analyse chromatographique (**figure III.61**, page 18 de l'annexe I).

### I.2.1/ Suivi chromatographique des réduction et carburation

Il faut d'abord noter que dans ce type d'expérience où les réactions, à la fois de réduction et de carburation démarrent brutalement, il est beaucoup plus difficile de suivre les bilans en carbone et en oxygène que lors d'une montée progressive en température. De plus, si on veut suivre la formation de l'eau en cours de réduction, une analyse dure 25 minutes, par conséquent, les analyses sont très espacées. Cela a pour conséquence qu'il n'a pas été possible de suivre l'évolution de la consommation de  $\text{CH}_4$  de façon suffisamment précise, ce qui a rendu cette expérience inexploitable sur le plan des bilans en  $\text{CH}_4$  consommé et en  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$  produits.

### I.2.2/ Caractérisations physico-chimiques

Après les six heures de traitement sous  $80\%\text{CH}_4/\text{H}_2$  à  $830^\circ\text{C}$ , on procède à l'élimination du carbone libre. La température du four est abaissée jusqu'à  $700^\circ\text{C}$ , on coupe alors l'alimentation de  $\text{CH}_4$  et on ajuste le débit d'hydrogène à 8 L/h. Après cinq heures de traitement à  $700^\circ\text{C}$ , le solide est refroidi sous flux d'hydrogène et passivé avant remise à l'air ( $2\%\text{O}_2/\text{N}_2$  - 5 L/h - 5h).

#### *I.2.2.1/ Analyse par diffraction des rayons X*

L'analyse par DRX confirme la présence de carbure de tungstène en masse (**figure III.62**, page 19 de l'annexe I). On observe, en plus des raies correspondant à la phase WC hexagonale, une raie située en  $2\theta \approx 40,2^\circ$ . Cette raie est attribuable au plan 1 1 0 de la phase cristallographique  $\alpha$ -W. La présence d'une faible quantité de W à l'état métallique ( $\approx 4\%$ ) est sans doute à relier au nettoyage sous hydrogène comme nous le verrons par la suite dans le chapitre V traitant des post-traitements.

#### *I.2.2.2/ Analyse élémentaire*

Echantillons	C%	O%	W%	C/W	O/W
PKB3	5,82	1,24	92,67	0,96	0,15
WC3'R1GL	5,28	3,15	91,08	0,89	0,40

**Tableau III.34 :**  
Analyse élémentaire des échantillons

On note que le rapport C/W (**tableau III.34**) est inférieur à celui de PKB3, ceci est également à relier à la décarburation partielle des échantillons au cours du nettoyage.

## I.2.2.3/ Analyse SPX

Les signaux des niveaux C1s, O1s et W4f ainsi que leur décomposition sont représentés **figure III.63** (page 20 de l'annexe I). Les résultats concernant les énergies de liaison et les rapports atomiques sont rassemblés dans les **tableaux III.35** et **III.36**. Au regard des énergies de liaison, on peut conclure à la présence de carbure de tungstène en surface ( $EI(W4f_{7/2}) = 32,3$  ou  $32,4$  eV selon la référence énergétique) ainsi qu'à celles de phases oxydes  $W^{+6}$  et  $W^{+4}$ . Les diverses espèces C et O sont les mêmes que celles déjà reportées.

	WC3'R1GL	
	Réf. 1	Réf. 2
$(W4f_{7/2})_{\text{carbure}}$	32,4	32,3
$(W4f_{7/2})_{W^{6+}}$	36,2	36,1
$(W4f_{7/2})_{W^{4+}}$	34,1	34
$\Delta E^*$	5,9	
$C_C$	283,3	283,2
$C_1$	285	284,8
$C_{x1}$	286,8	286,7
$C_{x2}$	289,1	289
$O_W$	531,3	531,2
$O_C$	533,3	533,2

Réf. 1 : référence énergétique : C1s du carbone libre à 285 eV

Réf. 2 : référence énergétique :  $W4f_{5/2}$  de l'espèce  $W^{6+}$  à 38,2 eV

\* $\Delta E = EI(W4f_{5/2})_{W^{6+}} - EI(W4f_{7/2})_{W^{(0)}}$

**Tableau III.35 :**

Energies de liaison des différentes composantes des niveaux W4f, C1s et O1s

	WC3'R1GL
$C_T/W_T$	1,9
$O_T/W_T$	1,3
% $W_{\text{carbure}}$	67,2
% $W^{+4}$	7,1
% $W^{+6}$	25,7
$Cc/Wc$	1,1

**Tableau III.36 :**  
Composition de surface

## I.2.2.4/ Aire spécifique et aire active

L'aire spécifique mesurée par physisorption est très faible (**tableau III.37**):  $3 \text{ m}^2/\text{g}$  en comparaison avec celle obtenue pour PKB3 ( $8 \text{ m}^2/\text{g}$ ) et surtout celle de  $30 \text{ m}^2/\text{g}$  obtenue par Boudart et coll. [2]. Il semblerait donc qu'il y ait eu un frittage important au cours de la préparation. Cette grande différence entre nos résultats et ceux de Boudart est sans doute à relier à la grande différence des masses d'oxyde de départ. Dans le cas de notre expérience, la réduction brutale de  $WO_3$  doit entraîner la formation d'une grande quantité d'eau qui a sans doute provoqué le frittage du tungstène. Il est curieux de constater que la capacité de chimisorption de CO de l'échantillon WC3'R1GL (**figure III.64**, page 21 de l'annexe I) est nettement supérieure à celle du solide PKB3 malgré son aire spécifique bien plus faible.

Echantillons	Aire BET (m <sup>2</sup> /g)	nW surf (μmol/g de cat.)	nCO ads (μmol/g de cat.)	nCO/nW	Aire active (m <sup>2</sup> /g)
PKB3	8	133	25	0,19	1,5
WC3'R1GL	3	50	58	1,16	3,5

**Tableau III.37 :**  
Aire spécifique et aire active des échantillons

### I.3/ Influence d'une recirculation rapide du mélange réactionnel

Dans l'objectif de diminuer la pression partielle en eau (produite au cours de la réduction du tungstène par l'hydrogène) susceptible de provoquer le frittage du catalyseur, divers essais de recirculation rapide du mélange réactionnel CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> sur le solide avec piégeage de l'eau ont été réalisés.

Différentes méthodes de piégeage ont été utilisées (acétone+carboglance, éthanol+azote liquide, azote liquide seul). Il s'est avéré que, même en employant l'azote liquide seul, il est difficile de piéger complètement l'eau de réduction.

Nous relaterons ici deux préparations de carbure de tungstène massique au départ de WO<sub>3</sub> Fluka avec recirculation rapide et piégeage de l'eau (serpentin en pyrex plongé dans un bain constitué d'un mélange éthanol-azote liquide ou carboglance+acétone), en utilisant le mode de carburation selon Boudart (voir paragraphe précédent ; WCWO3F4 obtenu au départ de 5,15 g de WO<sub>3</sub>) ou classique (voir chapitre II ; PAWC1, masse de WO<sub>3</sub> de départ : 3,05 g).

#### I.3.1/ WCWO3F4

Les variations de pressions partielles de CH<sub>4</sub>, CO et CO<sub>2</sub> sont représentées dans la **figure III.65a** (page 22 de l'annexe I) et les courbes représentant d'une part les rapports X/No et Y+2Z/No en fonction du temps ainsi que l'évolution des rapports C/W et O/W correspondant respectivement au nombre d'atomes de carbone retenu et d'atomes d'oxygène dans CO et CO<sub>2</sub> par atome de tungstène de l'échantillon sont dans les **figures III.65b et c** (page 22 de l'annexe I).

L'eau étant piégée en amont du chromatographe, le rapport O/W est inférieur à 3 (1,8). Après 85 minutes d'isotherme, le rapport C/W est égal à 0,93, soit très proche de 1. La consommation de CH<sub>4</sub> semble terminée, cependant la faible production de CO atteste du contraire. Rappelons que dans le cas d'une carburation par le mélange 20%CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> en programmation de température, le rapport C/W après les dix heures d'isotherme à 800°C est de l'ordre de 1,4. Il est possible que le rapport C/W



déterminé dans le cadre de l'expérience type "Boudart" soit sous-estimé, en effet, il est difficile d'estimer le temps 0 puisque le mélange 80%CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> est envoyé alors que le solide se trouve déjà à 830°C.

Après nettoyage sous H<sub>2</sub>, 5 heures en isotherme à 700°C et la passivation habituelle, on obtient les caractérisations physico-chimiques rassemblées dans le **tableau III.38**.

DRX	WC
Analyse élémentaire	
C/W	0,89
O/W	0,39
SPX	
El(W4f <sub>7/2</sub> )	carbure : 32,3 eV - W <sup>6+</sup> : 36 eV - W <sup>4+</sup> : 34 eV
C <sub>T</sub> /W <sub>T</sub>	1,8
O <sub>T</sub> /W <sub>T</sub>	1,0
%W carbure	73
Aire spécifique (physisorption de N <sub>2</sub> )	13 m <sup>2</sup> /g
Chimisorption de CO	74 μmol/g de cat.

**Tableau III.38 :**  
Caractérisations physico-chimiques de l'échantillon WCWO3F4

### I.3.1/ PAWC1

PAWC1 a été carburé selon le mode opératoire de PKB3. Il est ensuite nettoyé sous H<sub>2</sub> à 800°C pendant cinq heures et passivé selon la méthode habituelle. Les caractéristiques physico-chimiques obtenues sont reportées dans le **tableau III.39**.

DRX	WC+W <sub>2</sub> C
Analyse élémentaire	
C/W	0,67
O/W	0,80
SPX	
El(W4f <sub>7/2</sub> )	carbure : 32,3 eV - W <sup>6+</sup> : 36 eV - W <sup>4+</sup> : 34 eV
C <sub>T</sub> /W <sub>T</sub>	1,6
O <sub>T</sub> /W <sub>T</sub>	1,4
%W carbure	66
Aire spécifique (physisorption de N <sub>2</sub> )	16 m <sup>2</sup> /g

**Tableau III.39 :**  
Caractérisations physico-chimiques de l'échantillon PAWC1



Le **tableau récapitulatif III.40** qui compare deux à deux des catalyseurs préparés dans des conditions identiques mais sans ou avec recirculation du mélange carburant et piégeage de l'eau formée, montre l'efficacité d'un piégeage de l'eau.

Catalyseurs	Recirculation	Piégeage de l'eau	Aire spécifique (m <sup>2</sup> /g)
WC3'R1GL	non	-	3
WCWO3F4	oui	éthanol+azote liquide	13
PKB3	non	-	8
PAWC1	oui	carboglance+acétone	16

**Tableau III.40 :**  
Comparaison de carburations différenciées par la présence d'une recirculation

#### I.4/ Influence de la teneur en méthane dans le mélange carburant

Nous avons fait varier la teneur en méthane de 20 (chapitre II) à 100% dans l'hydrogène.

##### I.4.1/ Suivi chromatographique de l'étape de réduction et carburation

Les **figures III.66a à c** (page 23 de l'annexe I) représentent trois expériences de réduction-carburation d'un oxyde de tungstène WO<sub>3</sub> Fluka réalisées à pression atmosphérique dans des conditions communes de masse d'oxyde (2 g), de débit (30 L/h), de pression totale en réactifs (1 atm), de montée en température (1°C/min), de température maximale du traitement (800°C) et de durée de l'isotherme à 800°C (2 h) dans un mélange CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> non dilué. Elles diffèrent par les rapports P<sub>CH<sub>4</sub></sub>/(P<sub>CH<sub>4</sub></sub>+P<sub>H<sub>2</sub></sub>) respectivement égaux à 0,5, 0,75 et 1.

Afin d'étudier l'influence de P<sub>CH<sub>4</sub></sub> indépendamment de celle de P<sub>H<sub>2</sub></sub>, nous avons réalisé une expérience de réduction-carburation de l'oxyde de tungstène WO<sub>3</sub> Fluka dans des conditions identiques à celles énoncées ci-dessus mais dans un mélange CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub> 50/50 (**figure III-68d**, page 24 de l'annexe I).

A titre de comparaison, nous considérerons également l'expérience de réduction et carburation réalisée par Leclercq et coll. [3] (échantillon WC1) pour un rapport P<sub>CH<sub>4</sub></sub>/(P<sub>CH<sub>4</sub></sub>+P<sub>H<sub>2</sub></sub>) de 0,2 et une pression totale de 1 atm. Si la masse d'oxyde (3,5 g) et la montée en température (0,83°C/min) sont comparables, cette expérience diffère des quatre premières par la valeur du débit (10 L/h) et celle de la température maximale du traitement (900°C).

Le **tableau III.41** rassemble les températures relatives aux différents événements se produisant au cours de l'expérience, consommation de CH<sub>4</sub> et productions de CO, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O.

Expériences	A	B	C	D	E
Catalyseurs	JF50	JF75	JF100	JF50N2	WC1
Figures					
$P_R$ ( $R = CH_4 + H_2$ ou $CH_4$ )	1 atm	1 atm	1 atm	0,5 atm	1 atm
$P_{CH_4}/P_R$	0,5	0,75	1	1	0,2
$P_{H_2}/P_R$	0,5	0,25	0	0	0,8
<u>Consommation <math>CH_4</math></u>					
Température début	515-540	505-530	580-605	755-780	550
Température max.	640	655	755	780	650, 750 et 785
Température fin	800 (2h)	800 (1h15)	800 (1h15)	800 (1h15)	900
<u>Production <math>H_2O</math></u>					
Température début	385	530-555	505-530	680-705	300
Température max.	565 et 640	605	755	800	630 et 770
Température fin	720-745	680	755-780	800 (25 mn)	900
<u>Production CO</u>					
Température début	515-540	505-530	580-605	755-780	550
Température max.	640	630	755	780	740
Température fin	720-745	680-705	800 (25 mn)	780-800	900
<u>Production <math>CO_2</math></u>					
Température début	-	555-580	680-705	730-755	700
Température max.	-	605	755	780	760
Température fin	-	655-680	755-780	780-800	800

Tableau III.41 :

Températures(en °C) relatives à la consommation de  $CH_4$  et aux productions de  $H_2O$ , CO et  $CO_2$

En présence d'un mélange  $CH_4/H_2$ , nous avons vu que les réactions susceptibles d'intervenir étaient les réactions de réduction de l'oxyde par l'hydrogène ou par le méthane, les réactions de carburation, la décomposition du méthane et les réactions de reformage du  $CH_4$  par l'eau de réduction (page 142).

Dans les expériences C et D, il n'y a initialement pas d'hydrogène. La réduction de l'oxyde de tungstène va donc vraisemblablement se faire par action du méthane ou par action de l'hydrogène issu de la décomposition du méthane. Les réactions pouvant intervenir sont donc les mêmes que pour les expériences de carburation sous mélange  $CH_4/H_2$ .

Les formules permettant l'obtention des rapports  $X/N_0$ ,  $Y/N_0$ ,  $Z/N_0$  et  $N(H_2O)/N_0$  définies page 143 restent donc valables. L'évolution des courbes  $X/N_0$  et  $[Y+2Z+N(H_2O)]/N_0$  en fonction du temps est représentée figures III.67a à d (page 24 de l'annexe I) et celle de la quantité d'oxygène éliminé au cours de la réduction par atome de tungstène présent dans l'échantillon (O/W) et de la quantité de carbone retenu soit au cours de la carburation ou lors du dépôt de carbone libre par atome de tungstène (C/W) dans les figures III.68a à d (page 25 de l'annexe I).

Avant d'étudier les résultats d'une manière détaillée, commençons par comparer la réduction de l'oxyde de tungstène en présence et en absence d'hydrogène. La formation de CO et de H<sub>2</sub>O dans la synthèse des échantillons JF100 et JF50N<sub>2</sub> (sans H<sub>2</sub>) montre que CH<sub>4</sub> réduit complètement WO<sub>3</sub> en W métal (rapport final O/W ≈ 3). Cependant CH<sub>4</sub> est un agent réducteur moins efficace que H<sub>2</sub> puisque la production de CO et de H<sub>2</sub>O commence à des températures nettement plus élevées en absence d'hydrogène dans le mélange réactionnel.

Considérons ensuite les préparations qui ont eu lieu en présence d'hydrogène. En ce qui concerne la réduction, la production d'eau a lieu en 2 étapes distinctes lorsque P<sub>H<sub>2</sub></sub> est égale à 0,8 et 0,5 atm. Cependant, la 1<sup>ère</sup> étape démarre à une température plus élevée pour P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 0,5 atm (385°C contre environ 300°C lorsque P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 0,8 atm). La vitesse de réduction correspondant à la 1<sup>ère</sup> étape est donc fortement influencée par la pression d'hydrogène. Par ailleurs la quantité d'oxygène consommé lors du 1<sup>er</sup> pic de production d'eau, ainsi que la position du maximum et du minimum correspondant à ces 1<sup>er</sup> pics sont également fortement influencées par P<sub>H<sub>2</sub></sub> (**tableau III.42**).

P <sub>H<sub>2</sub></sub>	O/W	Max.	Min.
0,8	1,4	630 ou 650	vers 680-700
0,5	1,2	565	580

**Tableau III.42 :**

Comparaison des rapports O/W des expériences A et B au cours du 1<sup>er</sup> pic de réduction

Ces résultats peuvent s'interpréter simplement si la réduction de WO<sub>2</sub> en W est plus fortement influencée par une diminution de la pression partielle d'hydrogène que celle de WO<sub>3</sub> en WO<sub>2</sub>.

La réduction des oxydes de tungstène s'accompagne également de la production de CO et d'une très faible quantité de CO<sub>2</sub>. Cette production ne devient importante que vers la fin du 1<sup>er</sup> pic de production de H<sub>2</sub>O, en fait lorsque le rapport O/W est voisin de 1.

Lorsque P<sub>H<sub>2</sub></sub> est égale à 0,25 atm, on ne distingue plus de minimum de production d'eau, mais seulement un pic qui débute vers 550°C et dont le maximum se situe vers 605°C. Une seconde étape se manifeste par la présence d'un épaulement vers 650°C pour un rapport O/W voisin de 1. La production de CO commence plus tôt, pour un rapport O/W voisin de 0,2-0,3. Notons que la température d'apparition de CO est une fonction de P<sub>CH<sub>4</sub></sub>, la pression partielle du méthane : elle est respectivement de 550, 540 et 530°C pour P<sub>CH<sub>4</sub></sub> = 0,2 - 0,5 et 0,75 atm. De même, plus P<sub>CH<sub>4</sub></sub> est élevée, plus le degré moyen de réduction de WO<sub>3</sub> (rapport O/W) correspondant au début de production de CO est faible (**tableau III.43**).

catalyseur	O/W - début de production de CO
WC1	0,64
JF50	0,48
JF75	0,24

Tableau III.44 :

Comparaison de la valeur du rapport O/W au début de la production de CO

La production de CO augmente lorsque  $P_{CH_4}$  augmente puisque les rapports CO/H<sub>2</sub>O en fin de réduction sont respectivement de 0,27 - 0,54 et 1,86 pour  $P_{CH_4}/P_{H_2} = 0,25, 1$  et 3.

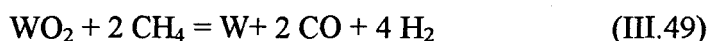
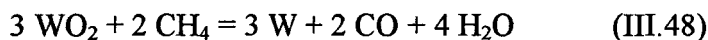
Toutes ces observations peuvent se rationaliser si l'on admet que :

- l'hydrogène est nettement plus efficace que CH<sub>4</sub> pour la réduction de WO<sub>3</sub> en WO<sub>2</sub>, la vitesse de cette étape dépend de la pression d'hydrogène ;

- pour la réduction ultérieure de WO<sub>2</sub> en W métal, la compétition est moins en défaveur de CH<sub>4</sub> que de H<sub>2</sub> et la proportion de réduction par H<sub>2</sub> (production de H<sub>2</sub>O) et par CH<sub>4</sub> (production de CO et de CO<sub>2</sub>) dépend du rapport  $P_{CH_4}/P_{H_2}$ .

Notons que CH<sub>4</sub> est sans doute un meilleur réducteur de WO<sub>2</sub> que H<sub>2</sub>, puisque, si la température de début de réduction de WO<sub>3</sub> (en WO<sub>2</sub>) est plus élevée quand  $P_{H_2}$  est faible, au contraire, la température de fin de réduction décroît quand  $P_{H_2}$  décroît (donc quand  $P_{CH_4}$  croît).

La réduction de WO<sub>2</sub> par CH<sub>4</sub> peut avoir lieu selon les équations bilan suivantes :



ces deux réactions peuvent ne pas avoir lieu en une seule étape élémentaire, la réduction de WO<sub>2</sub> pouvant être précédée par la décomposition de CH<sub>4</sub> ( $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ ), WO<sub>2</sub> étant ensuite réduit par C et H<sub>2</sub>.

Les rapports CO/H<sub>2</sub>O du nombre de moles de CO et de H<sub>2</sub>O produites au cours de la seconde étape de réduction sont toujours très supérieurs à la valeur théorique de 0,5 prévue par la réaction (III.48) : rapports compris entre 1 et 6,6, à la fois pour JF50 et JF75. Ceci montre donc qu'une éventuelle réduction de WO<sub>2</sub> par CH<sub>4</sub> se fera essentiellement avec formation de CO et de H<sub>2</sub> (soit directement selon l'équation de réaction (III.49), soit par l'intermédiaire de la décomposition de CH<sub>4</sub>). Notons qu'aux températures de début de production de CO, la thermodynamique autorise la réaction de décomposition de CH<sub>4</sub> dans les conditions expérimentales.

Cependant il faut remarquer que CO et CO<sub>2</sub> peuvent être produits, non seulement lors de la réduction directe des oxydes par CH<sub>4</sub>, mais également par reformage à l'eau du méthane ( $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3 \text{ H}_2$ ). La vitesse de cette dernière réaction est sans doute une fonction de  $P_{CH_4}$ , de même

l'équilibre thermodynamique sera déplacé vers la formation de CO puisque le rapport  $P_{H_2O}/P_{CO}$  diminue. Néanmoins, tous les rapports CO/H<sub>2</sub>O calculés pour les préparations des différents catalyseurs sont très inférieures aux valeurs correspondant à l'équilibre thermodynamique pour le reformage à l'eau. Si elle se produit, cette réaction n'est donc pas très rapide.

Il est difficile de privilégier l'une ou l'autre explication à la lumière de nos résultats.

En absence d'hydrogène dans le mélange réactionnel de départ la production de CO et celle de l'eau commencent à des températures nettement plus élevées. De plus, la réduction a lieu en une seule étape. Ces résultats illustrent bien, là encore, le fait que CH<sub>4</sub> est un agent réducteur moins efficace que H<sub>2</sub>, au moins pour l'étape de réduction de WO<sub>3</sub> en WO<sub>2</sub>. Puisqu'on observe un seul pic de production de H<sub>2</sub>O et de CO, il semblerait que, WO<sub>2</sub> soit réduit en W métal aussitôt formé.

Examinons maintenant les résultats de carburation. Il faut d'abord remarquer que la consommation de CH<sub>4</sub> pour la production de carbone (soit carbure, soit libre) (courbe X/No) démarre sensiblement en même temps que la production de CO, ce qui pourrait être considéré comme un argument en faveur de la production de CO par réduction de WO<sub>2</sub> via la décomposition de CH<sub>4</sub>. Par ailleurs, le début de production de carbone démarre pour des degrés moyens de réduction de WO<sub>3</sub> (rapport O/W) variables suivant la teneur en hydrogène du mélange carburant : plus la teneur en H<sub>2</sub> est faible, plus la "carburation" (en fait dépôt de C) commence pour un rapport O/W faible (**figures III.68a à d**).

De plus le pic de consommation de CH<sub>4</sub> est d'autant plus étroit que la teneur en H<sub>2</sub> est faible.

Si l'on admet que l'apparition de CO est l'indice du début de réduction de WO<sub>2</sub> en W, on explique bien les variations de début de carburation, par le fait que la carburation se fait uniquement à partir du W métal. De même, plus P<sub>CH<sub>4</sub></sub> est élevée, plus la vitesse de réduction de WO<sub>2</sub> en W est grande, par conséquent, plus la durée de carburation sera réduite. Il semblerait donc que la carburation du W métal soit rapide, dans les conditions de notre étude, l'étape limitante de la carburation à partir de WO<sub>3</sub> serait donc la formation de W métal. Notons que cette conclusion est en bon accord avec le suivi de carburation par DRX qui n'a jamais révélé l'apparition d'une phase W métal.

On peut enfin noter que, plus la teneur en CH<sub>4</sub> dans le mélange carburant est élevée, plus le rapport C/W qui correspond à la consommation de CH<sub>4</sub> pour la carburation et le dépôt de carbure libre est élevé : rapports C/W : 1,3, 1,3, 2,1, 2,1 et 2,2 respectivement pour les solides PKB3, JF50, JF75, JF100 et JF50N<sub>2</sub>.

En résumé l'étape de réduction de  $\text{WO}_3$  en  $\text{WO}_2$  se fait beaucoup plus rapidement par  $\text{H}_2$  que par  $\text{CH}_4$ . Elle est bien entendu influencée par la pression de  $\text{H}_2$ . Au contraire, pour l'étape ultérieure de réduction de  $\text{WO}_2$  en  $\text{W}$ , il semble que  $\text{CH}_4$  soit un meilleur réducteur que  $\text{H}_2$ . Les produits gazeux dans cette étape sont essentiellement  $\text{CO}$  et  $\text{H}_2$ . Là encore, cette seconde étape, qui va conditionner celle de formation des carbures, est d'autant plus rapide que  $P_{\text{CH}_4}$  est élevée. La carburation aura donc lieu à une température plus basse lorsque  $P_{\text{CH}_4}$  sera élevée, à condition toutefois que l'on opère en présence d'hydrogène afin de réaliser la 1ère étape de réduction en  $\text{WO}_2$ .

Après les deux heures d'isotherme à  $800^\circ\text{C}$  sous mélange carburant, on procède au post-traitement de nettoyage du carbone libre sous flux d'hydrogène deux heures à  $800^\circ\text{C}$  et à la passivation du catalyseur ( $0,4\%\text{O}_2/\text{N}_2$ , 15 L/h, 2 heures). Nous verrons au chapitre suivant que le traitement de nettoyage semble conduire à une légère décarburation des solides puisque le rapport  $\text{C}/\text{W}$  (obtenu par bilan chromatographique) dans les échantillons JF50, JF75, JF100 et JF50N2 est respectivement 0,94 - 0,92 - 0,93 et 0,93.

#### I.4.2/ Caractérisations physico-chimiques

##### *I.4.2.1/ Analyse par diffraction des rayons X*

L'interprétation des diagrammes de DRX (**figure III.69**, page 26 de l'annexe I) des solides de la série JF est rendue difficile par le fait d'une mauvaise résolution inhérente à l'échantillon ; une augmentation du temps de comptage et une diminution du pas de mesure améliore quelque peu celle-ci (**figure III.70**, page 26 de l'annexe I). Les quatre solides se caractérisent par une phase WC facilement identifiable. On note également, pour chacun des diagrammes, une raie de diffraction positionnée en  $2\theta \approx 40^\circ$  qui pourrait correspondre à la raie de diffraction d'intensité maximale de  $\text{W}_2\text{C}$  et de  $\text{W}$  métal (respectivement  $2\theta = 39,564^\circ$  et  $2\theta = 40,265^\circ$ ). La détection de raies en  $2\theta \approx 34,5^\circ$  et  $2\theta \approx 38^\circ$  atteste de la présence de la phase  $\text{W}_2\text{C}$  pour tous les échantillons, la proportion de celle-ci augmentant de façon significative lorsque la teneur en  $\text{H}_2$  dans le mélange carburant diminue (rapports des hauteurs des raies les plus intenses pour WC et  $\text{W}_2\text{C}$   $h_{\text{W}_2\text{C}}/h_{\text{WC}}$  respectivement égaux à 0,7 - 1,2 - 2,5 - 2,2 pour JF50, JF75, JF100 et JF50N2).

La présence de  $\text{W}_2\text{C}$  en masse laisse penser que les différentes carburations sont incomplètes, le  $\text{W}_2\text{C}$  formé ne s'étant pas totalement transformé en WC. Ceci est sans doute dû à une durée d'isotherme à  $800^\circ\text{C}$  sous mélange carburant trop faible (2 heures). On remarque également l'influence de la composition du mélange carburant sur la composition finale du solide. En effet, plus la teneur en  $\text{H}_2$  est faible, plus la proportion en phase  $\text{W}_2\text{C}$  est grande. Ceci concorde avec les

conclusions du paragraphe précédent selon lesquelles la réduction commençant à de plus hautes températures dans le cas où la teneur en hydrogène dans le mélange carburant était plus faible, voire inexistante (cas de JF50N2), la carburation était par là même retardée.

#### *1.4.2.2/ Analyse élémentaire*

Les résultats de l'analyse élémentaire, regroupés dans le **tableau III.44**, semblent confirmer l'hypothèse d'une carburation incomplète. En effet, le rapport C/W relativement faible par comparaison avec celui d'un WC stoechiométrique résulte vraisemblablement de la présence de  $W_2C$  en masse.

Catalyseurs	C%	O%	W%	T%	C/W	O/W
WC théorique	6,13	-	93,87	100	1	-
$W_2C$ théorique	3,16	-	96,84	100	0,5	-
JF50	4,62	3,76	86,27	94,65	0,82	0,50
JF75	3,80	4,48	86,88	95,16	0,67	0,59
JF100	3,84	2,35	89,81	96	0,65	0,30
JF50N2	3,68	1,61	92,18	97,47	0,61	0,20

**Tableau III.44 :**  
Analyse élémentaire des échantillons

#### *1.4.2.3/ Analyse par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X*

Les spectres expérimentaux des niveaux  $W4f$ ,  $C1s$  et  $O1s$  des échantillons de la série JF sont rassemblés **figure III.71** (page 27 de l'annexe I). L'allure générale des signaux est similaire à celle observée pour l'échantillon PKB3. Nous avons décomposé les pics selon la procédure utilisée précédemment (page 163). A titre d'exemple, les décompositions réalisées sur le solide JF50 sont reportées **figure III.72** (page 28 de l'annexe I).

Au regard des énergies de liaison (**tableau III.45**), on peut conclure, pour chacun des solides, à la présence de carbure de tungstène en surface ( $E(W4f_{7/2}) = 32,3 \pm 0,2$  eV selon la référence énergétique) ainsi qu'à celles de phases oxydes  $W^{+6}$  et  $W^{+4}$ . Les proportions des différentes espèces varient selon l'échantillon (**tableau III.46**).

Il semblerait que le calcul du rapport carbone de type carbure sur tungstène inclus dans la phase carbure  $Cc/Wc$  indique une sous-stoechiométrie de surface pour les échantillons JF50N2 et JF100 ( $Cc/Wc = 0,8$ ) qui peut être reliée à la présence de la phase carbure  $W_2C$  détectée par DRX.

Catalyseurs	PKB3		JF50		JF75		JF100		JF50N2	
	Réf. 1	Réf. 2	Réf. 1	Réf. 2	Réf. 1	Réf. 2	Réf. 1	Réf. 2	Réf. 1	Réf. 2
(W4f <sub>7/2</sub> ) <sub>carbure</sub>	32,5	32,3	32,3	32,3	32,2	32,3	32,4	32,1	32,5	32,1
(W4f <sub>7/2</sub> ) <sub>W<sup>6+</sup></sub>	36,3	36,1	36,1	36,1	36	36,1	36,4	36,1	36,5	36,1
(W4f <sub>7/2</sub> ) <sub>W<sup>4+</sup></sub>	34,1	33,9	34	34	33,9	34	34	33,7	34,1	33,7
$\Delta E^*$	5,9		5,9		5,9		6,1		6,1	
C <sub>C</sub>	283,4	283,2	283,3	283,3	283,3	283,4	283,5	283,2	283,6	283,2
C <sub>1</sub>	285	284,8	285	285	285	285,1	285	284,7	285	284,6
C <sub>x1</sub>	287	286,8	286,7	286,7	286,8	286,9	286,7	286,4	286,6	286,2
C <sub>x2</sub>	288,7	288,5	288,7	288,7	288,6	288,7	289,1	288,8	288,8	288,4
O <sub>W</sub>	531,6	531,4	531,1	531,1	531,1	531,2	531,5	531,2	531,5	531,1
O <sub>C</sub>	533,6	533,4	533	533	533,1	533,2	533,4	533,1	533,1	532,7

Réf. 1 : référence énergétique : C1s du carbone libre à 285 eV

Réf. 2 : référence énergétique : W4f<sub>5/2</sub> de l'espèce W<sup>6+</sup> à 38,2 eV

\* $\Delta E = EI(W4f_{5/2})W^{6+} - EI(W4f_{7/2})W^{(0)}$

**Tableau III.45 :**

Energies de liaison des différentes composantes des niveaux W4f, C1s et O1s

Catalyseurs	PKB3	JF50	JF75	JF100	JF50N2
C <sub>T</sub> /W <sub>T</sub>	1,7	1,3	1,1	1,2	1,1
O <sub>T</sub> /W <sub>T</sub>	1,0	1,3	1,5	1,6	1,7
%W <sub>carbure</sub>	72	68	61	57	53
%W <sup>+4</sup>	8	7	7	5	6
%W <sup>+6</sup>	20	25	32	38	41
Cc/Wc	1,2	1,1	1,0	0,8	0,8

**Tableau III .46 :**

Composition de surface des échantillons

#### 1.4.2.4/ Aire BET et aire active

Les aires spécifiques des échantillons varient de 3 à 19 m<sup>2</sup>/g (**tableau III.47**). A l'exception du solide JF75, les aires actives, déterminées par chimisorption de CO (**figures III.73a à d**, page 29 de l'annexe I), sont 3 à 5 fois moins importantes que les aires BET. La valeur de l'aire spécifique obtenue pour l'échantillon JF75 est difficilement explicable. En effet, une telle valeur pourrait laisser penser que le solide a fritté au cours de sa synthèse, or sa capacité à chimisorber CO comparable à celle de JF50 tend à prouver le contraire ; si on se réfère aux autres échantillons de la série, une aire active de 4,8 m<sup>2</sup>/g serait à rapprocher d'une aire spécifique de 14 m<sup>2</sup>/g (rapport 3).

Les aires spécifique et active de l'échantillon JF50 sont nettement supérieures à celles de PKB3 (aire BET : 8 m<sup>2</sup>/g, aire active : 1,5 m<sup>2</sup>/g).



Echantillons	Aire BET	nW surf ( $\mu\text{mol/g}$ de cata.)	nCO ads ( $\mu\text{mol/g}$ de cata.)	nCO/nW	Aire active ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
JF50	19	315	95	0,30	5,7
JF75	3	50	80	1,61	4,8
JF100	9	149	30	0,20	1,8
JF50N2	6	100	35	0,35	2,1

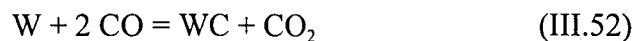
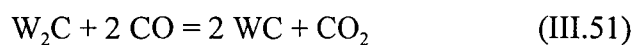
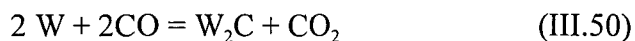
**Tableau III.47 :**  
Aire spécifique et aire active des échantillons

### I.4.3/ Conclusion

Il semblerait que, compte tenu de la combinaison des réactivités respectives de  $\text{H}_2$  pour la réduction de  $\text{WO}_3$  en  $\text{WO}_2$  et de  $\text{CH}_4$  pour la réduction de  $\text{WO}_2$  en W, l'optimum de composition du mélange carburant  $\text{CH}_4\text{-H}_2$  soit proche de 50-50. C'est en effet ce mélange qui a conduit au solide ayant à la fois la meilleure aire spécifique totale et la meilleure capacité de chimisorption de CO. Par ailleurs, même si la DRX montre la formation d'une petite quantité de  $\text{W}_2\text{C}$ , l'analyse SPX indique que la stoechiométrie de surface est celle de WC et la proportion de phase oxyde de tungstène est la plus faible.

## II/ CARBURATION PAR LE MONOXYDE DE CARBONE

Le monoxyde de carbone est également un agent carburant couramment utilisé dans la synthèse des carbures [1, 37, 43, 44]. Nous avons réalisé quelques essais de carburation par CO afin de comparer les solides obtenus aux échantillons carburés par le mélange  $\text{CH}_4\text{-H}_2$ . Ceci ne constitue qu'une étude préliminaire à partir de CO pur. Une étude plus poussée de la carburation par CO devrait en effet passer par l'emploi d'un mélange CO- $\text{CO}_2$  qui, dans certaines conditions (voir diagramme thermodynamique, chapitre I, page 124), devrait permettre d'obtenir des carbures purs exempts de carbone libre excédentaire. Néanmoins, nous avons choisi de commencer en employant CO pur qui va conduire à un dépôt de carbone, comme le mélange  $\text{CH}_4\text{-H}_2$  de manière à mieux cerner l'influence de la seule étape de carburation. Les différentes réactions pouvant se produire sont les suivantes :



## II.1/ Etude de la carburation

### II.1.1/ Etude du suivi chromatographique

Nous avons effectué, par carburation du W métal par CO, la préparation de quatre échantillons appelés WCCO<sub>x</sub> avec x = 1 à 4. Les échantillons WCCO1 et WCCO2 ont été carburés sous CO pur et les deux autres par un mélange CO-He 50-50 afin d'avoir une idée de l'influence de P<sub>CO</sub>. Les conditions de préparation des échantillons WCCO<sub>x</sub> sont résumées dans le **tableau III.48**.

Comme pour la carburation par le mélange CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>, le tungstène métal a été préparé par réduction sous H<sub>2</sub> à 600°C d'un échantillon de l'ordre de 3 g de WO<sub>3</sub> Fluka. A la fin de la réduction, l'échantillon est refroidi jusqu'à la température ambiante (sauf WCCO1) sous flux d'hydrogène afin de procéder à la carburation en programmation de température. La suite a lieu selon la procédure standard (chapitre II, page 159 et [3]) : élimination du carbone libre par H<sub>2</sub> avant passivation.

L'évolution de la composition du mélange en sortie de réacteur pour les échantillons WCCO<sub>x</sub> (x = 2 à 4) est représentée dans la **figure III.74** (page 30 de l'annexe I). Comme prévu d'après les réactions III.50 à III.53, la disparition de CO s'accompagne de l'apparition de CO<sub>2</sub>. Les courbes de la **figure III.74** ont toutes une allure analogue puisque la formation de CO<sub>2</sub> a lieu en deux étapes. Les températures correspondant aux différents événements sont rassemblées dans le **tableau III.49**.

Echantillon	WCCO2	WCCO3	WCCO4
T° de début de formation de CO <sub>2</sub>	170	270	170
T° 1 <sup>er</sup> max	585	565	575
T° début 2 <sup>ème</sup> pic	615	595	595
T° 2 <sup>ème</sup> max	635	625	635
T° fin formation de CO <sub>2</sub>	800	650	650

T° : température en °C

**Tableau III.49 :**  
Données concernant la carburation

La pression partielle de CO ne semble pas avoir une influence très marquée sur la formation de CO<sub>2</sub>. Remarquons que les températures des maximums de consommation de l'agent carburant (environ 580 et 630°C) sont bien plus faibles que lors de la carburation par CH<sub>4</sub>.

Pour quantifier la consommation de carbone, nous avons procédé comme précédemment à partir de bilans matière. Les calculs, détaillés dans l'annexe V, ont conduit aux relations suivantes :

CATALYSEURS	WCCO1	WCCO2	WCCO3	WCCO4
Précurseur	WO <sub>3</sub> Fluka	WO <sub>3</sub> Fluka	WO <sub>3</sub> Fluka	WO <sub>3</sub> Fluka
Masse	3,21 g	2,83 g	3,85 g	3,85 g
Séchage	N <sub>2</sub> D <sub>N<sub>2</sub></sub> =10l/h TA→550°C, 1°C/mn Isotherme 10h - Retour à TA		He D <sub>He</sub> =10l/h TA→550°C, 1°C/mn Isotherme 10h - Retour à TA	
Réduction	H <sub>2</sub> D <sub>H<sub>2</sub></sub> =10l/h TA→600°C, 1°C/mn Isotherme 10h			
Carburation	CO pur D <sub>CO</sub> =10l/h 600°C→900°C, 1°C/mn Isotherme 10h - Retour à TA	CO pur D <sub>CO</sub> =10l/h TA→800°C, 1°C/mn Isotherme 10h - Retour à TA	CO/He (1/1) D <sub>T</sub> =10l/h TA→650°C, 1°C/mn Isotherme 10h - Retour à TA	
Nettoyage	H <sub>2</sub> D <sub>H<sub>2</sub></sub> =10l/h TA→800°C, 1°C/mn Isotherme 5h - Retour à TA	H <sub>2</sub> D <sub>H<sub>2</sub></sub> =8l/h TA→800°C, 1°C/mn Retour à TA	H <sub>2</sub> D <sub>H<sub>2</sub></sub> =8l/h TA→725°C, 0,8°C/mn Retour à TA	H <sub>2</sub> D <sub>H<sub>2</sub></sub> =8l/h TA→725°C, 0,8°C/mn Retour à TA
Purge	N <sub>2</sub> D <sub>N<sub>2</sub></sub> =10l/h TA Jusqu'à disparition du pic d'H <sub>2</sub> en chromatographie		He D <sub>He</sub> =10l/h TA Jusqu'à disparition du pic d'H <sub>2</sub> en chromatographie	
Passivation	2%O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> D <sub>T</sub> =5l/h - TA - 5h		2%O <sub>2</sub> /He D <sub>T</sub> =5l/h - TA - 5h	0,2%O <sub>2</sub> /He D <sub>T</sub> =5l/h - TA - 5h

Tableau III.48 :  
Conditions expérimentales relatives aux synthèses des échantillons WCCO1, WCCO2, WCCO3 et WCCO4

- carburation par CO pur

$$\frac{X}{N_0} = \frac{P_{0CO} - P_{CO}}{2P_{0CO} - P_{CO}} \quad (\text{III.54})$$

$$\frac{X}{N_0} = \frac{P_{CO_2}}{P_{0CO} + P_{CO_2}} \quad (\text{III.55})$$

- carburation par le mélange CO/He (1/1)

$$\frac{X}{N_0} = \frac{2(P_{0CO} - P_{CO})}{4P_{0CO} - P_{CO}} \quad (\text{III.56})$$

$$\text{ou } \frac{X}{N_0} = \frac{2P_{CO_2}}{2P_{0CO} + P_{CO_2}} \quad (\text{III.57})$$

La formation de CO<sub>2</sub> étant beaucoup plus facile à déceler que la diminution de la concentration en CO, nous avons préféré employer les formules III.55 et III.57 pour le calcul de X/N<sub>0</sub>. L'intégration des courbes X/N<sub>0</sub> permet de suivre l'évolution du rapport C/W (C = nombre d'atomes de carbone consommé) en fonction du temps (**figure III.75**, page 31 de l'annexe I). Nous avons décomposé l'enveloppe de la courbe C/W = f(temps) en deux composantes I et II. Pour WCCO<sub>2</sub>, l'estimation de la première vague débutant vers 170°C conduit à un rapport C<sub>I</sub>/W égal à 0,99. La seconde étape commencerait vers 615°C et donnerait un rapport C<sub>II</sub>/W de 0,70.

S'il est difficile d'établir avec certitude les processus intervenant au cours de la carburation, la thermodynamique peut nous apporter des éléments de réflexion. Nous avons vu, en effet, au chapitre I sur l'étude thermodynamique des processus intervenant lors de la carburation par CO, que, contrairement au cas de la carburation par CH<sub>4</sub>, à basse température, le dépôt de carbone libre par la réaction de dismutation est très favorisé. On peut, par conséquent, prévoir que, lors des expériences en programmation de température, le dépôt de carbone libre se produira d'abord. C'est sans doute l'origine du premier pic de consommation de CO puisque la température de l'ordre de 200°C est bien trop faible pour permettre la diffusion du carbone dans la masse. Remarquons que le tungstène métal dont nous sommes partis est susceptible de jouer un rôle catalytique dans la dismutation de CO.

Le dépôt de carbone libre s'intensifiant, le tungstène métal ne va plus être accessible et la vitesse de consommation de CO va diminuer. C'est l'origine de la diminution de la consommation de CO. Aux alentours de 600°C, la température est vraisemblablement suffisante pour que le carbone diffuse dans la masse et commence à carurer. Par là même, la surface retrouve un caractère métallique ou pseudo-métallique et la consommation de CO et donc le dépôt de carbone libre reprend.

Les résultats pour les trois échantillons sont assez semblables (**tableau III.50**). Remarquons cependant que le dépôt total de carbone est plus faible pour une pression de CO de 0,5 atm, sans doute par diminution du carbone libre.

Echantillons	Mélange carburant	C/W				
		1 <sup>ère</sup> étape		2 <sup>ème</sup> étape		total
		T (°C)	C/W	T (°C)	C/W	
WCCO2	CO	170-615	0,99	615-800	0,70	1,69
WCCO3	CO/He (1/1)	270-595	0,77	595-650	0,59	1,36
WCCO4	CO/He (1/1)	170-595	0,79	595-650	0,60	1,39

T : température

**Tableau III.50 :**  
Rapports C/W

### II.1.2/ Etude de la carburation du tungstène métallique par diffraction des rayons X

Afin de déterminer les températures de formation des différentes phases, nous avons réalisé une expérience de carburation d'un tungstène métallique (préparé par réduction de l'oxyde  $WO_3$  sous flux d'hydrogène à 600°C pendant 10h) en programmation linéaire de température "in situ" dans le diffractomètre RX.

La carburation est réalisée sans séchage préalable.

L'échantillon de tungstène métal est soumis à un flux de CO (3L/h) depuis la température ambiante (27°C) jusqu'à 800°C (1°C/min), température qui est maintenue pendant deux heures. On procède à un enregistrement à 27°C, puis à 200°C, ensuite tous les 50° jusqu'à 500°C et enfin tous les 20°C jusqu'à 800°C. Au cours de l'isotherme à 800°C, la prise de diagramme s'effectue toutes les heures.

Les **figures III.76 et III.77** (pages 32 et 33 de l'annexe I) représentent l'évolution de la carburation en fonction de la température, puis de la durée de l'isotherme.

Jusqu'à 620°C, la seule phase détectée est le W métal. A partir de 640°C, on note l'apparition de la phase  $W_2C$  au détriment du W métal. Dès 660°C,  $W_2C$  diminue et c'est le monocarbure de tungstène qui apparaît. Dès lors, WC augmente jusqu'à 760°C. La phase W métal est détectée pour la dernière fois à 700°C et  $W_2C$  à 740°C.

Signalons qu'à aucun moment on n'observe de carbone de type graphitique.

Le diagramme de la **figure III.78** a été réalisé de la même façon que celui de la page 158. Il représente l'évolution des différentes phases détectées au cours de la carburation en fonction de la température, puis de la durée de l'isotherme.

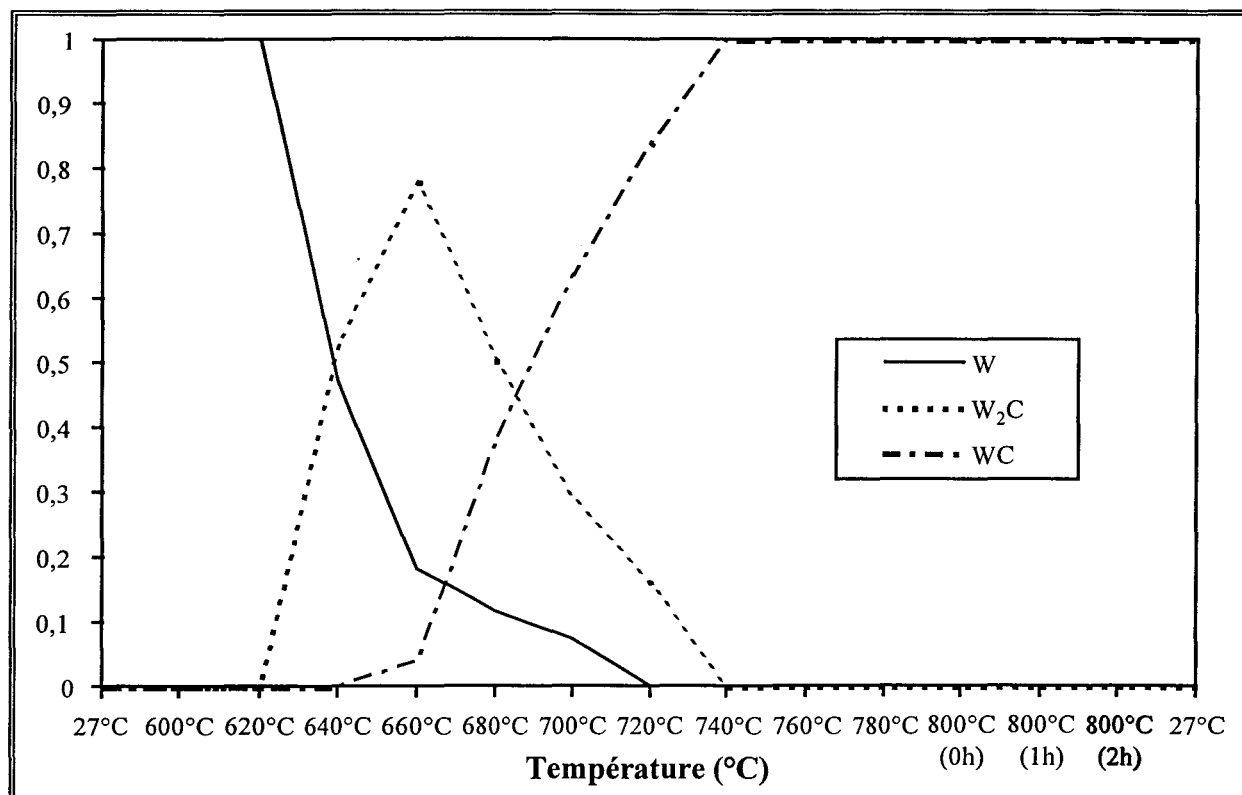


Figure III.78 :  
Evolution des différentes phases au cours de la carburation

Comparons cette expérience avec la synthèse de WCCO<sub>2</sub>. Rappelons que nous avons estimé deux étapes de consommation de carbone commençant respectivement à 170°C et à 615°C. Nous avons attribué la première étape à la formation de carbone libre et la deuxième à la diffusion du carbone dans la masse et donc à la carburation. Ceci est en bon accord qualitatif avec l'analyse DRX qui montre que la température de début de détection de W<sub>2</sub>C est comprise entre 620 et 640°C.

Par conséquent, l'ensemble des informations recueillies par la confrontation des résultats obtenus par ces deux méthodes laisse penser que la première étape de consommation de carbone est effectivement attribuable au craquage de CO et que la deuxième étape consiste en la carburation du tungstène métallique suivant la séquence W métal → W<sub>2</sub>C → WC.

## II.2/ Caractérisations physico-chimiques

Après la carburation, les solides sont refroidis jusqu'à la température ambiante et on procède au post-traitement de nettoyage du carbone libre. Après retour à température ambiante sous H<sub>2</sub>, on procède au balayage du réacteur sous azote ( $D_{N_2} = 10$  L/h) jusqu'à disparition du pic d'H<sub>2</sub> en chromatographie. L'azote est alors remplacé par un flux d'oxygène fortement dilué dans l'azote ou l'hélium (2%O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> pour WCCO1 et WCCO2, 2%O<sub>2</sub>/He pour WCCO3 et 0,2%O<sub>2</sub>/He pour WCCO4,

$D_T = 5 \text{ L/h}$ ) à température ambiante pendant cinq heures pour la passivation. Les solides sont alors remis à l'air et soumis aux différentes caractérisations physico-chimiques.

### II.2.1/ Analyse élémentaire

Echantillons	%C	%W	%O	%total	C/W	O/W
WC théorique	6,13	93,87		100	1	
WCCO1	5,36	93,97	1,85	101,18	0,87	0,23
WCCO2	5,10	94,04	2	101,14	0,83	0,24
WCCO3	5,14	93,47	2,48	101,09	0,84	0,30
WCCO4	4,96	92,80	2,68	100,44	0,82	0,33

**Tableau III.51 :**  
Analyse élémentaire des échantillons (pourcentage massique)

On remarque que malgré des conditions de carburation, de nettoyage et de passivation différentes, les quatre échantillons présentent des compositions massiques très proches les unes des autres et correspondent à des carbures WC légèrement sous-stoechiométriques (**tableau III.51**).

### II.2.2/ Analyse par diffraction des rayons X (**figure III.79**, page 34 de l'annexe I)

A l'exception du WCCO2 dont le diagramme DRX s'apparente à celui du WC hexagonal, les diagrammes des trois autres échantillons présentent, outre les raies correspondant à la phase WC, une raie supplémentaire de faible intensité pointée à  $2\theta \approx 40^\circ$ . Sachant que les raies de diffraction d'intensité maximale de  $W_2C$  et de W métal sont respectivement attendues en  $2\theta = 39,564^\circ$  et  $2\theta = 40,265^\circ$ , la raie observée en  $2\theta \approx 40^\circ$  peut correspondre soit à l'une ou l'autre de ces phases, soit à un mélange des deux.

Il faut signaler que l'expérience acquise par le laboratoire dans ce domaine nous a conduit à penser que la décarburation de WC sous hydrogène conduit directement au W métal. On n'observe jamais  $W_2C$ . Nous en avons donc conclu que lorsque par DRX, on détecte du W métal, celui-ci provient d'une décarburation alors que si on détecte  $W_2C$ , celui-ci doit provenir d'une carburation incomplète.

Etant donné les différences, à la fois dans la procédure de carburation (température maximale : 800 ou 650°C) et de nettoyage (température différente, durée plus ou moins longue), l'origine de cette raie supplémentaire n'est pas obligatoirement la même pour les quatre échantillons.

La carburation des solides WCCO1 et WCCO2 pendant dix heures à 900 ou 800°C a, en toute certitude, conduit à la phase WC polluée par du carbone libre. Celui-ci a été éliminé par des procédures différentes : durée beaucoup moins longue pour WCCO2. Or, nous montrerons au chapitre

suisant que le nettoyage du carbone libre sous  $H_2$  peut conduire à une décarburation partielle plus ou moins importante en fonction des paramètres du traitement. Nous verrons également (chapitre V) que lors de ce post-traitement, 0,09 atome de carbone par atome de tungstène pour WCCO1 et 0,03 pour WCCO2 ont été éliminés lors de la décarburation. Par conséquent, WCCO2 est peu ou pas décarburé, en tout cas moins que WCCO1, ceci correspond bien aux intensités relatives de la raie de DRX supplémentaire à  $2\theta \approx 40^\circ$ , cette phase supplémentaire est probablement le W métal. Au contraire, la carburation des deux autres échantillons WCCO3 et WCCO4 a été réalisée à plus basse température. Il est donc possible qu'elle ne soit pas complète et conduise à un mélange WC et  $W_2C$ . Par ailleurs, le suivi du post-traitement sous  $H_2$  ( $725^\circ C$  - faible durée) a conduit à une formule correspondant approximativement à WC (chapitre V). Ces solides ne seraient donc que très peu décarbures et la phase supplémentaire détectée par DRX pourrait donc être  $W_2C$ .

Signalons par ailleurs que, lors de l'étude de la carburation par CO pur des formes blanche ( $x = 1/3$ ) et jaune ( $x = 1$ ) de l'oxyde hydraté  $WO_3 \cdot xH_2O$  préalablement réduit sous  $H_2$ , Vidick et al. [37] ont obtenu, dans la plupart des cas, des mélanges  $W_2C$  et WC dans des proportions diverses selon le précurseur, la température et la durée du traitement. WC en tant que phase unique n'a été obtenu que dans le cas de carburations :

- à  $750^\circ C$  pendant 24 heures, le précurseur étant la forme jaune,
- à  $850^\circ C$  pendant 12 heures, le précurseur étant la forme blanche.

Il semble donc tout à fait probable que, dans le cas de WCCO3 et WCCO4, les solides présentent encore une petite quantité de  $W_2C$  à la fin du traitement carburant à  $650^\circ C$ .

En conclusion, les phases détectées par DRX sont vraisemblablement les suivantes :

- WCCO1 : WC + W,
- WCCO2 : WC,
- WCCO3 et WCCO4 : WC +  $W_2C$ .

### II.2.3/ Analyse par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X

Au regard du profil des niveaux C1s, O1s et W4f (**figure III.80**, page 35 de l'annexe I), les composés obtenus semblent présenter une surface proche des catalyseurs massiques obtenus par une carburation par le mélange  $CH_4/H_2$ .

En utilisant la même méthode de décomposition que celle décrite page 163 pour PKB3, nous mettons en évidence trois espèces tungstène, d'une part l'espèce carbure dont l'énergie de liaison  $El(W4f_{7/2})$  est égale à  $32,3 \pm 0,1$  eV (**tableau III.52**, référence C1s du carbone libre à 285 eV). Les deux autres phases sont des oxydes, à savoir l'espèce  $W^{6+}$  ( $El(W4f_{7/2}) = 36 \pm 0,1$  eV) et l'espèce  $W^{4+}$



( $EI(W4f_{7/2}) = 33,9 \pm 0,1$  eV). A titre d'exemple, nous avons représenté les décompositions réalisées sur les spectres de l'échantillon WCCO1 (**figure III.81**, page 36 de l'annexe I).

	WCCO1	WCCO2	WCCO3	WCCO4
$(W4f_{7/2})_{\text{carbure}}$	32,3	32,3	32,3	32,3
$(W4f_{7/2})_{W^{+4}}$	33,9	33,9	33,9	33,8
$(W4f_{7/2})_{W^{+6}}$	36	36	36,1	36,1
$\Delta E^*$	5,8	5,8	5,9	5,9
$CI=C_{\text{carbure}}$	283,4	283,4	283,4	283,4
$CII=C_{\text{libre}}$	285	285	285	285
CIII	286,8	286,5	286,4	286,8
CIV	288,6	287,9	287,9	288,8
$OI=O_W$	531,2	531,4	531,3	531,4
OII	533,2	533,3	533,3	533,3
$C_T/W_T$	1,5	1,7	1,5	1,7
$O_T/W_T$	1,2	1,2	1,3	1,3
$C_{\text{carbure}}/W_{\text{carbure}}$	1,1	1,2	1,1	1,2
$\%W_{\text{carbure}}$	73	68	61	63
$\%W_{\text{oxyde}}$	27	32	39	37
$\%W^{4+}$	9	9	9	8
$\%W^{6+}$	18	23	30	29

$$*\Delta E = \Delta E[(W4f_{7/2})_{\text{carbure}} - (W4f_{5/2})_{W^{6+}}]$$

**Tableau III.52 :**  
Données relatives à l'analyse SPX

Le pourcentage de la phase  $W^{4+}$  est sensiblement le même quel que soit l'échantillon (de 8,5 à 9,5%), la proportion de l'espèce  $W^{6+}$  varie de 18 à 30%. Ainsi, au niveau des espèces tungstène, les échantillons WCCO1 et WCCO2 sont relativement proches (environ 70% en phase carbure et 30% en phases oxydes). C'est également le cas des solides WCCO3 et WCCO4 (environ 60% en phase carbure et 40% en phases oxydes).

Les décompositions des signaux C1s et O1s mènent à des résultats similaires à ceux observés dans le cas des solides obtenus par carburation par le mélange  $CH_4-H_2$ .

Les quatre échantillons ont des compositions en surface assez proches (rapports  $C_{\text{total}}/W_{\text{total}}$  et  $O_{\text{total}}/W_{\text{total}}$ ). Le rapport  $C_{\text{carbure}}/W_{\text{carbure}}$  proche de 1 (1,1) atteste d'une stoechiométrie proche de WC en surface du solide.

**II.4.4/ Aire BET et aire active (tableau III.53)**

Echantillons	Aire BET (m <sup>2</sup> /g)	W <sub>surface</sub> (μmol/g de cata.)	CO <sub>ads.</sub> (μmol/g de cata.)	CO/W	Aire active (m <sup>2</sup> /g)
WCCO1	12	199	46	0,23	2,77
WCCO2	14	232	61	0,26	3,67
WCCO3	16	261	57	0,22	3,43
WCCO4	15	249	53	0,21	3,19

**Tableau III.53 :**  
Aire spécifique et aire active des échantillons

A l'exception de WCCO1 qui a été carburé cinq heures à 800°C, les aires spécifiques des échantillons carburés sous CO sont légèrement supérieures à celle des échantillons carbures de tungstène obtenu par carburation du tungstène métal par le mélange 20%CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> (14 à 16 m<sup>2</sup>/g à comparer à 8 à 12 m<sup>2</sup>/g). Les aires actives, déterminées par chimisorption de CO (**figures III.82a à d**, page 37 de l'annexe I), en admettant une stoechiométrie moyenne de un atome de CO adsorbé par atome de W en surface, sont environ 4 à 5 fois plus faibles que les aires spécifiques et tout à fait comparables à celles obtenues dans le cas des solides carburés par le mélange 20%CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>.

**II.5/ Conclusion**

L'étude du suivi chromatographique de la carburation du tungstène métallique par le monoxyde de carbone en programmation linéaire de température (1°C/min) jusqu'à 800°C, température maintenue pendant dix heures (WCCO2) a permis de préciser les analogies et différences vis-à-vis de la carburation réalisée dans les mêmes conditions de température mais sous mélange 20%CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> (WCWO3F2, page 189). Dans les deux cas, l'évolution de la consommation de l'agent carburant en fonction du temps et de la température présente deux maximums, ceux-ci étant déplacés d'environ 100°C vers les hautes températures pour l'échantillon carburé sous 20%CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> (565-625°C à comparer à 660-720°C). Cependant, ces deux pics de consommation n'ont pas la même origine. En effet, dans le cas de WCWO3F2, le premier pic correspond à la formation de W<sub>2</sub>C, le second à la transformation en WC ; pour la carburation par CO, le premier pic est attribuable à la décomposition de l'agent carburant CO et le second à la carburation proprement dite qui commencerait vers 615°C, soit une température d'environ 45°C plus basse que dans le cas du méthane/hydrogène. Il est donc possible de carburer le tungstène métallique à de plus basses températures sous CO que sous mélange 20%CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>. Les carburations de WCCO3 et WCCO4 réalisées à 650°C confirment ce résultat même s'il semble que les solides résultants soient constitués d'un mélange de phases WC et W<sub>2</sub>C, la

deuxième étant minoritaire.

Cette grande différence de réactivité de CO et de CH<sub>4</sub> vis-à-vis du tungstène métal est sans doute à relier à la stabilité thermodynamique des deux agents carburants. CO est instable à basse température et se décompose en C et CO<sub>2</sub> dès que la cinétique de réaction est suffisante. C peut alors réagir avec W métal. Par contre, dans les mélanges CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>, la carburation du W ne pourra intervenir que lorsque la décomposition de CH<sub>4</sub> est thermodynamiquement possible, c'est-à-dire à température élevée.

L'effet bénéfique d'une carburation sous CO est attesté par des aires spécifiques légèrement supérieures que lors d'une carburation sous 20%CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> (15-16 m<sup>2</sup>/g pour les échantillons carburés à 650°C sous CO/He à comparer à 12 m<sup>2</sup>/g).

## CHAPITRE V

### LES POST-TRAITEMENTS

Lors de la carburation, un carbone excédentaire non inclus dans la phase carbure apparaît. On lui donne la dénomination de carbone de pollution ou carbone libre. Celui-ci se dépose à la surface du catalyseur empêchant de ce fait l'adsorption de substances diverses et par voie de conséquence, joue le rôle de poison vis-à-vis des sites actifs [20,45,38]. Lors d'utilisations en catalyse, ce carbone est éliminé par un traitement d'activation sous hydrogène à haute température *in situ* avant le test catalytique. Ce type de traitement étant bien entendu exclu dans la cellule électrochimique, les carbures de tungstène doivent être débarrassés de leur carbone libre directement après la carburation et donc avant la remise à l'air. Il convient de déterminer l'influence d'un tel traitement sur l'état de surface des catalyseurs, cette étude fait l'objet du premier paragraphe de ce chapitre.

Le carbure de tungstène n'étant plus "protégé" par le carbone libre, il est nécessaire d'effectuer une passivation avant remise à l'air. La passivation à l'oxygène consiste à traiter l'échantillon *in situ* après synthèse, par un mélange  $O_2/N_2$  à température ambiante afin d'y déposer une couche d'oxygène superficielle. Cette passivation a pour but de protéger le catalyseur d'une oxydation plus profonde. A ce niveau se pose la question de l'efficacité d'un tel traitement et, de la même façon que pour le nettoyage, de son influence sur l'état de surface des solides obtenus. Le second paragraphe traitera de la passivation sous mélange  $O_2$ /gaz inerte.

#### I/ ELIMINATION DU CARBONE LIBRE

Dans la littérature, différentes méthodes de nettoyage de la surface ont été étudiées [46,47,48] parmi lesquelles l'élimination du carbone libre par l'hydrogène à haute température est la plus communément utilisée.

Au cours de cette étude, nous avons utilisé deux procédures :

1/ Après le traitement de carburation, le solide est refroidi sous mélange carburant, l'alimentation en méthane est alors coupée et on procède à une montée en programmation linéaire de température sous flux d'hydrogène jusqu'à une température donnée, température que l'on maintient pendant une durée déterminée.

2/ A la fin de l'isotherme du traitement de carburation, on coupe l'alimentation en méthane et on laisse ainsi le solide sous flux d'hydrogène à la température de carburation pendant une durée déterminée.

### **I.1/ Etude du processus de nettoyage en programmation linéaire de température**

#### **I.1.1/ Essais préliminaires**

Ils concernent les échantillons WC3R1GV préparé par réduction et carburation de l'oxyde de tungstène hydraté 3R1GV ( $m = 2,79$  g) à 800°C par le mélange CH<sub>4</sub> (20%)/H<sub>2</sub> et WCCO1 préparé par carburation du W métal par CO à 900°C. Après le traitement de carburation, les solides sont refroidis à température ambiante sous mélange carburant. L'alimentation en CH<sub>4</sub> ou en CO est alors coupée et l'échantillon est de nouveau porté à haute température (800°C) à raison de 1°C/min sous flux d'hydrogène (8 L/h pour WC3R1GV et 10 L/h pour WCCO1). L'isotherme est maintenue cinq heures (tableau III.54).

Le carbone libre déposé en surface est éliminé sous forme de CH<sub>4</sub> et la composition du mélange en sortie de réacteur est suivie par analyses chromatographiques. L'évolution de la pression partielle de méthane au cours du traitement sous H<sub>2</sub> est représentée sur les figures III.83a et b.

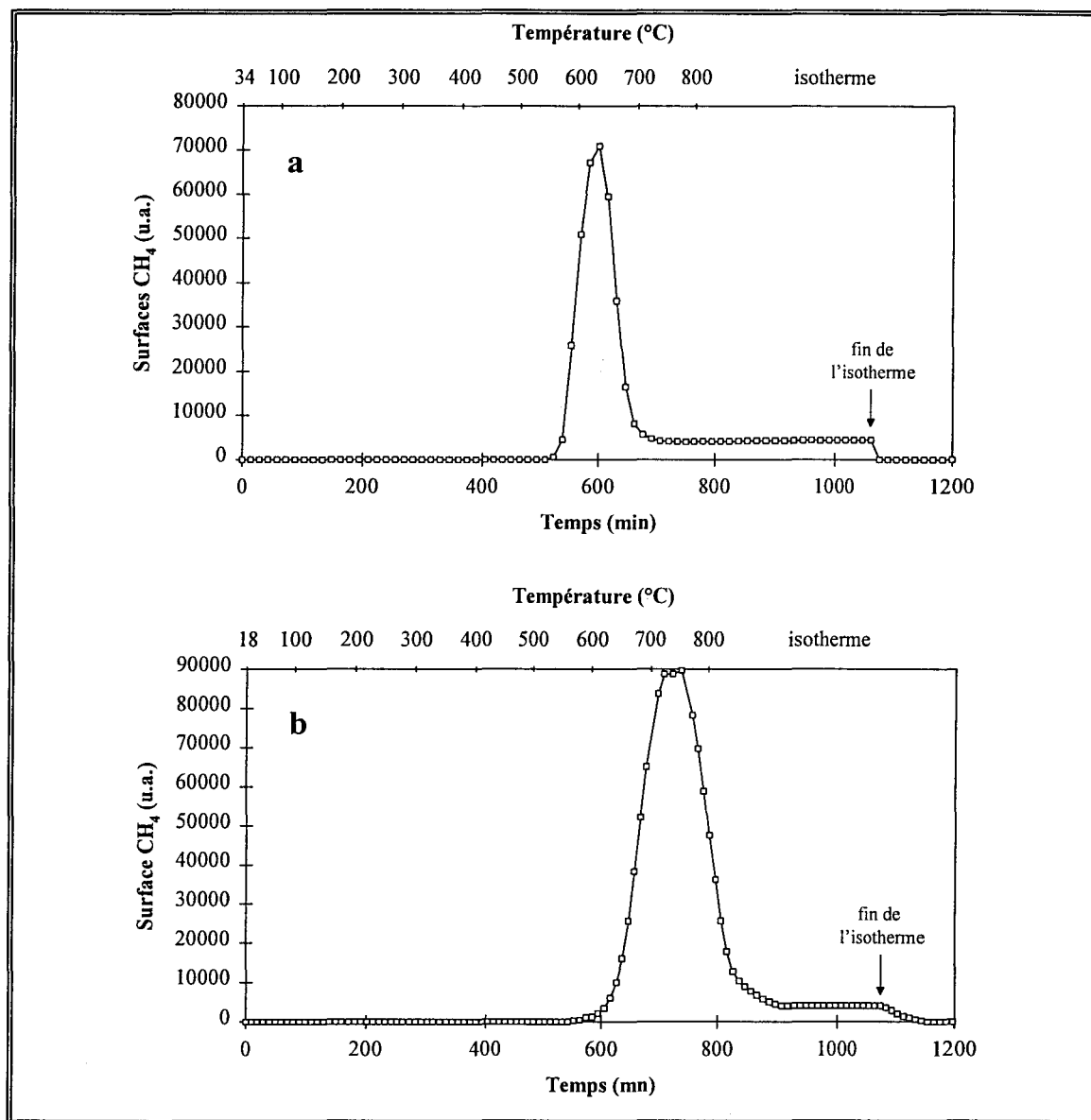
##### *I.1.1.1/ Analyse qualitative*

La température de début de production de CH<sub>4</sub> est de l'ordre de 560-570°C pour les deux échantillons. La concentration de CH<sub>4</sub> dans l'hydrogène augmente avec la température, passe par un maximum aux environs de 634°C pour WC3R1GV et 755°C pour WCCO1 puis décroît rapidement. Cette production de CH<sub>4</sub> correspond à l'élimination du carbone libre en surface du catalyseur et la diminution de la vitesse de formation de CH<sub>4</sub> résulte de l'épuisement du carbone libre. La différence de température entre les maximums respectifs des deux échantillons est sans doute due à la différence de quantité de carbone libre à retirer.

La production de CH<sub>4</sub> ne s'annule pas complètement. La pression de méthane devient très faible et sensiblement constante (l'étalonnage préalable permet d'estimer cette pression résiduelle à approximativement  $6,5$  à  $7 \cdot 10^{-4}$  atm). Il est vraisemblable que cette seconde formation de CH<sub>4</sub> provienne de l'élimination du carbone de type carbure en surface, donc de la décarburation partielle de WC. Lorsque la température diminue, à la fin du traitement de nettoyage, la pression de CH<sub>4</sub> décroît et s'annule.

Echantillons	t° maximale du traitement (°C)	durée de l'isotherme (h)	DH <sub>2</sub> (L.h-1)	masse initiale oxyde précurseur (g)	vitesse massique horaire (L.h-1.g-1)	CH <sub>4</sub>	
						t° apparente début production (°C)	t° apparente maximum production (°C)
WC3R1GV	800	5	8	2,79	2,87	559	634
WCCO1	800	5	10	3,21	3,11	570	755
WC2R0,5GL	820	5	16	3,09	5,18	525	586
WC2R0,5GV	700	5	16	2,84	5,63	527	587
WC4R1GL	750	5	24	2,90	10,34	531	591
WCCO2	791	-	10	2,83	2,83	560	690
WCCO3	725	-	8	3,85	2,08	563	667
WCCO4	725	-	8	3,89	2,06	551	674
WCPAS2	661	-	8	5,25	1,52	567	627
WCWO3F6	693	-	8	3,75	2,13	600	650

**Tableau III.54 :**  
Résumé des conditions opératoires des nettoyages sous hydrogène en programmation de température



**Figure III.83 :**  
 Evolution de la surface de CH<sub>4</sub> au cours du nettoyage sous H<sub>2</sub> de  
 a : WC3R1GV - b : WCCO1

### 1.1.1.2/ Analyse quantitative

On définit :

- $C_C/W$  : nombre d'atomes de carbone retenu par atome de tungstène de l'échantillon au cours de la carburation ;
- $C_N/W$  : nombre d'atomes de carbone éliminé par atome de tungstène de l'échantillon au cours du nettoyage ;
- $(C_N/W)_P$  : fraction de  $C_N/W$  correspondant au pic de production de méthane ;
- $(C_N/W)_R$  : fraction de  $C_N/W$  correspondant à la pression résiduelle.

La stoechiométrie théorique après nettoyage peut être estimée de deux façons, d'une part, on effectue le bilan matière  $C_C/W - C_N/W$ , d'autre part on suppose une stoechiométrie WC à la fin du pic de production de  $CH_4$  pendant le nettoyage ( $\Rightarrow C/W = 1$ ) et on y soustrait la valeur de  $C/W$  correspondant à la décarburation, soit  $(C_N/W)_R$  (tableau III.55).

Echantillons	$\frac{C_C}{W}$	$\frac{C_N}{W}$	$\left(\frac{C_N}{W}\right)_P$	$\left(\frac{C_N}{W}\right)_R$	Stoechiométrie théorique après nettoyage	
					$\frac{C_C}{W} - \frac{C_N}{W}$	$1 - \left(\frac{C_N}{W}\right)_R$
WC3R1GV	$\approx WC_{1,3-1,4}$	0,53	0,41	0,12	0,77 - 0,87	0,88
WCCO1	n.d. <sup>1</sup>	1,03	0,94	0,09	-	0,91
WC2R0,5GL	$\approx WC_{1,3-1,4}$	0,62	0,37	0,25	0,68 - 0,78	0,75
WC2R0,5GV	$\approx WC_{1,3-1,4}$	0,60	0,35	0,25	0,70 - 0,80	0,75
WC4R1GL	$\approx WC_{1,3-1,4}$	0,81	0,39	0,42	0,49 - 0,59	0,58
WCCO2	$WC_{1,69}$	0,51	0,48	0,03	1,18	0,97
WCCO3	$WC_{1,36}$	0,27	0,27	0	1,09	-
WCCO4	$WC_{1,40}$	0,31	0,31	0	1,09	-
WCPAS2	$\approx WC_{1,3-1,4}$	0,09	0,09	0	1,21 - 1,31	-
WCWO3F6	$\approx WC_{1,3-1,4}$	0,20	0,20	0	1,1 - 1,2	-

<sup>1</sup>n.d. : non défini

Tableau III.55 :  
Résultats relatifs aux nettoyages sous hydrogène en programmation de température

### WC3R1GV

WC3R1GV ayant été carburé dans les mêmes conditions que WC3R1GL (page 182), nous avons supposé que le rapport  $C_C/W$  est de l'ordre de 1,3 à 1,4. Par l'intégration de la courbe de la **figure III.83a**, on peut calculer le nombre total de moles de  $CH_4$  produites au cours du traitement : on obtient  $6 \cdot 10^{-3}$  mole de  $CH_4$  ce qui, compte tenu de la masse d'échantillon, correspond à un rapport  $C_N/W$  de 0,53. Ainsi, le rapport  $C/W$  après nettoyage est de l'ordre de 0,77 à 0,87 ce qui semble indiquer une décarburation partielle de l'échantillon. Remarquons que l'intégration du seul pic de production de  $CH_4$  conduit à un rapport  $C/W$  ( $(C_N/W)_P$ ) de 0,41, ce qui correspond à un solide ayant une stoechiométrie proche de 1. Ceci semble confirmer l'hypothèse émise précédemment que le pic de  $CH_4$  correspond à l'élimination du carbone libre et à la formation de WC "propre", tandis que la production résiduelle de  $CH_4$  serait due à une décarburation progressive. Cette observation est importante, car elle permettra d'estimer la stoechiométrie après traitement de nettoyage de carbures



pour lesquels la carburation n'a pas été suivie par chromatographie. Il suffira de soustraire le rapport  $(C_N/W)_R$  à 1.

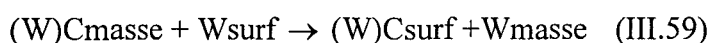
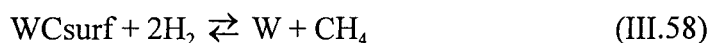
### WCCO1

La stoechiométrie théorique après carburation n'étant pas connue, seule la deuxième méthode est applicable. Le rapport  $(C_N/W)_R$  est égal à 0,09, ainsi le rapport C/W après nettoyage doit être de l'ordre de 0,91.

On peut remarquer par ailleurs que la décarburation n'a pas lieu uniquement en surface, puisqu'on peut calculer que la production résiduelle de  $CH_4$  correspond à la formation de  $1,356 \cdot 10^{-3}$  mole dans le cas de WC3R1GV et de  $1,205 \cdot 10^{-3}$  mole pour WCCO1. L'aire spécifique du WC3R1GV étant de  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  et la masse de l'échantillon après élimination du carbone libre 2,21 g (on calcule la masse théorique du WC obtenu sachant que la masse initiale de 3R1GV est 2,79 g et que le pourcentage en W est 74,51%), en admettant, comme il est habituel de le faire en catalyse, une densité atomique superficielle du métal d'environ  $10^{19}$  atomes/ $\text{m}^2$ , il y a dans l'échantillon environ  $0,367 \cdot 10^{-3}$  mole de WC en surface. La décarburation à  $800^\circ\text{C}$  pendant cinq heures a donc éliminé entre trois et quatre couches de carbone de type carbure (2 monocouches pour WCCO1, masse théorique de WC : 2,71 g, aire spécifique  $12 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

On met sans doute ainsi en évidence une diffusion des atomes de carbone de la masse vers la surface où ils sont éliminés sous forme de  $CH_4$ .

Par conséquent, schématiquement, les deux processus suivants interviennent :



On peut évaluer la pression de méthane correspondant à l'équilibre (III.58). La constante d'équilibre s'écrit :

$$K(T) = \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^2} \quad (\text{III.60})$$

$P_{H_2}$  étant égale à 1 atm, l'évaluation de  $P_{CH_4}$  a été faite en utilisant les valeurs de  $K(T)$  calculées au chapitre I. Pour des valeurs de température comprises entre 800 et 1200K (527 et  $927^\circ\text{C}$ ), la pression de méthane à l'équilibre suit la courbe représentée sur la **figure III.84**.

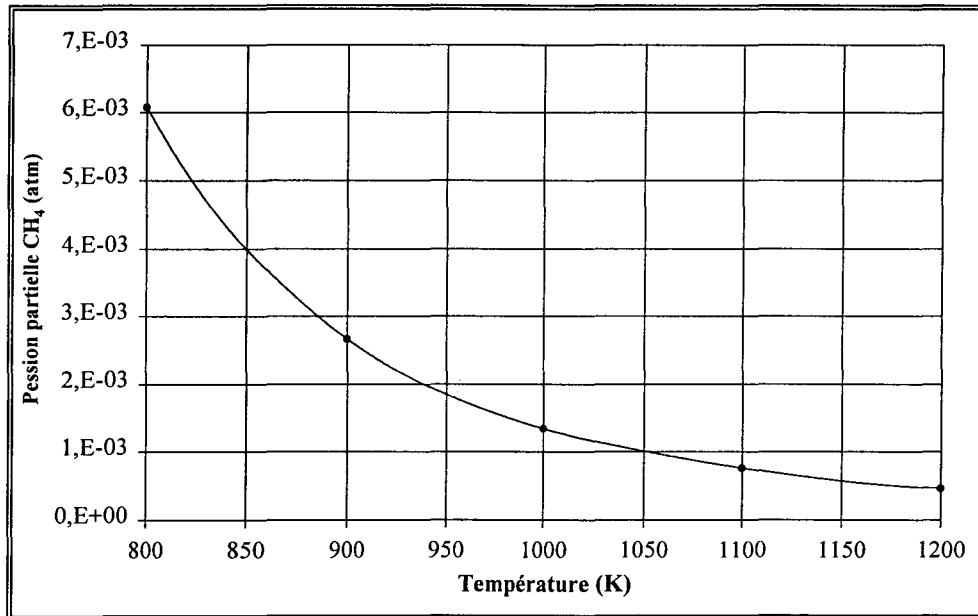
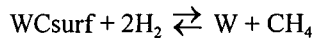


Figure III.84 :

Evolution de la pression de méthane en fonction de la température pour l'équilibre



A 800°C (1073K), la pression de méthane correspondant à l'équilibre est d'environ  $8,7 \cdot 10^{-4}$  atm. Cette valeur, très proche de celle de  $P_{\text{CH}_4}$  résiduelle ( $6,5-7 \cdot 10^{-4}$  atm) permet de dire qu'à 800°C, les étapes (III.93) et (III.94), respectivement de décarburation superficielle et de diffusion du carbone carbure de la masse vers la surface sont rapides.

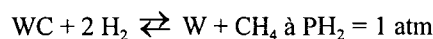
### I.1.2/ Influence de la température maximale du post-traitement

Les résultats reportés ci-dessus ont montré que la pression résiduelle de CH<sub>4</sub> à 800°C a une valeur très proche de celle qui correspond à l'équilibre de décarburation de WC par H<sub>2</sub>. Cette réaction étant exothermique, on peut supposer qu'à plus haute température, la pression de CH<sub>4</sub> correspondant à l'équilibre (III.58) étant plus faible (voir **figure III.84** et **tableau III.56**), la décarburation sera moins importante.

T(K)	800	900	1000	1100	1200
$P_{\text{CH}_4}$ ( $10^{-4}$ atm)	60,81	26,67	13,43	7,62	4,68

Tableau III.56 :

$P_{\text{CH}_4}$  correspondant à l'équilibre



On aurait, dans ces conditions, peut être intérêt à nettoyer à plus haute température. Cependant, les cinétiques de réaction pourraient perturber ces considérations. C'est pourquoi nous avons soumis trois autres échantillons au traitement de nettoyage jusqu'à des températures maximales différentes et

sous des débits de  $H_2$  différents. Il s'agit des échantillons WC2R0,5GL, WC2R0,5GV et WC4R1GL carburés dans des conditions quasi-identiques à celles de l'échantillon WC3R1GV ( $T^\circ$  max :  $800^\circ C - 20\%CH_4/H_2$ ). Les conditions expérimentales et les résultats sont reportés dans les **tableaux III.54 et III.55**.

On remarque toujours dans les **figures III.85** (page 38 de l'annexe I) représentant pour chacun des trois échantillons l'évolution de la surface du pic de méthane en chromatographie, deux régimes bien distincts dans la formation du méthane. Le "pic" de  $CH_4$  correspond sensiblement à la même quantité de carbone éliminé :  $(C_N/W)_P = 0,35$  à  $0,40$ , ce qui semble normal puisque les quatre solides (en incluant WC3R1GV) ont été carburés dans les mêmes conditions. Ils contenaient donc sensiblement la même quantité de carbone en excès. En ce qui concerne la production de méthane que nous avons attribuée à la décarburation, on peut remarquer que le régime stationnaire ne s'établit pas immédiatement après la fin du pic d'élimination du carbone libre, mais que  $P_{CH_4}$  décroît d'abord lentement avant de se stabiliser. Ceci peut être relié à la variation de température qui continue à croître (la fin du pic d'élimination du carbone libre intervenant bien avant que la température maximum du traitement ne soit atteinte) puisque  $P_{CH_4}$  correspondant à l'équilibre de l'équation (III.58) décroît lorsque la température augmente.

Cette observation nous conduit à une première conclusion pratique importante : afin d'éviter cette période de "mise en régime" au cours de laquelle on élimine plus rapidement le carbone carbure, il est sans doute préférable d'effectuer le traitement de nettoyage par  $H_2$  directement à la température maximale choisie plutôt que d'élever progressivement la température.

Par ailleurs, on peut également penser que cette élimination plus rapide peut correspondre à l'élimination de la première couche du carbone carbure (équation III.58), tandis que, dans la partie stationnaire, la vitesse de production de  $CH_4$  serait limitée par l'étape (III.59) de diffusion du carbone carbure de la masse vers la surface où il serait éliminé rapidement (équation III.58). Pour tenter de vérifier cette hypothèse, nous avons, par intégration de cette partie de la courbe et par un calcul simple tenant compte de la masse de carbure et de son aire spécifique, essayé d'estimer le nombre d'atomes de carbone éliminés par atome de W en surface. Les résultats de ce calcul sont les suivants :  $1,1 - 0,97$  et  $1,1$ , c'est-à-dire très proches de 1, ce qui semblerait conforter notre hypothèse.

On peut également observer que la valeur de la pression résiduelle varie peu avec la température de post-traitement (voir **tableau III.57**), les valeurs extrêmes allant de  $5,8 \cdot 10^{-4}$  à  $7 \cdot 10^{-4}$  atm. Par comparaison avec les valeurs données par la thermodynamique, on a :

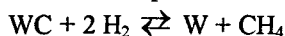
- à 700-750°C :  $(P_{\text{CH}_4})_{\text{résid}} < (P_{\text{CH}_4})_{\text{thermo}}$

- à 800-820°C :  $(P_{\text{CH}_4})_{\text{résid}} \approx (P_{\text{CH}_4})_{\text{thermo}}$

T(°C)	$P_{\text{CH}_4}$ résiduelle (atm)	$P_{\text{CH}_4}$ équilibre (atm)
700	$5,8 \times 10^{-4}$	$16 \times 10^{-4}$
750	$5,8 \times 10^{-4}$	$11,5 \times 10^{-4}$
800	$7 \times 10^{-4}$	$8,7 \times 10^{-4}$
820	$6,15 \times 10^{-4}$	$7,9 \times 10^{-4}$

**Tableau III.57**

Comparaison des pressions résiduelles et des pressions de  $\text{CH}_4$  correspondant à l'équilibre



Ceci semble montrer que, à température élevée (800 - 820°C), les deux processus III.58 et III.59 sont rapides et la transformation est régie par la thermodynamique. Au contraire, à température plus basse, l'étape III.59 de diffusion du carbone serait plus lente et limiterait la vitesse de transformation. On atteint un état stationnaire pour lequel la stoechiométrie de surface C/W sera inférieure à 1. En fait, la stoechiométrie de la surface du carbure dépend des valeurs relatives des constantes de vitesse  $k_1$  et  $k_2$  des étapes III.58 et III.59. Si  $k_1 \gg k_2$ , le rapport C/W de surface tendra vers zéro. Il est difficile de savoir quels sont les rapports des constantes de vitesse  $k_1/k_2$  dans les gammes de température de traitement utilisées dans ce travail. On peut néanmoins penser que  $k_1$  doit avoir une valeur élevée à haute température puisqu'on a vu que, même à des températures de l'ordre de 650°C, l'élimination de la première couche de carbone carbure est rapide (période intermédiaire de passage du pic de  $\text{CH}_4$  à l'état stationnaire). A cette température,  $k_2$  est sans doute nettement inférieure à  $k_1$ . Au contraire, il est bien connu que l'énergie d'activation des processus de diffusion du carbone dans un métal est élevée (169 kJ/mol pour la diffusion du carbone dans le W métal [1]), il est donc très probable que l'énergie d'activation du processus III.59 soit bien supérieure à celle de l'étape III.58. Le rapport  $k_2/k_1$  doit donc croître avec la température. Et ceci entraîne une conséquence très importante : à haute température (sans doute supérieure à 650°C), la vitesse de décarburation de la surface est rapide mais, puisque  $k_2/k_1$  croît avec la température, la stoechiométrie (C/W) de surface diminuera avec la température. On arrive ainsi à une conclusion qui n'était pas initialement prévisible : un traitement à température plus élevée est sans doute préférable car il conduira à une décarburation de surface plus faible, à condition, bien entendu, de ne pas le pousser jusqu'à décarburation totale. Le tungstène métal formé se trouvera à l'intérieur de la particule. Au contraire, à plus basse température, la stoechiométrie de surface risque d'être plus faible, même si, globalement, le degré total de décarburation peut être inférieur.

### I.1.3/ Influence du débit d'hydrogène

La température du début d'élimination du carbone libre est sensiblement la même quel que soit le débit d'hydrogène, par contre la température du maximum de production de méthane diminue quand le débit est plus important (environ 590°C pour des débits de 16 et 24 L/h et 630°C pour un débit de 8 L/h) pour des masses de carbure sensiblement égales. Il semblerait donc que l'efficacité de l'élimination du carbone libre augmente avec le débit.

La diminution du rapport  $C/W$  qui correspond à l'élimination du carbone libre est sensiblement la même dans toutes les expériences :  $(C_N/W)_P = 0,38 \pm 0,03$ , montrant ainsi que, comme de juste, la quantité totale de carbone libre éliminé ne dépend pas du débit de  $H_2$ . De plus, et ceci est la conséquence des considérations précédentes, la pression de  $CH_4$  au maximum diminue quand le débit de  $H_2$  augmente (**tableau III.58**).

Débit $H_2$ (L/h)	$P_{CH_4}$ max (atm)
8	$11,2 \times 10^{-3}$
16	$6,1 \times 10^{-3}$
16	$5,5 \times 10^{-3}$
24	$4,2 \times 10^{-3}$

**Tableau III.58 :**

$P(CH_4)$  au maximum de production de  $CH_4$  en fonction du débit de  $H_2$

En effet, la quantité de carbone libre éliminée étant proportionnelle au produit du débit d' $H_2$  par  $P_{CH_4}$ , pour une même quantité de carbone libre, la pression diminuera quand le débit augmente.

Par contre, on note une variation importante, d'un facteur 3,5, du rapport  $(C_N/W)_R$ . Ceci s'explique parfaitement. En effet, la vitesse de décarburation ( $P_{CH_4}$  résiduelle) dépend peu du débit, par contre, la quantité de carbone carbure éliminée étant proportionnelle au produit du débit par  $P_{CH_4}$  résiduelle, un fort débit entraînera une plus forte décarburation, toutes choses égales par ailleurs.

### I.1.4/ Conclusions partielles

Ces divers essais ont permis de préciser les conditions optimales pour le nettoyage sous  $H_2$  :

- faible débit d' $H_2$ ,
- durée de traitement variable, mais à adapter naturellement à la quantité de solide,
- température élevée (il faudra néanmoins faire attention à une éventuelle possibilité de frittage).

### I.1.5/ Applications

Afin de tenter de minimiser la décarburation du carbure de tungstène, des échantillons soumis au traitement de nettoyage du carbone libre sous flux d'hydrogène en montée linéaire de température (les conditions sont rassemblées dans le **tableau III.54**) ont été refroidis rapidement à la fin du pic de production de méthane (échantillons WCCO2, WCCO3 et WCCO4 (carburés par CO)) voire même dans la partie descendante du pic de production de méthane (solides WCPAS2, WCWO3F6 (carburation par CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>) comme indiqué par les flèches sur les **figures III.86 et III.87** (pages 39 et 40 de l'annexe I). Les compositions des échantillons WCCO2, WCCO3 et WCCO4 après carburation sont connues, par contre, pour les solides WCPAS2 et WCWO3F6, on supposera que, ces échantillons ayant été carburés dans les mêmes conditions que WC3R1GV, le rapport C<sub>C</sub>/W est de l'ordre de 1,3-1,4. Au regard des résultats rassemblés dans le **tableau III.55**, on note que les solides WCCO2, WCCO3, WCCO4 et WCWO3F6 semblent présenter une stoechiométrie proche de 1,1 après nettoyage. Compte tenu de l'imprécision, à la fois sur la valeur du rapport C/W après carburation et sur la quantification lors du traitement de nettoyage, il est difficile de dire si on peut considérer que l'on a un carbure stoechiométrique WC propre (C/W = 1) ou s'il subsiste encore un peu de carbone libre. Pour l'échantillon WCPAS2, il est sûr que du carbone polymérique subsiste à sa surface, le traitement de nettoyage ayant été interrompu trop tôt.

Nous reviendrons sur l'ensemble de ces solides dans le paragraphe consacré aux caractérisations physico-chimiques.

### I.2/ Etude du processus de nettoyage en isotherme

Les échantillons WCA4 et WC4'R1GL carburés de la même façon que l'échantillon de référence (page 128), WCWO3F4, solide préparé selon la méthode décrite par Boudart et coll. [2] (page 198) ainsi que la série JF50, JF75, JF100 et JF75 carburés avec des teneurs en méthane variables ont été post-traités sous hydrogène directement à la température de carburation sans retour préalable à température ambiante, afin d'éviter la période de "mise en régime" évoquée plus haut. L'évolution de la production de méthane généré après coupure de ce dernier et réglage du débit d'hydrogène conduit aux différentes courbes représentées **figures III.88 et III.89** (pages 41 et 42 de l'annexe I).

Ces nettoyages ont été réalisés dans des conditions identiques ou comparables de pression totale (1 atm), de débit d'hydrogène (8 ou 10 L/h) et de durée de l'isotherme (5 heures, à l'exception

de la série JF environ 2 heures). La température maximale du traitement est de 800°C sauf pour WCWO3F4 (700°C).

Au début du traitement, l'évolution de la production de méthane diffère suivant les échantillons. Ceci s'explique par des mises en régime propre à chaque expérience et rend l'exploitation difficile quant à la quantification totale du carbone extrait lors du processus de nettoyage. Par contre, on note une pression résiduelle de CH<sub>4</sub> caractéristique d'un état stationnaire comme précédemment. Par analogie avec les résultats précédents, nous avons supposé que le rapport  $(C_N/W)_R$  relatif au nombre d'atomes de carbone éliminés par atome de tungstène pendant cette période correspondait à la décarburation. Les résultats sont regroupés dans le **tableau III.59**. Comme prévu, l'importance de la décarburation est liée à la durée de la période pendant laquelle l'échantillon a été laissé à l'état stationnaire.

Il reste à observer l'influence des traitements de nettoyage sur les caractéristiques physico-chimiques des catalyseurs.

### **I.3/ Caractérisations physico-chimiques**

Après le nettoyage sous H<sub>2</sub> à haute température, les solides sont refroidis sous flux d'hydrogène. L'hydrogène est alors chassé soit par un dégazage sous vide secondaire à haute température (500°C ou 800°C) ou par un simple balayage sous flux d'azote à température ambiante. Les échantillons sont alors passivés avant remise à l'air par l'oxygène fortement dilué dans l'azote ou l'hélium. Les échantillons sont alors soumis aux différentes caractérisations physico-chimiques. Les résultats sont rassemblés dans le **tableau III.60**.

#### **I.3.1/ Analyse élémentaire**

L'analyse élémentaire permet le calcul d'une formule globale WC<sub>x</sub>O<sub>y</sub> compte tenu de l'incorporation d'oxygène lors de la passivation et de la remise à l'air. On note que pour cinq des dix-sept échantillons étudiés, le rapport  $(C/W)_{AE}$  est sensiblement le même que celui déterminé d'après le suivi chromatographique, pour les autres, des disparités sont observées : le rapport  $(C/W)_{AE}$  est toujours inférieur. A ce niveau, deux hypothèses sont envisageables :

1/ Le rapport  $(C/W)_{AE}$  est sous-estimé (problème au niveau du dosage).

2/ Le temps de stockage minimum entre la synthèse et l'analyse élémentaire étant de l'ordre de trois mois, du carbone a été éliminé. Cependant, nous verrons par la suite (page 250) que le rapport C/W reste sensiblement stable au cours du vieillissement de l'échantillon. On peut donc penser que, si

Echantillons	masse initiale oxyde précurseur (g)	C/W après carburation	D <sub>H<sub>2</sub></sub> (L.h <sup>-1</sup> )	température (°C)	durée isotherme (h)	durée de la décarburation	(C <sub>N</sub> /W) <sub>R</sub>
WCA4	2,68	≈ 1,3 <sup>1</sup>	8	800	5	220 min.	0,14
WC4'R1GL	3,45	≈ 1,3 <sup>1</sup>	8	800	5	250 min.	0,12
WCWO3F4	5,15	1,4 <sup>2</sup>	8	700	5	50 min.	0,06
JF50	2	1,3	10	800	≈ 2	50 min.	0,06
JF75	2	2,1	10	800	≈ 2	60 min.	0,08
JF100	2	2,1	10	800	≈ 2	40 min.	0,07
JF50N2	2	2,2	10	800	≈ 2	40 min.	0,07

<sup>1</sup> estimation, WC type PKB3

<sup>2</sup> peut-être sous-estimée, voir p. 198

**Tableau III.59 :**  
Conditions des nettoyeurs et estimation de la décarburation partielle



Echantillons	T° de nettoyage	$(C_N/W)_R$	Stoechiométrie théorique après nettoyage		Analyse élémentaire	DRX		SPX
			méthode 1	méthode 2		phases détectées	%W métal	
WC3R1GV	800	0,12	0,87	0,88	WC <sub>0,85</sub> O <sub>0,19</sub>	WC et W	8	5,9
WCCO1	800	0,09	-	0,91	WC <sub>0,87</sub> O <sub>0,23</sub>	WC et W	5	5,8
WC2R0,5GL	820	0,25	0,78	0,75	WC <sub>0,59</sub> O <sub>0,45</sub>	WC et W	29	6
WC2R0,5GV	700	0,25	0,80	0,75	WC <sub>0,48</sub> O <sub>0,48</sub>	WC et W	40	6,1
WC4R1GL	750	0,42	0,59	0,58	WC <sub>0,44</sub> O <sub>0,49</sub>	WC et W	44	6,1
WCCO2	791	0,03	1,18	0,97	WC <sub>0,83</sub> O <sub>0,24</sub>	WC	-	5,8
WCCO3	724	0	1,09	-	WC <sub>0,84</sub> O <sub>0,30</sub>	WC, W <sub>2</sub> C	-	5,9
WCCO4	754	0	1,09	-	WC <sub>0,82</sub> O <sub>0,33</sub>	WC, W <sub>2</sub> C	-	5,9
WCWO3F6	695	0	1,21	-	WC <sub>0,97</sub> O <sub>0,52</sub>	WC	-	5,8
WCPAS2	637	0	1,10	-	WC <sub>1,01</sub> O <sub>0,13</sub>	WC	-	7 <sup>2</sup>
WCA4	800	0,14	-	0,86	WC <sub>0,87</sub> O <sub>0,08</sub>	WC et W	8	5,9
WC4'R1GL	800	0,12	-	0,88	WC <sub>1,01</sub> O <sub>0,29</sub>	WC	-	5,9
WCWO3F4	700	0,06	-	0,94	WC <sub>0,89</sub> O <sub>0,39</sub>	WC	-	5,7
JF50	800	0,06	1,24	0,94	WC <sub>0,82</sub> O <sub>0,50</sub>	WC, W <sub>2</sub> C	-	5,9
JF75	800	0,08	2,02	0,92	WC <sub>0,67</sub> O <sub>0,59</sub>	WC, W <sub>2</sub> C	-	5,9
JF100	800	0,07	2,03	0,93	WC <sub>0,65</sub> O <sub>0,30</sub>	WC, W <sub>2</sub> C	-	6
JF50N2	800	0,07	2,13	0,93	WC <sub>0,61</sub> O <sub>0,20</sub>	WC, W <sub>2</sub> C	-	6,1

<sup>1</sup>  $\Delta E = \text{El}(W4f_{5/2}) \text{ de } W^{6+} - \text{El}(W4f_{7/2}) \text{ de } W^{(0)}$

<sup>2</sup> phase W<sup>6+</sup> trop faible pour positionner W4f<sub>5/2</sub> avec exactitude

Tableau III.60 :

Caractéristiques physico-chimiques des échantillons

il y a effectivement élimination de carbone au profit d'une incorporation d'oxygène, ce phénomène intervient dans les trois premiers mois d'existence du carbure.

### I.3.2/ Analyse par diffraction des rayons X

#### *I.3.2.1/ Analyse qualitative*

Nous avons vu dans les paragraphes I.4 et II du chapitre IV (pages 205 et 214) que les solides JF50, JF75, JF100, JF50N2, WCCO3 et WCCO4 contenaient du  $W_2C$  résultant vraisemblablement d'une carburation incomplète, aussi, nous ne tiendrons pas compte de ces échantillons dans ce paragraphe.

L'examen des diagrammes DRX concernant les échantillons présentant les rapports  $(C_N/W)_R$  les plus importants confirme, hormis la présence de la phase WC hexagonale, la présence de tungstène métal (**figure III.90**, page 43 de l'annexe I).

#### *I.3.2.2/ Analyse quantitative*

### Problématique

Les diagrammes de diffraction X ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre automatique de poudre (description partie expérimentale, page 17) fonctionnant en géométrie Bragg-Brentano. Dans ce cas, l'intensité diffractée s'exprime par la relation (données extraites de la thèse de N. Tancret [49]) :

$$I_h = \frac{I_0 \lambda^3 l_S}{64 \pi \mu r} \left[ \frac{e^2}{m_e c^2} \right] \frac{j_h}{V_c^2} L_p |F_h|^2$$

où  $I_0$  est l'intensité du faisceau incident

$\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement

$l_S$  la hauteur de la fente du détecteur, c'est-à-dire la longueur du cône de diffraction mesurée par le détecteur

$r$  la distance échantillon-détecteur

$\mu$  le coefficient d'adsorption linéaire du composé

$e$  la charge d'un électron

$m_e$  la masse d'un électron

$c$  la vitesse de la lumière

$j_h$  la multiplicité de la réflexion  $h$  avec  $h = (h, k, l)$  les indices de Miller

$V_c$  le volume de la maille

$L_p$  le facteur de Lorentz-polarisation avec  $L_p = (1 + \cos^2 2\theta_h) / (\sin^2 \theta_h \cdot \cos \theta_h)$

$F_h$  le facteur de structure de la réflexion  $h$  : 
$$F_h = \sum_{i=1}^{\text{maille}} f_i e^{-B_i \frac{\sin^2 \theta_h}{\lambda^2}} e^{2\pi i h x_i}$$

où  $x_i = (x_i, y_i, z_i)$  sont les coordonnées fractionnaires de l'atome  $i$  dans la maille

$f_i = f_0 + \Delta f + i\Delta f''$  est le facteur de diffusion atomique de l'atome  $i$ ,  $\Delta f'$  et  $\Delta f''$  traduisent l'effet de diffusion (dispersion) anormale

$B_i$  le facteur de déplacement de Debbye-Waller.

Les termes constants sont regroupés pour donner une expression plus simple de l'intensité :

$$I_h = S j_h L_{p_h} |F_h|^2$$

où  $S$  est le facteur d'échelle commun à toutes les réflexions.

Les principaux effets affectant l'intensité des raies sont la statistique de comptage, l'orientation des cristallites, l'absorption et l'extinction. Ceux-ci sont largement développés dans la thèse de N. Tancret. En raison de ces différents paramètres, il est difficile d'analyser quantitativement les diagrammes DRX. Cependant, nos solides ayant été synthétisés dans des conditions proches et les échantillons analysés préparés de façon systématique, il nous a semblé intéressant de faire une tentative d'exploitation semi-quantitative.

### Méthodologie

La méthodologie que nous avons employée est détaillée en annexe VI. Nous avons tenté de déterminer les concentrations atomiques en tungstène métal et en carbure de tungstène à l'aide de la relation suivante :

$$\% \text{ atomique en W métal} = \frac{I_W / I_{W\text{réf}}}{I_W / I_{W\text{réf}} + I_{WC} / I_{WC\text{réf}}} \quad (\text{III.61})$$

avec  $I_W$  : intensité de la raie la plus intense relative au W dans le mélange,

$I_{W\text{réf}}$  : intensité de cette même raie pour l'espèce pure,

$I_{WC}$  : intensité de la raie la plus intense relative au WC dans le mélange,

$I_{WC\text{réf}}$  : intensité de cette même raie pour l'espèce WC pure.

Pour différents mélanges WC+W de composition connue, nous avons tracé le pourcentage atomique en tungstène métallique déterminé par la formule (III.61) en fonction du pourcentage réel (figure III.91). Les différents points sont peu éloignés de la droite d'équation  $y = x$ . Aussi est-il possible d'estimer le pourcentage atomique en W métal dans nos échantillons à partir des données des diagrammes DRX. Au regard des résultats reportés dans le **tableau III.60**, on note que les valeurs obtenues concordent assez bien avec les valeurs du rapport  $(C_N/W)_R$  correspondant au pic résiduel et donc à la décarburation, à l'exception de l'échantillon WC2R0,5GV où ce rapport semble avoir été sous-estimé.

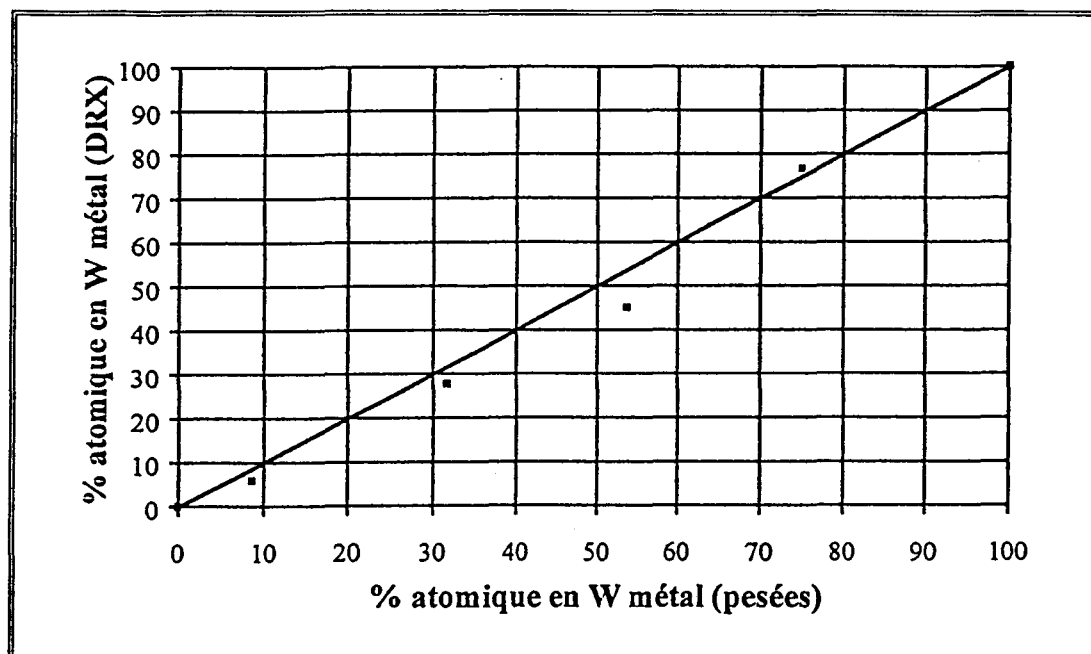


Figure III.91 :

% atomique en W métal déterminé par DRX en fonction du pourcentage atomique réel déterminé d'après les pesées

### I.3.3/ Analyse par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X

En ce qui concerne l'analyse SPX, nous ne commenterons pas les importances relatives du carbone libre et de type carbure car une bonne partie du carbone libre provient du spectromètre lui-même, et ce en quantité variable selon les analyses. Nous nous attacherons tout particulièrement à l'étude du niveau 4f du tungstène.

Ribeiro et coll., à partir des sélectivités observées dans des réactions avec des alcanes, ont conclu que le carbone carbure de la masse diffuse vers la surface à haute température [2]. Une question essentielle est de savoir si le repeuplement de la surface s'effectue de manière uniforme ou non. En d'autres termes existe-t'il ou non une sous-stoichiométrie de surface, c'est-à-dire un excès de tungstène en surface ?

Il est difficile de discriminer un W métal d'un WC par SPX, les énergies de liaison du  $W4f_{7/2}$  étant assez proches (31,8 eV pour W [15] à comparer avec 32,3 eV pour WC [19]).

### 1.3.3.1/ Etude de W métalliques de référence

Afin d'obtenir nos propres références, nous avons analysé trois poudres et une feuille de tungstène métal. L'une des poudres a été synthétisée pour cette étude à partir de  $WO_3$  Fluka (masse : 5,03 g, réduction sous  $H_2$  à  $600^\circ C$  pendant 10 heures), les deux autres, ainsi que la feuille, sont des échantillons commercialisés respectivement par Fluka, Prolabo et Goodfellow. Dans le cas des carbures de tungstène, la composante C1s relative au carbone libre a été utilisée comme référence interne pour le calcul des énergies de liaison. Or, dans le cas des métaux, celle-ci est fortement perturbée par les contributions du carbone lié à l'oxygène comme l'atteste la largeur à mi-hauteur du signal total du C1s supérieure à 1,7 eV. Les différents échantillons présentant tous une phase oxyde  $W^{6+}$  importante (>40%) due au fait que la surface n'est plus protégée par le carbone libre (à titre comparatif, la **figure III.92** présente les signaux W4f d'un solide non nettoyé, en l'occurrence  $WCWO_3F_2$ , et d'un échantillon de cette étude), c'est le photopic  $W4f_{5/2}$  de cette phase que nous avons pris comme référence (El = 38,2 eV) pour le calcul des énergies de liaison.

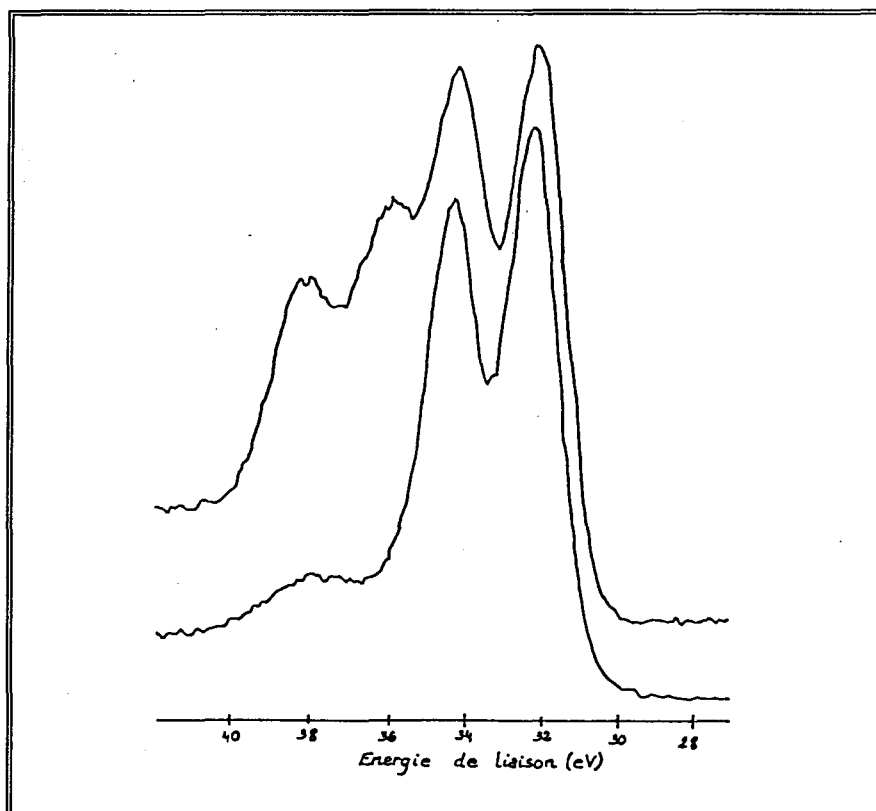
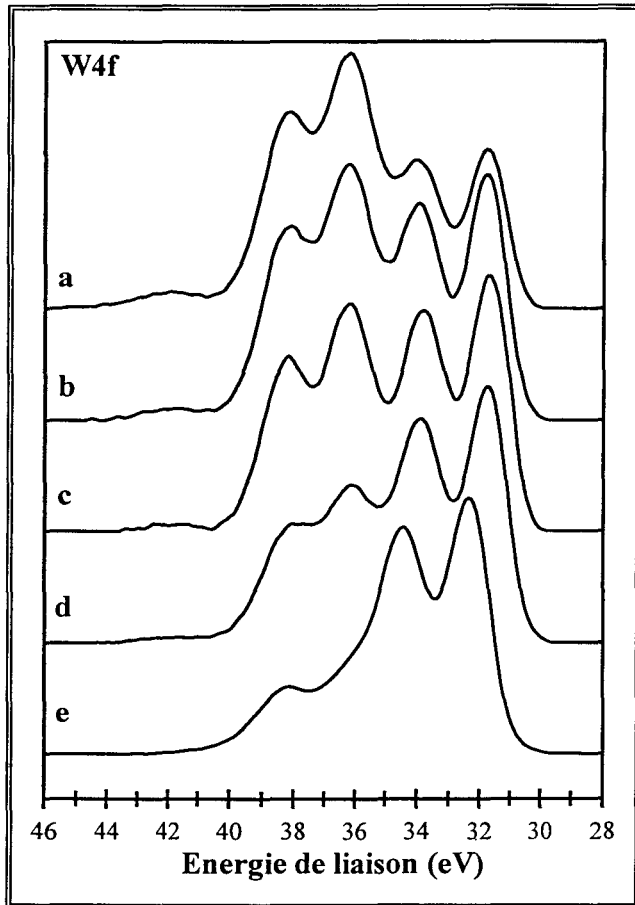


Figure III.92 :

Signaux W4f

a : WC non nettoyé ( $WCWO_3F_2$ ) - b : WC nettoyé à  $800^\circ C$  pendant cinq heures ( $WC3R1GV$ )

Les signaux relatifs au W4f des différents échantillons sont rassemblés sur la **figure III.93**. Les valeurs des énergies de liaison du W4f<sub>7/2</sub> de l'espèce tungstène réduites sont les mêmes quel que soit l'échantillon (31,8 eV). A titre de comparaison, le signal W4f d'un échantillon présentant une phase unique WC hexagonale par analyse DRX (WCWO3F6) a été reproduit sur la **figure III.93**. L'énergie de liaison de l'espèce carbure est pointée à 32,3 eV (W4f<sub>7/2</sub>, référence C1s du carbone libre à 285 eV).



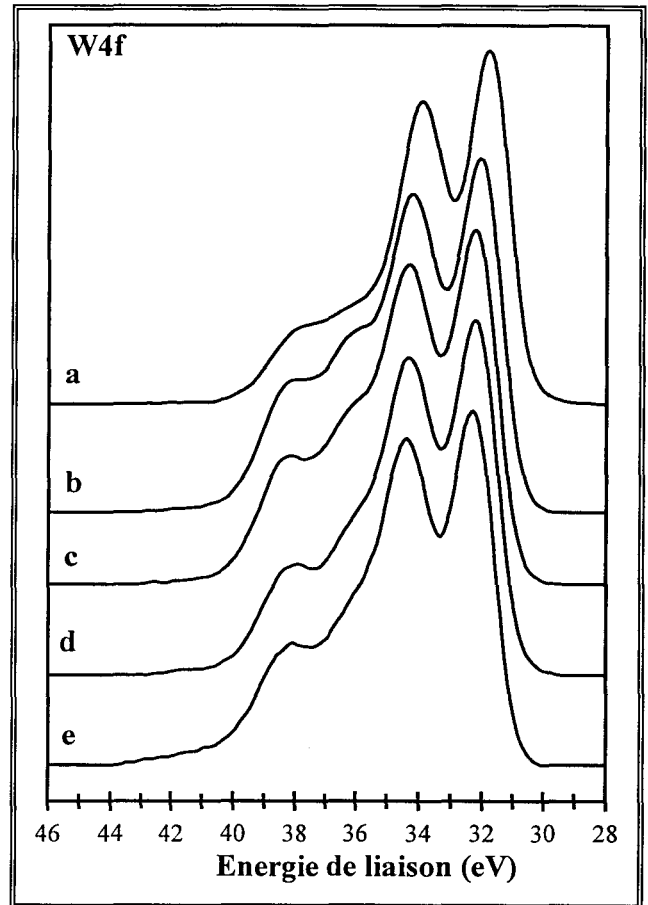
**Figure III.93 :**

Signaux W4f de W métalliques et d'un WC

a : W Prolabo (P) - b : W Fluka (P) - c : W Goodfellow (F)

d : W Laboratoire (P) - e : WC Laboratoire (P)

P : poudre - F : feuille



**Figure III.94 :**

Signaux W4f

a : W - b : WC+W (50/50) - c : WC+W (70/30)

d : WC+W (90/10) - e : WC

### 1.3.3.2/ Etude de mélanges W-WC de teneurs massiques connues

Afin d'observer l'influence de la présence d'un mélange d'espèces WC et W métallique sur le profil du signal W4f, nous avons analysé trois échantillons constitués de mélanges mécaniques (broyage au mortier) de W et WC de teneurs massiques 10/90, 30/70, 50/50. Le W métallique provient de l'échantillon synthétisé au laboratoire, le WC du solide WCCO2 constitué d'une seule phase WC en masse.

Au regard des spectres du niveau W4f des différents échantillons purs ou mélanges (**figure III.94**), on note qu'il n'y a pas de variation visible des paramètres de forme du photopic W4f<sub>7/2</sub> de l'espèce réduite. En ce qui concerne les énergies de liaison, le choix de la référence importe peu, en effet les valeurs déterminées en prenant le C1s du carbone libre comme référence à 285 eV ou le W4f<sub>5/2</sub> de l'espèce W<sup>6+</sup> à 38,2 eV sont les mêmes. Ainsi, nous obtenons des valeurs d'énergie de liaison du photopic W4f<sub>7/2</sub> de l'espèce réduite variables selon l'échantillon (**tableau III.61**) mais cependant très proches les unes des autres : de 32,1 eV pour le mélange WC/W (50/50) à 32,3 eV pour l'espèce WC seule.

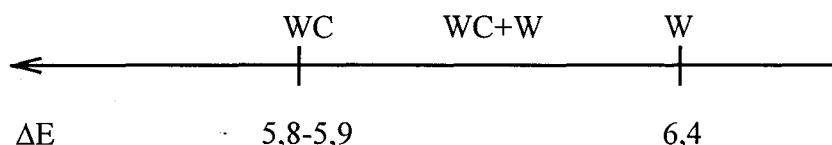
	WC	WC/W (90/10)	WC/W (70/30)	WC/W (50/50)	W
EI (W4f7/2) W <sup>(0)</sup> (eV)	32,3	32,2	32,2	32,1	31,8
EI (W4f5/2) W <sup>6+</sup> (eV)	38,2	38,2	38,2	38,2	38,2
ΔE (eV)	5,9	6	6	6,1	6,4

**Tableau III.61 :**

Energie de liaison du photopic W4f<sub>7/2</sub> de l'espèce réduite

Différence d'énergie entre le photopic W4f<sub>7/2</sub> de l'espèce réduite et le photopic W4f<sub>5/2</sub> de l'espèce oxydée W<sup>6+</sup>

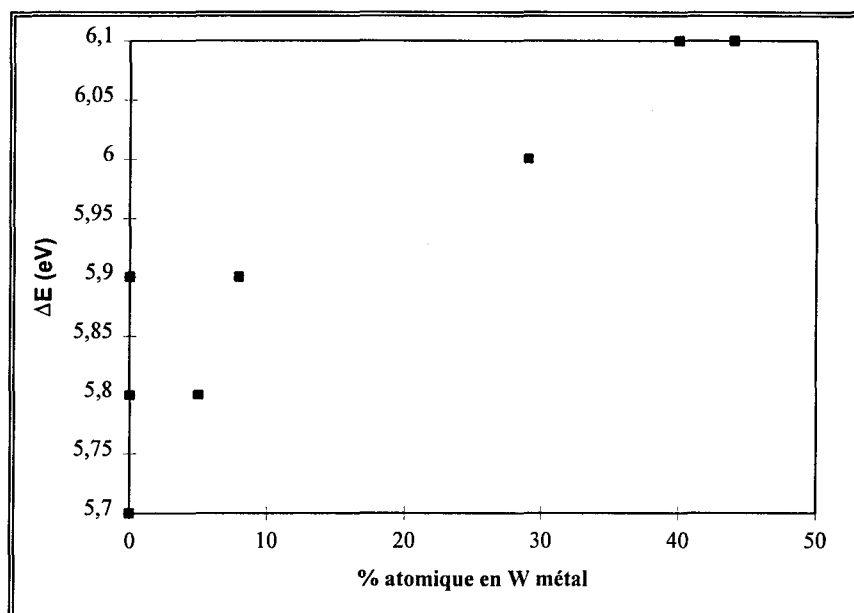
L'observation d'un excès de tungstène en surface s'avère donc une opération difficile si l'on considère uniquement les énergies de liaison. Cependant, pour des échantillons présentant une phase oxyde W<sup>6+</sup> importante, si l'on considère la différence d'énergie ΔE entre le photopic W4f<sub>5/2</sub> de l'espèce W<sup>6+</sup> et le photopic W4f<sub>7/2</sub> de l'espèce réduite, il semblerait que celle-ci évolue de la façon suivante :



### 1.3.3.2/ Application à nos échantillons

En ce qui concerne nos échantillons de carbures de tungstène présentant une fraction de métal importante dans la masse (≥ 30%), les valeurs obtenues pour la différence d'énergie ΔE (**tableau III.60**) toutes supérieures à 5,8-5,9 sembleraient aller dans le sens d'une sous-stoechiométrie de surface, donc de la présence d'un excès de tungstène en surface. Nous avons représenté ΔE, reflet de l'état de surface en fonction du pourcentage de tungstène métallique qui témoigne du degré de décarburation dans la masse (**figure III.95**). On observe une tendance générale, à savoir plus l'échantillon est décarburé, plus la différence d'énergie ΔE est importante. Ainsi, il semblerait que les échantillons constitués de WC aient une stoechiométrie de surface WC tandis que les échantillons

composés en masse de WC et d'une fraction de W métallique présenteraient une sous-stoechiométrie de surface d'autant plus importante que la proportion en W métal est grande.



**Figure III.95 :**  
 $\Delta E_{SPX}$  en fonction du pourcentage atomique en W métal

Remarquons par ailleurs que les valeurs de  $\Delta E$  pourraient également être reliées à la stoechiométrie de surface des carbures (C/W) avec  $\Delta E$  qui augmenterait lorsque C/W diminue. Les variations observées pour  $\Delta E$  sont bien en accord avec la discussion de la page 227 (C/W d'autant plus faible que la température de post-traitement est plus basse).

#### **I.4/ Conclusion**

L'étude par analyse chromatographique des post-traitements de nettoyage du carbone libre sous hydrogène à haute température en programmation linéaire de température suivi d'une isotherme ou directement en isotherme a abouti aux conclusions suivantes :

- un faible débit d'hydrogène est préférable ;
- la température doit être élevée (il faudra néanmoins faire attention à une éventuelle possibilité de frittage) ;
- un nettoyage sous hydrogène directement à la température de carburation sans retour préalable à température ambiante semble préférable, on évite ainsi la période de "mise en régime" pendant laquelle la décarburation est rapide ;
- la durée du traitement est déterminante, elle est bien entendu à ajuster en fonction de la masse de carbure de tungstène, l'idéal étant d'arrêter le chauffage à la fin du pic de production de méthane.



Les caractéristiques physico-chimiques des solides obtenus montrent que l'étape du post-traitement de nettoyage, nécessaire pour éliminer le carbone libre déposé en surface au cours de la carburation, est déterminante. Elle conditionne en effet la stoechiométrie (C/W) de surface du catalyseur. Dans le cas où l'échantillon subit une décarburation au cours du nettoyage, il semble présenter une sous-stoechiométrie de surface d'autant plus importante que la fraction de tungstène métallique résultant de la décarburation est grande et/ou que la température de traitement sous hydrogène est plus basse.

## II/ LA PASSIVATION

En 1986, Vidick et Delmon [37] reprennent les travaux de Böhm et synthétisent des carbures fortement dispersés, où le carbone libre est éliminé par le mélange  $\text{CO}_2/\text{CO}$ , et montrent la nécessité de passiver les catalyseurs après carburation, ceux-ci étant pyrophoriques lors d'une remise à l'air. Ils utilisent un mélange de 5% $\text{O}_2$  dans He pendant cinq heures à 20°C sur les catalyseurs fraîchement préparés. A partir de résultats obtenus par titrage  $\text{H}_2\text{-O}_2$  et de mesures SPX, le traitement de passivation est considéré comme conduisant à la formation d'oxydes de surface présentant une épaisseur de deux couches moléculaires environ.

Avant leur utilisation en électrocatalyse, les carbures de tungstène seront transférés du réacteur à la cellule d'électrocatalyse, ces carbures seront donc exposés à l'air. Il faut les passiver, c'est à dire former un film en surface qui puisse protéger le carbure de tungstène vis-à-vis d'une oxydation en profondeur lors de sa remise à l'air et que l'on pourrait ensuite éliminer aisément en milieu acide avec ou sans activation électrocatalytique avant test.

L'agent passivant adopté lors de nos expériences est actuellement l'oxygène fortement dilué dans l'azote (2% $\text{O}_2/\text{N}_2$ ) que l'on fait réagir sur la surface du carbure débarrassé de son carbone de pollution. On espère ainsi réaliser une oxydation douce par incorporation d'oxygène dans les couches superficielles.

Rappelons que pour tous nos catalyseurs débarrassés du carbone libre, la passivation entraîne de nombreuses modifications de l'état de surface. En effet, par comparaison avec un échantillon recouvert de carbone polymérique, le spectre W4f (SPX) montre, outre la phase carbure en surface, plusieurs phases oxydées du tungstène. Dans tous les cas, la contribution de la phase oxyde pour tous nos catalyseurs débarrassés de leur carbone libre se situe entre 30 et 40%.

On peut se demander quelle est la perturbation engendrée par l'incorporation d'oxygène sur l'état de surface de WC :

1/ L'oxygène oxyde-t-il totalement WC dans les premières couches, transformant respectivement le tungstène en  $WO_3$  et le carbone carbure  $C_C$  en CO voire en  $CO_2$  ?

2/ L'oxygène oxyde-t-il partiellement WC en s'incorporant dans les lacunes de carbone carbure et en formant ainsi un oxycarbure ?

Il est important de tenter de répondre à cette question car, suivant le cas, la surface après un traitement réducteur d'activation à température ambiante risque d'être différente. Dans le premier cas, après réduction, la surface sera constituée de W métal, tandis que dans le second cas, l'élimination de l'oxygène dans l'oxycarbure provoquera la reconstitution du carbure de tungstène. On devrait donc pouvoir, en principe, distinguer les deux situations en détectant en sortie de réacteur si CO et/ou  $CO_2$  sont formés lors de la passivation.

### II.1/ Suivi chromatographique de la passivation

Le mélange  $2\%O_2/N_2$  n'étant pas séparé sur la colonne carbosphère, nous avons effectué le suivi chromatographique de passivations réalisées sous mélange  $O_2/He$ . La passivation est réalisée *in situ* après les traitements de réduction, carburation et le nettoyage du carbone libre.

Les échantillons étudiés sont les solides WCCO3, WCCO4 et WCWO3F6 (dont les caractéristiques de préparation et de post-traitement sont brièvement rappelés dans le **tableau III.62**) qui présentent après nettoyage une stoechiométrie théorique proche de WC.

Echantillons	WCCO3	WCCO4	WCWO3F6
carburation	précurseur W métal <sup>1</sup> masse : 3,05 g CO/He - $D_T = 10$ L/h $1^\circ C/min \rightarrow 650^\circ C$ isotherme 10h retour à TA	précurseur W métal <sup>1</sup> masse : 3,05 g CO/He - $D_T = 10$ L/h $1^\circ C/min \rightarrow 650^\circ C$ isotherme 10h retour à TA	précurseur $WO_3$ Fluka masse : 3,75 g $20\%CH_4/H_2 - D_T = 10$ L/h $1^\circ C/min \rightarrow 800^\circ C$ isotherme 10h retour à TA
élimination du carbone libre	$DH_2 = 8$ L/h $1^\circ C/min \rightarrow 725^\circ C$ refroidissement rapide <sup>2</sup>	$DH_2 = 8$ L/h $1^\circ C/min \rightarrow 755^\circ C$ refroidissement rapide <sup>2</sup>	$DH_2 = 8$ L/h $1^\circ C/min \rightarrow 711^\circ C$ refroidissement rapide <sup>2</sup>

<sup>1</sup>obtenu par réduction de  $WO_3$  Fluka sous  $H_2$  (10 L/h) à  $600^\circ C$  ( $1^\circ C/min$ ) pendant 10 heures

<sup>2</sup>le chauffage est coupé et le réacteur est refroidi rapidement par un courant d'air comprimé

**Tableau III.62 :**

Rappel des principales caractéristiques des préparations de WCCO3, WCCO4 et WCWO3F6

Le solide WCCO3 est soumis à un flux de 2%O<sub>2</sub>/He (5 L/h) à température ambiante pendant cinq heures. Le suivi chromatographique (**figure III.96a**) montre une consommation d'oxygène très rapide (90% de l'oxygène est incorporé en 13 minutes). A celle-ci est associé un pic intense de production de CO<sub>2</sub> (9 minutes) auquel succède une traînée, témoignant d'une faible production de ce gaz (correspondant à la prise des dix derniers pour cents d'O<sub>2</sub> sur une période de 80 minutes), qui s'annule au bout de 90 minutes. On ne note pas de production de CO, cependant, il est possible que le pic de CO soit masqué par le pic de l'oxygène, les temps de rétention étant proches (O<sub>2</sub> : 1,2 min et CO : 1,4 min) et le signal de l'oxygène intense.

C'est la raison pour laquelle les échantillons WCCO4 et WCWO3F6 ont été passivés sous flux de 0,2%O<sub>2</sub>/He à température ambiante pendant cinq heures. Ainsi, l'oxygène étant dix fois plus dilué, une éventuelle production de CO sera détectée.

Il apparaît sur la **figure III.96b** relative au carbure WCCO4 que pendant les 45 premières minutes de passivation, la consommation d'oxygène est très forte puis elle diminue pour s'arrêter au bout de deux heures. On observe parallèlement une production importante de CO<sub>2</sub> qui passe par un maximum au bout de 45 minutes et devient très faible à partir de la 85ème minute pour s'annuler enfin vers la 160ème minute ainsi qu'une faible production de CO qui passe par un maximum vers la 45ème minute et s'annule au bout de 90 minutes.

La consommation d'oxygène enregistrée au cours de la passivation de WCWO3F6 est forte dans les 25 premières minutes puis diminue pour stopper au bout de trois heures (**figure III.96c**). On note parallèlement une production très faible de CO<sub>2</sub> de la 35ème à la 50ème minute.

Il apparaît dans les trois cas un dégagement de CO et/ou de CO<sub>2</sub> lors de l'incorporation d'oxygène. On retire donc du carbone. L'évolution des nombres de moles de O<sub>2</sub> consommé, et de CO<sub>2</sub> et CO produits en fonction du temps est reportée sur la **figure III.97**. On calcule, à partir de ces valeurs :

- le nombre d'atomes d'oxygène incorporé dans le solide : 
$$\frac{O}{W} = \left( 2 * \frac{O_2}{W} - \left( \frac{CO}{W} + 2 * \frac{CO_2}{W} \right) \right),$$

- le nombre d'atomes de carbone retiré : 
$$\frac{C}{W} = \left( \frac{CO}{W} + \frac{CO_2}{W} \right),$$

- le nombre d'atomes d'oxygène incorporé par atome de carbone retiré : 
$$\frac{O}{C}$$

au cours de la passivation (**tableau III.62**).

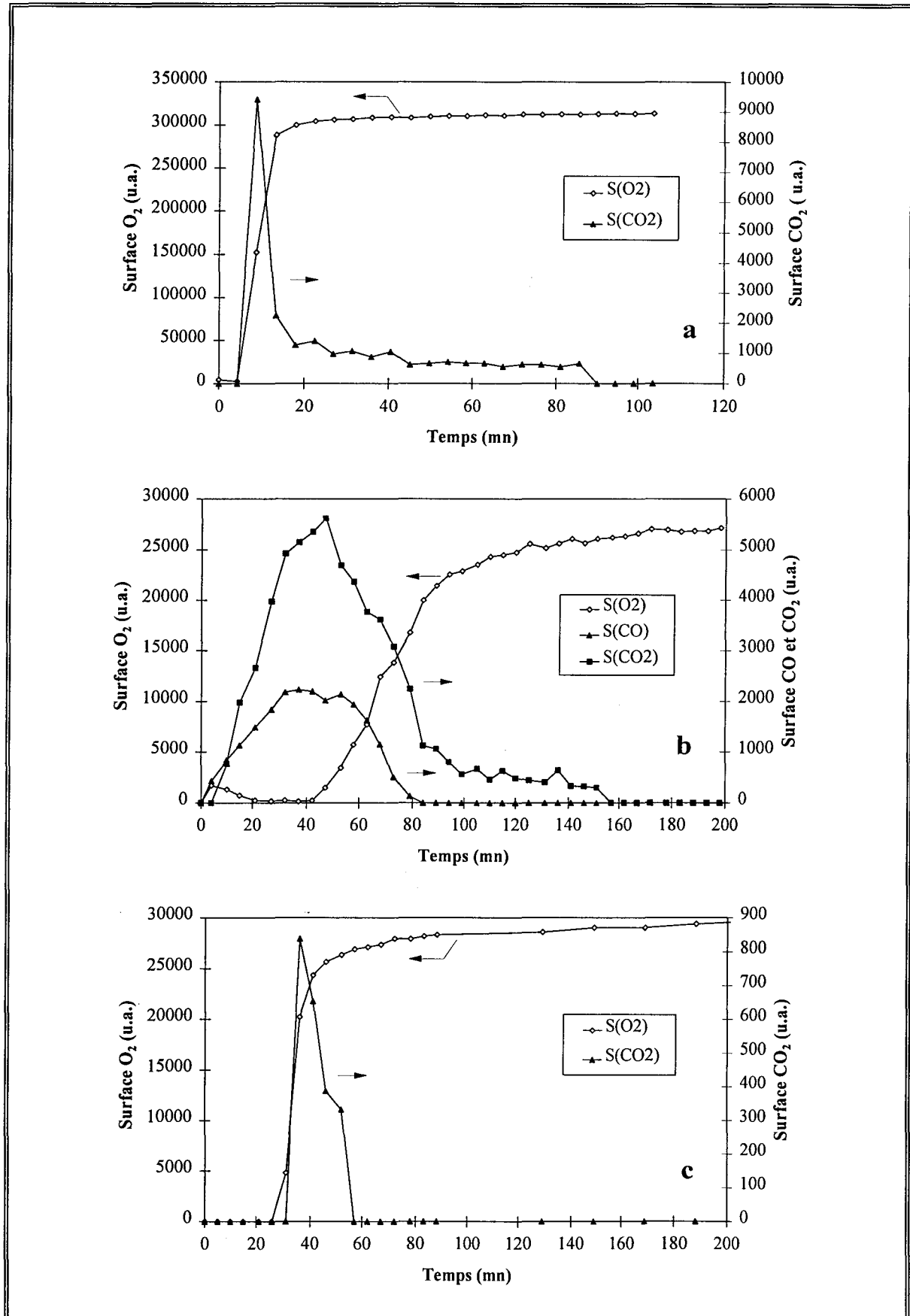


Figure III.96 :

Evolution de la consommation de O<sub>2</sub> et des productions de CO et CO<sub>2</sub> pendant la passivation de :  
 a - WCCO3 sous 2%O<sub>2</sub>/He, b- WCCO4 sous 0,2%O<sub>2</sub>/He, c- WCWO3F6 sous 0,2%O<sub>2</sub>/He

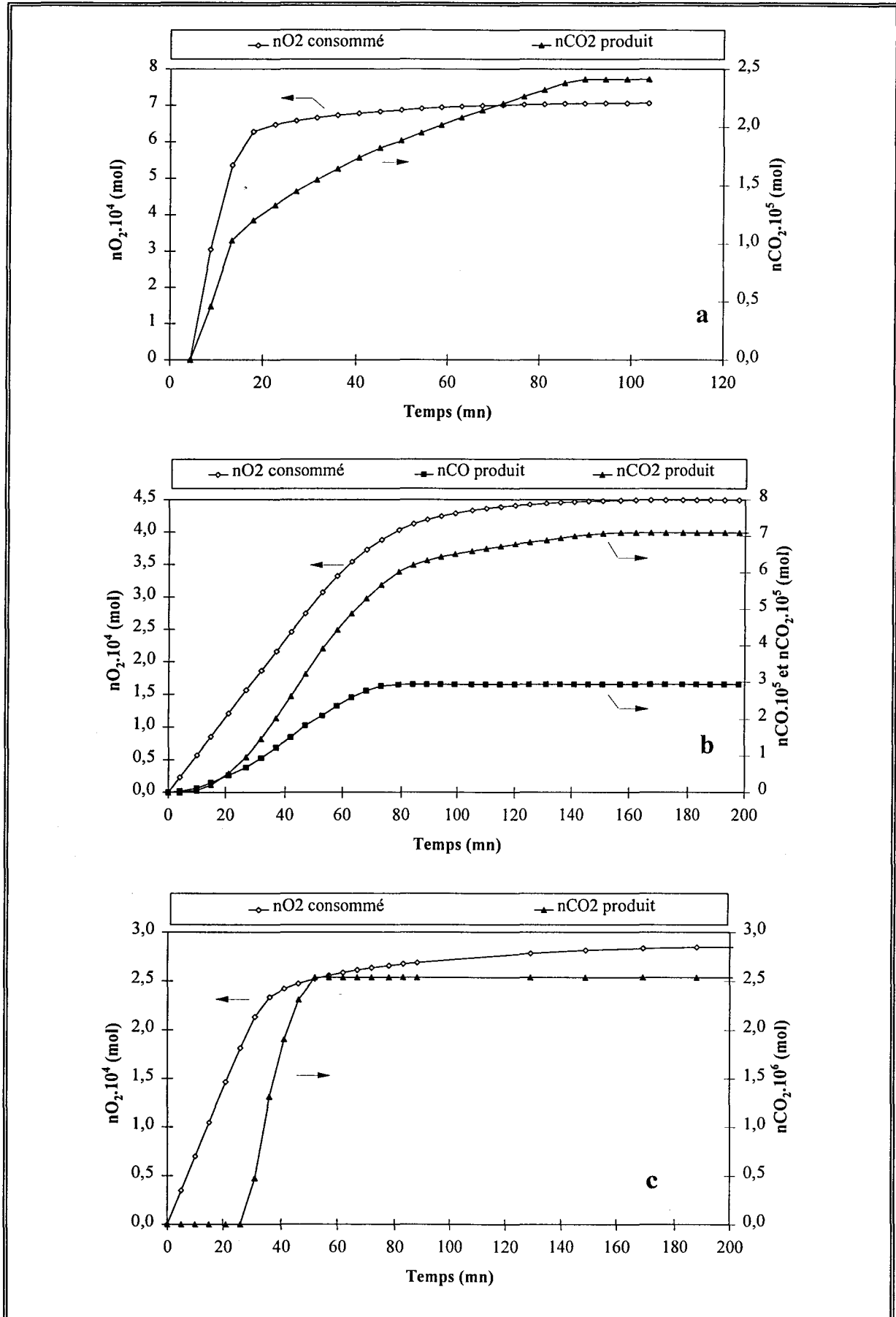


Figure III.97 :

Evolution du nombre de moles de  $O_2$  consommées et du nombre de moles de CO et  $CO_2$  formées pendant la passivation de :

a - WCCO3 sous 2% $O_2$ /He, b- WCCO4 sous 0,2% $O_2$ /He, c- WCWO3F6 sous 0,2% $O_2$ /He

Echantillon s	agent passivant	$\frac{O_2}{W}^{(1)}$	$\frac{CO}{W}^{(2)}$	$\frac{CO_2}{W}^{(3)}$	$\frac{O}{W}^{(4)}$	$\frac{C}{W}^{(5)}$	$\frac{O}{C}^{(6)}$	$\frac{O}{W}_{AE}^{(7)}$
WCCO3	2%O <sub>2</sub> /He	4,25.10 <sup>-2</sup>	-	1,45.10 <sup>-3</sup>	8,21.10 <sup>-2</sup>	1,45.10 <sup>-3</sup>	56,5	0,30
WCCO4	0,2%O <sub>2</sub> /H	2,70.10 <sup>-2</sup>	1,76.10 <sup>-3</sup>	4,27.10 <sup>-3</sup>	4,37.10 <sup>-2</sup>	6,03.10 <sup>-3</sup>	7,2	0,33
WCWO3F6	0,2%O <sub>2</sub> /H	1,77.10 <sup>-2</sup>	-	1,57.10 <sup>-4</sup>	3,50.10 <sup>-2</sup>	1,57.10 <sup>-4</sup>	222,4	0,52

Tableau III.62 :

Résultats des passivations

<sup>(1)</sup>, <sup>(2)</sup> et <sup>(3)</sup> respectivement nombre de moles d'O<sub>2</sub> consommées, de CO et CO<sub>2</sub> formées par mole de W<sup>(4)</sup> et <sup>(5)</sup> respectivement nombre de moles d'O incorporées et de C éliminées par mole de W

$$\frac{O}{W} = \left( 2 * \frac{O_2}{W} - \left( \frac{CO}{W} + 2 * \frac{CO_2}{W} \right) \right) \text{ et } \frac{C}{W} = \left( \frac{CO}{W} + \frac{CO_2}{W} \right)$$

<sup>(6)</sup> rapport nombre de mole d'O incorporé sur nombre de mole de C retiré<sup>(7)</sup> nombre de moles d'O par mole de W déterminé par analyse élémentaire

La quantité de carbone retiré est toujours faible et correspond au retrait de moins d'une monocouche de carbone (rapport C/W<sub>surf</sub> de Å). Ceci correspond peut-être à l'élimination de traces restantes de carbone libre. En tout cas, il ne semble pas que la passivation entraîne une décarburation notable.

Le nombre de moles d'atomes d'oxygène incorporé au cours de la passivation est de 4,37.10<sup>-2</sup> mole pour WCCO4. Dans cet échantillon (3,25 g de WC, 15 m<sup>2</sup>/g), on calcule qu'il y a en surface 8,10.10<sup>-4</sup> mole de tungstène. Ainsi, le rapport nombre de moles d'atomes d'oxygène incorporé sur nombre de moles de tungstène en surface est égal à 0,84, WC est donc recouvert d'environ une monocouche d'atomes d'oxygène. On retrouve une valeur du même ordre pour WCWO3F6 (1,08) et un peu plus élevée pour WCCO3 (1,57).

Les rapports nO/nW sont très faibles par rapport à ceux obtenus par analyse élémentaire, précisons cependant que l'intervalle minimum entre la synthèse et l'analyse élémentaire est de l'ordre de trois mois.

En conclusion, on observe que (O/W)<sub>chrom</sub> est inférieur à (O/W)<sub>AE</sub> et que l'on ne détecte pas d'élimination notable de carbone-carbure. Nous en concluons que la passivation est un phénomène complexe et que le mode opératoire employé n'est pas optimisé, de l'oxygène diffusant dans le matériau au cours du stockage.

## II.2/ Traitement sous hélium

Pour tenter d'expliquer la disparité entre les deux rapports  $(O/W)_{\text{chrom}}$  et  $(O/W)_{\text{AE}}$ , nous avons suivi l'évolution de la production des espèces oxygénées,  $H_2O$ ,  $CO$  et  $CO_2$  par thermodésorption (TPD) sous hélium.

Pour trois échantillons passivés et remis à l'air, une masse d'environ 500 mg est soumise à un flux d'hélium de 10 L/h au cours d'une programmation linéaire en température depuis la température ambiante jusqu'à 800°C à raison de 1,7°C/min. On maintient l'isotherme pendant quelques heures avant de redescendre à la température ambiante (voir **tableau III.63** résumant les conditions de traitement des échantillons).

Echantillon s	masse (mg)	DHe (L/h)	Programmation linéaire de température
WCCO1	520	10	TA → 800°C (1,7°C/min) ; 14h d'isotherme, retour TA
WCCO3	504	10	TA → 800°C (1,7°C/min) ; 10h30 d'isotherme, retour à TA
WCCO4	548	10	TA → 800°C (1,7°C/min) ; 10h d'isotherme, retour à TA

**Tableau III.63 :**  
Conditions opératoires des thermodésorptions sous He

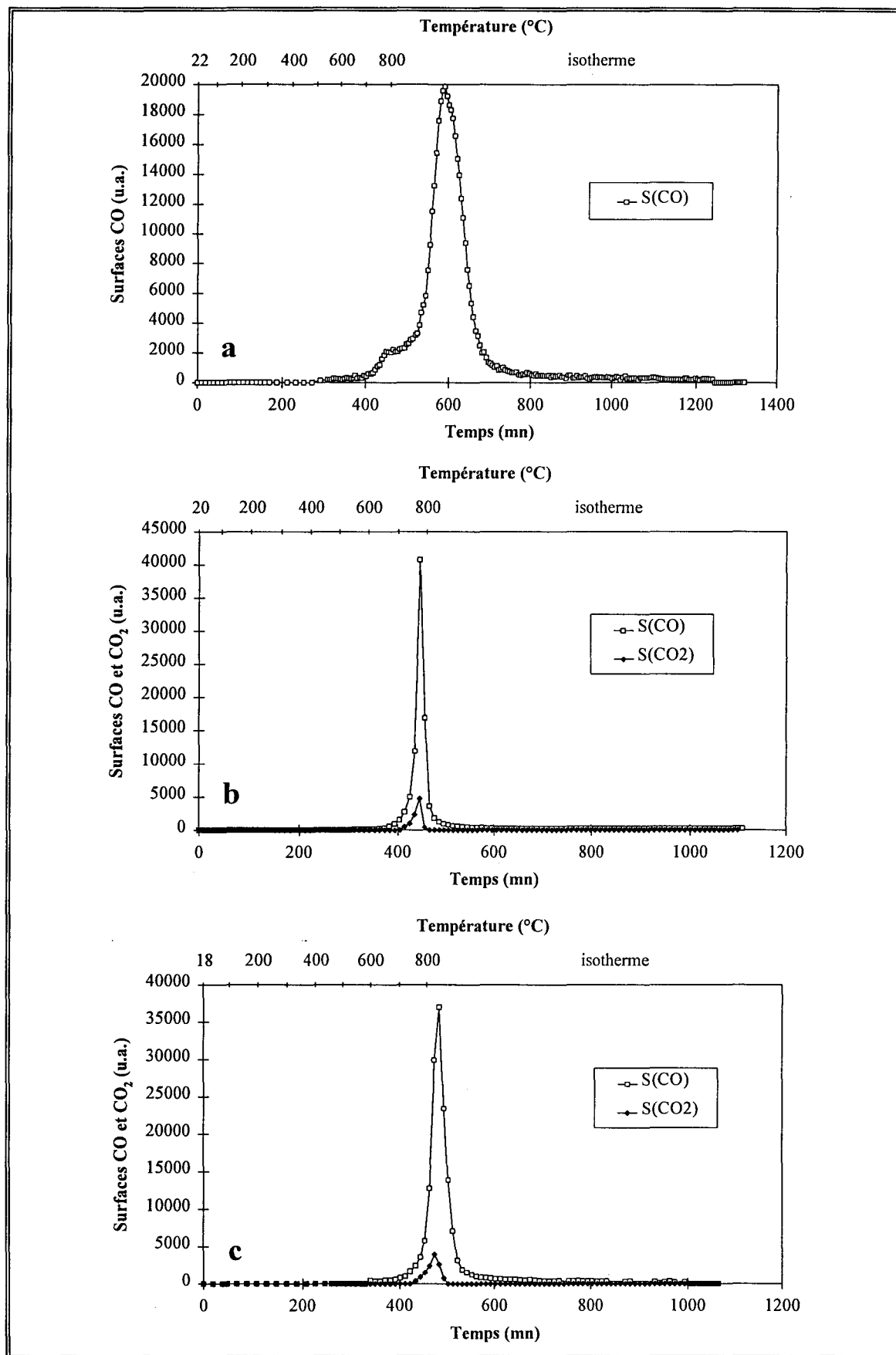
A basse température, on observe une désorption d'eau probablement absorbée moléculairement à la surface du catalyseur après la passivation. La quantité d'eau désorbée est faible et n'a pu être quantifiée. On détecte ensuite un pic de  $CO$  voire de  $CO_2$  dont le maximum apparent est aux alentours de 780°C-790°C (**figure III.98**).

Le **tableau III.64** et la **figure III.99** rassemblent les bilans matière relatifs aux trois échantillons.

Echantillon	Thermodésorption sous He				Analyse élémentaire	
	Age échantillon	$\frac{CO}{W}$	$\frac{CO_2}{W}$	$\left(\frac{O}{W}\right)_{\text{chrom}}^{\text{thermo}}$	Age échantillon	$\left(\frac{O}{W}\right)_{\text{AE}}$
WCCO1	10 mois	0,38		0,38	3 mois	0,23
WCCO3	2 mois	0,19	0,016	0,22	3 mois	0,30
WCCO4	2 mois	0,27	0,018	0,31	3 mois	0,33

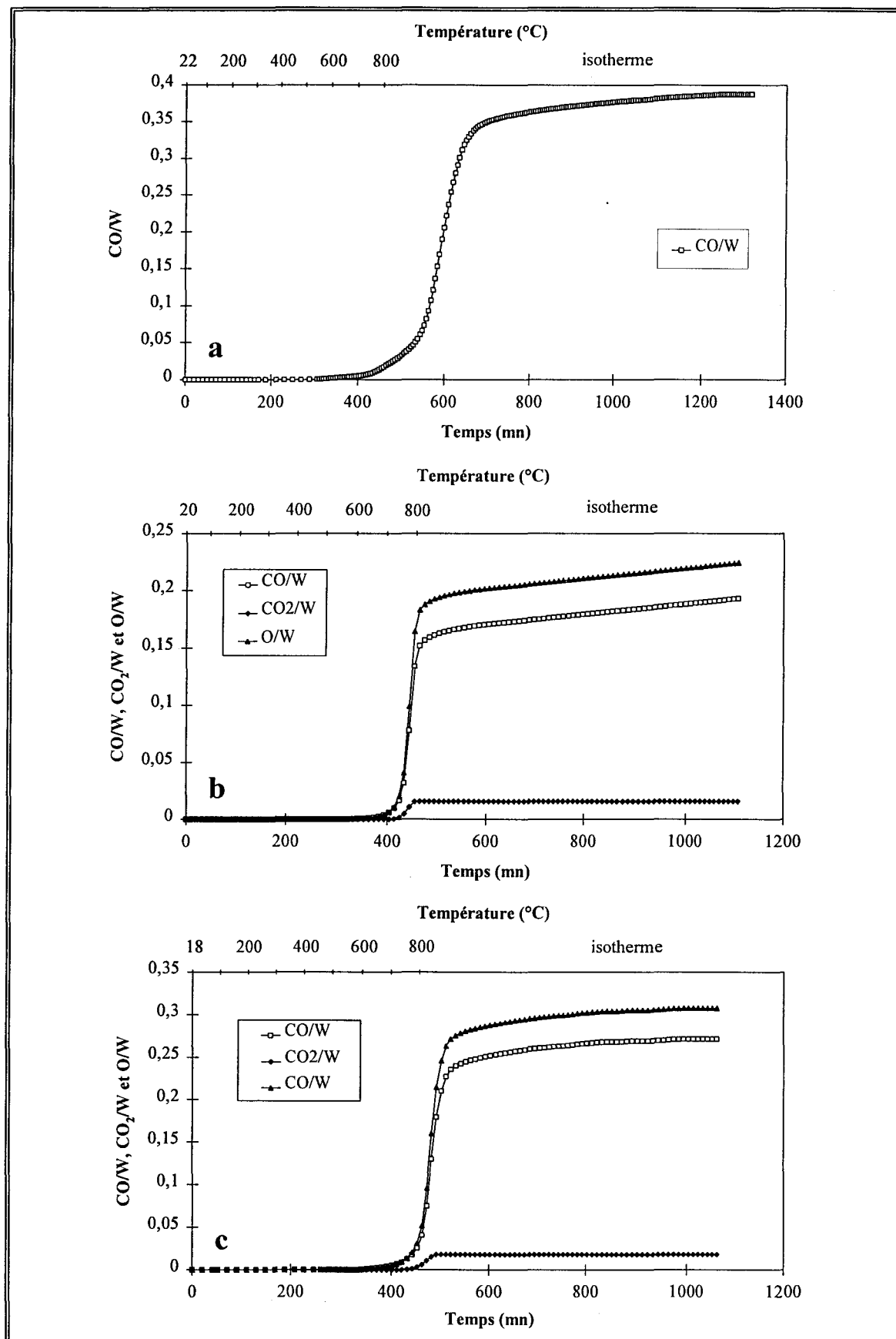
**Tableau III.64 :**  
Bilan matière comparatif entre les divers échantillons

On remarque que, si pour les échantillons WCCO3 et WCCO4, le rapport  $O/W$  correspondant à la quantité d'oxygène retirée sous forme d'espèces oxygénées au cours de la thermodésorption sous



**Figure III.98 :**  
Evolution des productions de CO et CO<sub>2</sub> pendant la thermodésorption sous He de :  
a : WCCO1 - b : WCCO3 - c : WCCO4





**Figure III.99 :**  
 Evolution du nombre de moles de CO et CO<sub>2</sub> formées pendant la thermodesorption sous hélium de :  
 a : WCCO1 - b : WCCO3 - c : WCCO4

hélium  $\left(\frac{O}{W}\right)_{\text{chrom}}^{\text{thermo}}$  est un peu inférieur au rapport O/W déterminé par analyse élémentaire, on observe l'inverse pour WCCO1. Ceci est sans doute attribuable au fait que la thermodésorption sous He est antérieure à l'analyse élémentaire pour WCCO3 et WCCO4 (1 mois) alors que dans le cas du solide WCCO1, la thermodésorption a été réalisée dix mois après l'analyse élémentaire. Le rapport O/W le moins important correspond donc dans les deux cas à l'échantillon le plus "frais".

Quoi qu'il en soit, on trouve des rapports  $\left(\frac{O}{W}\right)_{\text{chrom}}^{\text{thermo}}$  qui se rapprochent beaucoup plus de  $\left(\frac{O}{W}\right)_{\text{A. E.}}^{\text{chrom}}$  que du  $\left(\frac{O}{W}\right)_{\text{chrom}}$  obtenu lors de la passivation (de l'ordre de 0,01-0,08). Tout ceci tend à confirmer l'incorporation d'oxygène dans le matériau au cours du stockage.

Par ailleurs, si l'on compare les expériences de TPD réalisées sur des échantillons "âgés" de deux mois (WCCO3 et WCCO4) avec celle effectuée sur un échantillon "âgé" de dix mois (WCCO1), on remarque, dans le deuxième cas, d'une part l'absence de production de CO<sub>2</sub> et d'autre part que le pic de CO est plus large, moins intense et que son maximum intervient à des températures plus élevées. Ceci peut sans doute s'expliquer par le fait que, l'échantillon étant plus "vieux", l'oxygène incorporé est moins accessible car il aurait diffusé dans la masse au cours du stockage.

Ceci semblerait montrer que le mode de passivation que nous avons employé, s'il évite une réoxydation brutale du carbure de tungstène, n'est pas suffisant pour empêcher l'incorporation d'oxygène dans le solide lors de sa remise à l'air. Pour préciser un peu cette oxydation au cours du stockage, il nous a paru intéressant de suivre l'évolution des caractéristiques physico-chimiques de quelques catalyseurs au cours du temps

### **II.3/ "Vieillessement" des catalyseurs**

Afin d'observer le comportement des carbures de tungstène nettoyés et passivés au contact de l'air ambiant, certains échantillons ont été de nouveau caractérisés après plusieurs mois de stockage à l'air.

#### **II.3.1/ Analyse élémentaire**

Rappelons que nous avons observé, pour la plupart des échantillons, une différence entre les rapports C/W déterminés d'une part d'après le bilan matière de la synthèse (carburation et nettoyage) réalisé d'après le suivi chromatographique et d'autre part, d'après les pourcentages massiques donnés

par l'analyse élémentaire, ce dernier étant quasiment toujours inférieur. Cette différence peut bien entendu être due aux imprécisions importantes à la fois sur les bilans matières et sur l'analyse élémentaire. Mais une autre explication pourrait être que l'échantillon perd du carbone au profit d'une incorporation d'oxygène dans le matériau. Or, le **tableau III.65** montre que le rapport C/W est sensiblement constant au cours du temps ; ainsi, si effectivement, l'échantillon perd du carbone, ce phénomène intervient uniquement au début de sa vie (dans les trois premiers mois, temps minimal entre la synthèse et l'analyse élémentaire). Le rapport O/W augmente, quant à lui, considérablement. Ceci confirme que le matériau continue à incorporer de l'oxygène au cours du stockage à l'air sans que du carbone soit éliminé.

Echantillons	Analyse élémentaire								
	1ère			2ème			3ème		
	Age	C/W	O/W	Age	C/W	O/W	Age	C/W	O/W
PKB3	3 mois	0,96	0,15	30 mois	0,96	0,31	61 mois	0,88	0,91
PAWC1	4 mois	0,67	0,80	22 mois	0,68	1,87			
WC2R0,5GL	4 mois	0,59	0,45	27 mois	0,59	0,83	44 mois	0,60	1,18
WC2R0,5GV	3 mois	0,47	0,46	27 mois	0,52	0,98	44 mois	0,57	0,66
WC4R1GL	3 mois	0,44	0,49	31 mois	0,42	0,78	43 mois	0,44	1,00
WCWO3F4	2 mois	0,89	0,39	25 mois	0,86	0,50	42 mois	0,81	1,05
JF75	4 mois	0,67	0,59	35 mois	0,59	0,13			

**Tableau III.65 :**  
Evolution de l'analyse élémentaire des catalyseurs au cours du temps

### II.3.2/ Analyse par diffraction des rayons X

Les échantillons WC2R0,5GL, WC2R0,5GV, WC4R1GL et WCWO3F4 ont été soumis à l'analyse par diffraction des rayons X environ deux ans après leur synthèse (**figures III.100 et 101**, pages 44 et 45 de l'annexe I). Rappelons que les trois premiers solides sont composés de WC et de W métal, le dernier présentant une phase unique WC. On remarque que les phases détectées sur les solides "frais" sont toujours présentes et que des phases oxydes, caractérisées par des raies supplémentaires, en particulier entre  $2\theta = 22$  et  $28^\circ$ , sont apparues dans la masse pour les échantillons vieillissés à l'exception de WC2R0,5GV. Celles-ci peuvent être attribuées, entre autres, à l'hydrotungstite  $H_2WO_4$ ,  $H_2O$  (Fiche JCPDS n°18-1420) qui cristallise dans le système orthorhombique.

### II.3.3/ Analyse XPS

On retrouve les caractéristiques des signaux W4f, O1s et C1s des carbures de tungstène "frais". Le rapport Ccarbure/Wcarbure est sensiblement le même, on note par contre, une augmentation du

rapport  $O_T/W_T$  consécutive à l'incorporation d'oxygène. On remarque d'ailleurs que le pourcentage en phases oxydes a augmenté pour les quatre échantillons (**tableau III.66**). Apparemment, c'est l'espèce  $W^{+6}$  qui augmente, la phase  $W^{+4}$  étant stable.

#### II.3.4/ Aire BET

A l'exception de l'échantillon PKB3, les aires spécifiques des échantillons chutent au cours du temps. Ainsi, après quelques années de stockage à l'air libre ( $\approx 2$  à 4 ans), les solides présentent tous des aires de l'ordre de 8 à 12  $m^2/g$  (**tableau III.67**).

	Echantillon "frais"	Echantillon "vieilli"	
	Aire BET ( $m^2/g$ )	Age	Aire BET ( $m^2/g$ )
PKB3	8	45 mois	10
PAWC1	16	37 mois	12
WC2R0,5GL	10	28 mois	8
WC2R0,5GV	16	28 mois	10
WC4R1GL	12	27 mois	10
WCWO3F4	13	26 mois	8

**Tableau III.67 :**  
Comparaison des aires spécifiques des échantillons "frais" et "vieillis"

#### II.4/ Conclusion

L'étude du suivi chromatographique de la passivation a permis d'estimer la quantité d'oxygène atomique incorporé par l'échantillon. Le rapport O/W résultant est nettement inférieur au rapport O/W obtenu par l'analyse élémentaire réalisée environ trois mois après la remise à l'air de l'échantillon. Un étude du comportement des carbures de tungstène au cours du temps a montré que ceux-ci continuaient à incorporer de l'oxygène. La couche de passivation ne semble donc pas remplir correctement son rôle de protection vis-à-vis de l'oxydation. Elle n'est pas imperméable mais poreuse et l'oxygène continue à diffuser.

	WC2R0,5GL		WC2R0,5GV		WC4R1GL		WCWO3F4	
	frais	vieilli	frais	vieilli	frais	vieilli	frais	vieilli
$(W4f_{7/2})_{\text{carbure}}$	32,3	32,2	32,2	32,1	32,2	32,3	32,4	32,2
$(W4f_{7/2})_W^{+4}$	34	33,8	33,7	33,9	33,7	33,8	34	33,9
$(W4f_{7/2})_W^{+6}$	36,2	36,2	36,2	36,1	36,2	36,3	36	36
$\Delta E^*$	6	6,1	6,1	6,1	6,1	6,1	5,7	5,9
$CI=C_{\text{carbure}}$	283,3	283,5	283,3	283,3	283,3	283,5	283,4	283,3
$CII=C_{\text{libre}}$	285	285	285	285	285	285	285	285
CIII	286,6	286,7	286,7	286,7	286,7	286,7	286,8	286,8
CIV	288,6	289,1	288,8	289,3	289,1	289,3	288,9	288,9
$OI=O_W$	531,3	531,6	531,3	531,4	531,3	531,6	531,2	531,2
OII=O	533,3	533,6	533,3	533,3	533,3	533,6	533,1	533,3
$C_T/W_T$	1,6	1,9	1,5	1,8	1,7	1,6	1,8	1,7
$O_T/W_T$	1,5	1,6	1,4	1,8	1,5	1,7	1	2
$C_{\text{carbure}}/W_{\text{carbure}}$	1	1,1	1	1,1	1	1,1	1,1	1,2
$\%W_{\text{carbure}}$	60,3	54,3	63,0	47,1	63,0	49,7	73,4	49,2
$\%W_{\text{oxyde}}$	39,7	45,7	37,0	52,9	37,0	50,3	26,6	50,8
$\%W^{4+}$	7,8	8,3	7,6	7,8	6,8	7,3	6,7	7,8
$\%W^{6+}$	31,9	37,4	29,4	45,1	30,2	43	19,9	42,9

$$*\Delta E = \Delta E[(W4f_{7/2})_{\text{carbure}} - (W4f_{5/2})_W^{6+}]$$

Tableau III.66 :

Energies de liaison des différentes composantes des signaux SPX W4f, O1s et C1s - Rapports atomiques

## CHAPITRE VI

# ETUDE APPROFONDIE DE LA SURFACE DES CARBURES DE TUNGSTENE

L'ensemble des catalyseurs massiques préparés au cours des différentes études a été rigoureusement caractérisé (**tableau III.68**). L'analyse SPX et l'analyse élémentaire ont montré la forte réoxydabilité des carbures de tungstène nettoyés de leur carbone libre. En effet, par SPX, on a noté sur tous ces échantillons une forte proportion de tungstène oxydé (en majorité du  $W^{+6}$  et une faible fraction de  $W^{+4}$ ) confirmé par un rapport O/W déterminé d'après l'analyse élémentaire relativement élevé.

L'objectif des études développées dans ce chapitre est d'obtenir des informations plus précises sur les états de l'oxygène de surface et ainsi de mieux comprendre le phénomène d'incorporation de l'oxygène.

### I/ MODELE

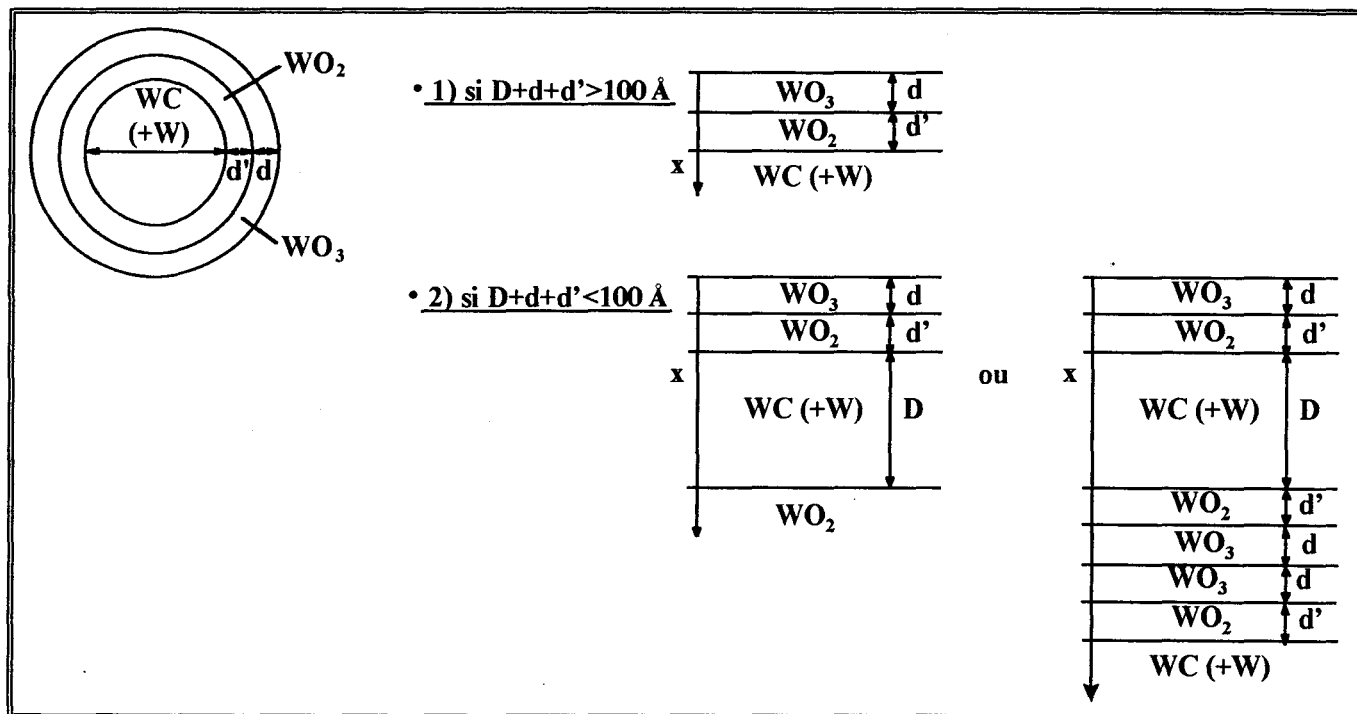
Nous avons vu dans le chapitre précédent que la passivation réalisée en fin de synthèse et la remise à l'air de l'échantillon induisaient une oxydation partielle des couches supérieures des carbures de tungstène. Nous avons essayé, dans un premier temps, de quantifier l'oxygène incorporé en déterminant l'épaisseur des couches d'oxydes. Nous nous sommes basés sur l'hypothèse simplificatrice suivante : l'espèce  $W^{+6}$  est attribuable à une couche de  $WO_3$  et  $W^{+4}$  à une couche de  $WO_2$ . Ces hypothèses sont acceptables si l'on considère que le rapport  $(O_w/W_{OX})_{SPX}$  est proche de 3 (de 2,8 à 3,2 -  $O_w$  étant la composante oxygène lié au tungstène et  $W_{OX}$  la somme des composantes  $W^{+6}$  et  $W^{+4}$ , soit les espèces oxydées du tungstène). Nous avons supposé que les solides étaient constitués de particules sphériques (diamètre D) de carbure de tungstène (avec parfois du tungstène métal) et qu'ils étaient recouverts d'une première couche de  $WO_2$  (épaisseur d') et d'une seconde couche de  $WO_3$  (épaisseur d).

L'objectif est d'essayer de valider ce modèle en confrontant les valeurs obtenues en utilisant les données de l'analyse SPX à celles obtenues d'après l'analyse élémentaire et la surface spécifique.

Par SPX, seule une couche superficielle est analysée (environ  $3\lambda$ ,  $\lambda$  étant le libre parcours moyen des électrons, soit 95, 82 et 84 Å respectivement pour  $WO_3$ ,  $WO_2$  et WC). Selon la grosseur des grains, nous serons face à deux possibilités représentées **figure III.102**, selon que la profondeur de l'analyse est supérieure ou inférieure à  $D+d+d'$ . La taille des particules D, calculée d'après la formule

	AE		DRX		XPS							aire spécifique	chimisorption de CO	
	$\frac{C}{W}$	$\frac{O}{W}$	phases détectées	% W	$\frac{C_T}{W_T}$	$\frac{O_T}{W_T}$	$\frac{C_c}{W_c}$	%Wc	%W <sup>4</sup> +	%W <sup>6</sup> +	$\Delta E$ (eV)	m <sup>2</sup> /g	nCO ads. ( $\mu$ mol/g)	aire active (m <sup>2</sup> /g)
PKB3	0,96	0,15	WC	-	1,7	1,0	1,2	72,0	7,6	20,4	5,8	8	25	1,5
PAWC1	0,67	0,80	WC, W <sub>2</sub> C	-	1,6	1,4	1,1	65,8	8,9	25,3	5,9	16	-	-
PAWC2	1,01	0,13	WC, W <sub>2</sub> C	-	1,4	1,3	0,8	66,0	9,0	25,0	5,9	17	-	-
WCA3	0,87	0,28	WC	-	1,7	1,2	1,1	69,3	10,5	20,2	5,9	14	-	-
WCA4	0,87	0,08	WC, W	8	1,3	1,2	1,1	67,9	7,8	24,3	5,9	14	-	-
WC3R1GL	0,84	0,17	WC, W	8	1,3	1,2	1,1	66,2	7,3	26,5	5,9	12	26	1,6
WC3R1GV	0,85	0,19	WC, W	8	1,5	1,1	1,1	70,4	6,5	23,1	5,9	10	25	1,5
WC2R0,5GL	0,59	0,45	WC, W	29	1,6	1,5	1,0	60,3	7,8	31,9	6,0	10	25	1,5
WC2R0,5GV	0,48	0,48	WC, W	40	1,5	1,4	1,0	63,0	7,6	29,4	6,1	15	43	2,6
WC1R1GL	0,94	0,33	WC	-	1,7	1,2	1,2	68,3	7,2	24,5	5,9	16	27	1,6
WC4R1GL	0,44	0,49	WC, W	44	1,7	1,5	1,0	63,0	6,8	30,2	6,1	12	29	1,7
WC3'R1GL	0,89	0,40	WC, W	4	2,0	1,3	1,1	67,2	7,1	25,7	5,9	3	58	3,5
WC4'R1GL	1,01	0,29	WC	-	1,6	1,3	1,1	69,4	5,1	25,5	5,9	12	37	2,2
WCWO3F4	0,89	0,39	WC	-	1,8	1,0	1,1	73,4	6,7	19,9	5,7	13	74	4,5
WCWO3F2	1,20	0,07	WC	-	4,0	0,2	1,1	91,7	8,3	-	-	12	-	-
JF50	0,82	0,50	WC, W <sub>2</sub> C	-	1,3	1,3	1,1	68,3	6,7	25	5,9	19	95	5,7
JF75	0,67	0,59	WC, W <sub>2</sub> C	-	1,1	1,5	1,0	61,2	7,0	31,8	5,9	3	80	4,8
JF100	0,65	0,30	WC, W <sub>2</sub> C	-	1,2	1,6	0,8	57,4	4,9	37,7	6	9	30	1,8
JF50N2	0,61	0,20	WC, W <sub>2</sub> C	-	1,1	1,7	0,8	53,3	6,2	40,5	6,1	6	35	2,1
WCCO1	0,87	0,23	WC, W	5	1,5	1,2	1,1	73,4	8,5	18,1	5,8	12	46	2,8
WCCO2	0,83	0,24	WC	-	1,7	1,2	1,2	68,1	9,3	22,6	5,8	14	61	3,7
WCCO3	0,84	0,30	WC, W <sub>2</sub> C	-	1,5	1,3	1,1	60,7	9,5	29,8	5,9	16	57	3,4
WCCO4	0,82	0,33	WC, W <sub>2</sub> C	-	1,7	1,3	1,2	62,6	8,5	28,7	5,9	15	53	3,2
WCPAS	0,87	0,26	WC, W	5	1,4	1,3	1,2	66,0	5,7	28,3	6,0	11	19	1,1
WCPAS2	1,01	0,13	WC	-	2,9	0,6	1,2	79,6	8,8	11,6	5,7	11	-	-

Tableau III.68 :  
Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs massiques



**Figure III.102 :**  
Représentation du modèle de couche et profondeur de l'analyse par SPX

$$\overline{D} \text{ (nm)} = \frac{6.10^3}{\rho S} \text{ où } \rho \text{ est la masse volumique et } S \text{ l'aire spécifique, étant, pour tous les solides,}$$

supérieure à  $100 \text{ \AA}$ , nous nous placerons dans le premier cas. Les méthodes (d'après l'analyse élémentaire et l'analyse SPX) que nous avons utilisées pour la détermination de l'épaisseur de la couche d'oxydes sont détaillées en annexes VII et VIII.

Avant de discuter de la validité du modèle, il faut préciser l'ensemble des paramètres qui peuvent induire une erreur dans l'une ou l'autre des méthodes de détermination de l'épaisseur des couches d'oxydes :

1/ méthode utilisant les données de l'analyse élémentaire et l'aire spécifique :

- erreur sur la détermination de l'aire spécifique,
- erreur sur la reproductibilité des dosages obtenus par analyse élémentaire,

2/ méthode utilisant les données de l'analyse SPX :

- rapports  $I_A/I_B$  en SPX connus à 20% près ( $I_A$  et  $I_B$  étant les intensités des éléments A et B).

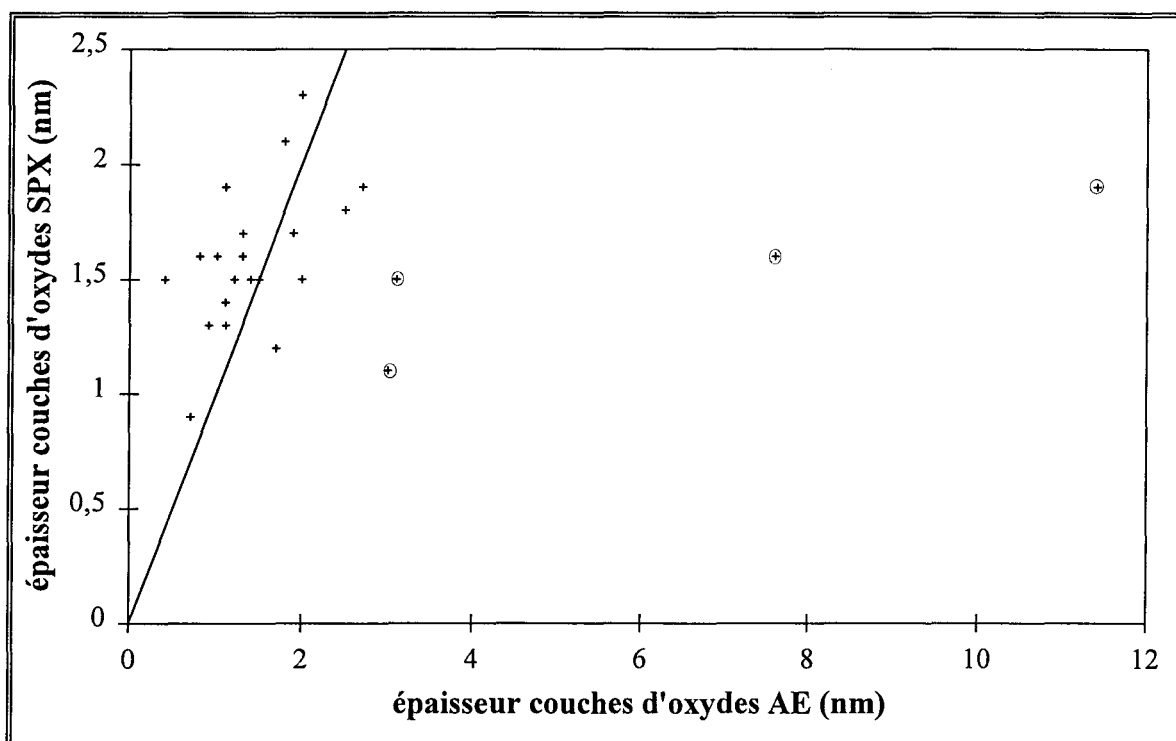
Par ailleurs, il faut noter la différence d'âge de certains solides entre l'analyse élémentaire et l'analyse SPX (**tableau III.69**), donnée très importante compte tenu de l'évolution des carbures de tungstène au cours du temps. Pour la majorité des catalyseurs, cette différence n'excède pas 3 mois, seuls trois échantillons (PAWC1, PAWC2 et WCWO3F6) présentent des différences importantes, respectivement 10, 10 et 8 mois.



	Analyse élémentaire							Analyse SPX					
	D (nm)	âge (mois)	d (nm)	d (monocouche)	d' (nm)	d' (monocouche)	d+d' (nm)	âge (mois)	d (nm)	d (monocouche)	d' (nm)	d' (monocouche)	d+d' (nm)
PKB3	48,8	3	0,9	3,8	0,2	0,9	1,1	4	1,0	4,2	0,3	1,4	1,3
PAWC1	25,2	10	2,5	10,5	0,6	2,8	3,1	0	1,2	5,0	0,3	1,4	1,5
PAWC2	23,6	10	1,6	6,7	0,4	1,9	2,0	0	1,2	5,0	0,3	1,4	1,5
WCA3	28,1	5	0,8	3,4	0,3	1,4	1,1	3	1,0	4,2	0,4	1,9	1,4
WCA4	27,7	5	0,3	1,3	0,1	0,5	0,4	3	1,2	5,0	0,3	1,4	1,5
WC3R1GL	30,4	3	0,7	2,9	0,1	0,5	0,8	1	1,3	5,5	0,3	1,4	1,6
WC3R1GV	39,2	2	0,9	3,8	0,2	0,9	1,1	0	1,1	4,6	0,2	0,9	1,3
WC2R0,5GL	40,0	4	2,3	9,7	0,4	1,9	2,7	3	1,6	6,7	0,3	1,4	1,9
WC2R0,5GV	50,9	4	1,6	6,7	0,3	1,4	1,9	3	1,4	5,9	0,3	1,4	1,7
WC1R1GL	25,3	1	1,0	4,2	0,2	0,9	1,2	3	1,2	5,0	0,3	1,4	1,5
WC4R1GL	33,6	3	2,2	9,2	0,3	1,4	2,5	2	1,5	6,3	0,3	1,4	1,8
WC3'R1GL	133,3	3	6,5	27,3	1,1	5,1	7,6	5	1,3	5,5	0,3	1,4	1,6
WC4'R1GL	33,1	4	1,2	5,0	0,2	0,9	1,4	6	1,3	5,5	0,2	0,9	1,5
WCWO3F4	30,7	2	1,4	5,9	0,3	1,4	1,7	1	1,0	4,2	0,2	0,9	1,2
WCWO3F6	40,3	11	2,6	10,9	0,4	1,9	3,0	3	0,9	3,8	0,2	0,9	1,1
WCPAS	36,0	4	1,2	5,0	0,1	0,5	1,3	4	1,4	5,9	0,2	0,9	1,6
WCPAS2	35,2	1	0,5	2,1	0,2	0,9	0,7	0	0,5	2,1	0,4	1,9	0,9
JF50	21,6	4	1,3	5,5	0,2	0,9	1,5	1	1,2	5,0	0,3	1,4	1,5
JF75	135,1	4	10,0	42,0	1,4	6,5	11,4	1	1,6	6,7	0,3	1,4	1,9
JF100	42,9	4	1,7	7,1	0,1	0,5	1,8	1	1,9	8,0	0,2	0,9	2,1
JF50N2	70,4	4	1,8	7,6	0,2	0,9	2,0	1	2,0	8,4	0,3	1,4	2,3
WCCO1	26,18	3	0,7	2,9	0,2	0,9	0,9	2	1,0	4,2	0,3	1,4	1,3
WCCO2	28,13	2	0,8	3,4	0,2	0,9	1,0	5	1,2	5,0	0,4	1,9	1,6
WCCO3	24,80	1	0,9	3,8	0,2	0,9	1,1	3	1,5	6,3	0,4	1,9	1,9
WCCO4	26,53	3	1,1	4,6	0,2	0,9	1,3	3	1,4	5,9	0,3	1,4	1,7

**Tableau III.69 :**  
Epaisseur de la couche d'oxydes

L'ensemble des résultats est rassemblé dans le **tableau III.69**. La **figure III.103** représente l'épaisseur de la couche d'oxydes déterminée à partir des données de l'analyse SPX en fonction de celle déterminée à partir des données de l'analyse élémentaire. Compte tenu de l'ensemble des erreurs pouvant intervenir, on estime que les points sont assez bien distribués par rapport à la droite théorique  $x = y$ .



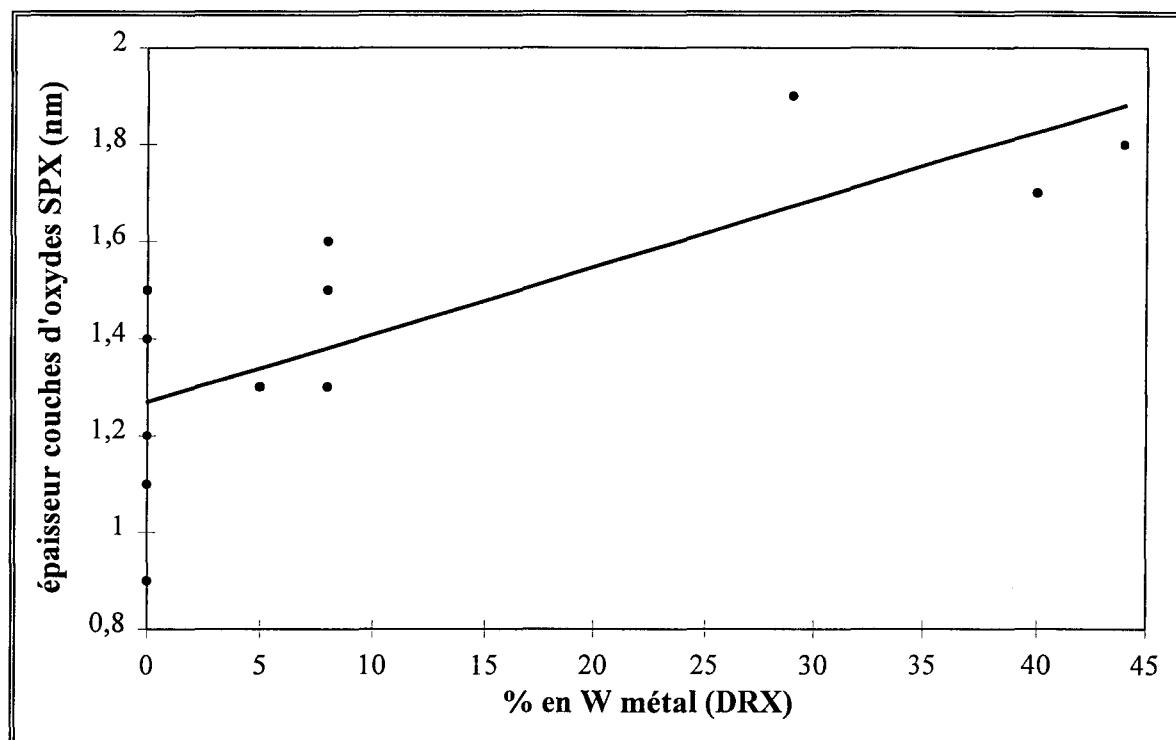
**Figure III.103 :**

Épaisseur de la couche d'oxydes déterminée à partir des données de l'analyse SPX en fonction de celle déterminée à partir des données de l'analyse élémentaire

On remarque cependant quelques exceptions (matérialisées sur la **figure III.103** par un cercle entourant le point et par des lignes grisées dans le **tableau III.69**) pour lesquelles les valeurs des épaisseurs de couches d'oxydes diffèrent très sensiblement selon la méthode utilisée. Il s'agit d'une part des échantillons WC3'R1GL et JF75 qui présentent des valeurs d'épaisseur de couche d'oxydes déterminées d'après l'analyse élémentaire et l'aire spécifique particulièrement élevées tandis que les valeurs obtenues d'après les données de l'analyse SPX sont dans la moyenne (respectivement  $d+d'_{AE} = 7,6$  nm,  $d+d'_{SPX} = 1,6$  nm et  $d+d'_{AE} = 11,4$  nm,  $d+d'_{SPX} = 1,9$  nm). Il faut préciser que dans ces deux cas, ce n'est pas le pourcentage d'oxygène obtenu par analyse élémentaire qui implique ces fortes valeurs mais la faible aire spécifique ( $3 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Or, nous avons pu voir dans le chapitre IV que ces faibles aires étaient inexplicables. Par ailleurs, deux autres échantillons s'éloignent également de la droite théorique  $x = y$ , il s'agit des solides PAWC1 et WCWO3F6 (respectivement  $d+d'_{AE} = 3,1$  nm,  $d+d'_{SPX} = 1,5$  nm et  $d+d'_{AE} = 3$  nm,  $d+d'_{SPX} = 1,1$  nm). Rappelons que, pour ces échantillons, l'analyse

élémentaire a été effectuée 8 à 10 mois après l'analyse SPX, ce qui explique ces grandes différences. On note de fortes disparités dans les valeurs des épaisseurs de couches d'oxydes obtenues : selon les échantillons, l'épaisseur de la couche d'oxyde  $WO_3$  varie entre 2,1 et 8,4 monocouches (valeurs SPX) tandis que celle de la couche d'oxyde  $WO_2$  varie entre 0,9 et 1,9 monocouches. Quel que soit le solide, on remarque donc une forte incorporation d'oxygène.

*Est-il possible de trouver une corrélation entre l'état de surface du carbure de tungstène après le nettoyage sous  $H_2$  et la proportion d'oxygène incorporé ?*



**Figure III.104 :**  
Epaisseur de la couche d'oxydes (SPX) en fonction du % en W métal (DRX)

Sur la **figure III.104**, nous avons représenté l'épaisseur des couches d'oxydes ( $d+d'$ ) déterminée d'après les données de l'analyse SPX en fonction du pourcentage en W métal déterminé d'après les diagrammes de DRX (chapitre V, page 232). Pour cette étude, nous avons exclu les échantillons contenant du  $W_2C$  en masse (du fait de leur plus forte réoxydabilité) ainsi que les solides qui ont été analysés par SPX plus de 3 mois après leur synthèse. Au regard de la figure, on note une tendance symbolisée par la droite de régression linéaire. Il y aurait donc une corrélation entre la quantité de tungstène métallique présent dans la masse et le nombre de monocouches d'oxygène en surface. A ce niveau on peut donc penser soit à une sous-stoechiométrie de surface en carbone carbure ou à la présence de cristallites de tungstène métallique en surface. D'après Ross et Stonehart, un oxycarbure est plus résistant vis-à-vis de l'oxydation qu'un tungstène métal [1], une épaisseur de couches d'oxydes élevée serait donc plus en faveur de cristallites de métal en surface.

## Conclusion

Un carbure de tungstène peut se décrire raisonnablement par un modèle de couches où le cœur de la particule est constitué de WC recouvert successivement d'une couche de  $WO_2$  et d'une couche de  $WO_3$ . Un traitement de nettoyage dans des conditions trop poussées de durée et surtout de débit d'hydrogène (chapitre V) entraîne une forte incorporation d'oxygène que l'on explique par une certaine décarburation en surface.

## II/ DECAPAGE IONIQUE COUPLE A L'AES

Afin d'obtenir des informations plus fines sur les états de surface des solides, deux carbures de tungstène ont été analysés par AES (Auger Electron Spectroscopy), technique qui permet d'analyser les toutes premières couches de surface (3 à 4 monocouches). Pour connaître la distribution en concentration des différentes espèces, nous avons réalisé des décapages ioniques par bombardement d'ions argon (5V p-p, 25  $\mu$ A) pendant 30 puis 90 minutes suivis d'analyses par AES. Parallèlement aux analyses par AES, les analyses par SPX sont également réalisées.

Les échantillons considérés sont WC1R1GL et WCPAS2 choisis d'une part pour leur état de surface différent (WCPAS2 contient encore une certaine quantité de carbone libre et présente par là même une faible proportion de phases oxydées en surface) et d'autre part parce qu'ils montrent une bonne adéquation avec le modèle précédemment utilisé.

Un changement dans l'environnement d'un atome à la surface peut produire les changements suivants dans le spectre d'électrons Auger.

- (i) un déplacements en énergie des transitions Auger
- (ii) des changements dans les intensités relatives des transitions Auger des différents groupes
- (iii) des modifications dans la forme d'un groupe de transitions Auger se recouvrant
- (iv) pas de modifications observables [50].

Les spectres d'électrons Auger relatifs au W, O et C pour l'échantillon WC1R1GL "brut", après 30 minutes de décapage et après 120 minutes de décapage sont représentés sur la **figure III.105** (page 46 de l'annexe I). Nous nous intéresserons plus particulièrement à la transition KLL du carbone et à son évolution en fonction du décapage ionique.

En accord avec le schéma de couplage intermédiaire, le spectre KLL d'un élément devrait consister en neuf lignes, dans le cas du carbone, des calculs ont montré qu'un spectre à 6 raies devrait être observé [51]. Les valeurs prédites sont rapportées **tableau III.70** ainsi que le symbole spectroscopique pour l'état final de l'atome de carbone après la transition Auger.

être observé [51]. Les valeurs prédites sont rapportées **tableau III.70** ainsi que le symbole spectroscopique pour l'état final de l'atome de carbone après la transition Auger.

	$2s^0 2p^2$	$2s^1 2p^1$		$2s^2 2p^0$		
	$KL_1 L_1$	$KL_1 L_2$	$KL_1 L_3$	$KL_2 L_2$	$KL_2 L_3$	$KL_3 L_3$
Energie (eV)	243	252 258	258	265	266	267

**Tableau III.70 :**  
Transitions Auger du carbone

Le spectre Auger du carbone étant particulièrement sensible à l'état d'hybridation de C, il sera donc possible expérimentalement d'observer des modifications dans la forme des transitions KLL du carbone. Ainsi le spectre Auger du carbone graphite présente expérimentalement trois pics à 243, 256 et 273 eV. Par contre dans les carbures ( $WC$  et  $W_2C$ ), les énergies cinétiques des transitions  $KL_1 L_1$ ,  $KL_1 L_{23}$  et  $KL_{23} L_{23}$  sont respectivement égales à 249, 257 et 270 eV.

La possibilité d'avoir un spectre de forme distincte entre le carbone polymérique ou sous forme de carbure permet d'identifier sous quelle forme se présente le carbone à la surface du matériau. La contribution relative de ces deux espèces peut être estimée par la variation de la forme des pics. La **figure III.106** définit les paramètres de forme donnés par les rapports  $a/b$  et  $c/(a+b)$ . Les spectres et les valeurs des paramètres de forme à partir de standard de graphite [52], de  $WC$  [53] et de  $W_2C$  [52] sont donnés **figure III.106**. et **tableau III.71**. Les valeurs de  $a/b$  et de  $c/(a+b)$  augmentent graduellement avec l'augmentation de la concentration en tungstène.

Echantillon	$a/b$	$c/(a+b)$
C graphite	0,15	0,13
WC	0,73	0,26
$W_2C$	1	0,45
WC1R1GL	0,27	0,25
WC1R1GL décapé 30 min	0,80	0,26
WC1R1GL décapé 120 min	0,89	0,45
WCPAS2	0,14	0,30
WCPAS2 décapé 30 min	0,68	0,33

**Tableau III.71**  
Valeurs des paramètres  $a/b$  et  $c/(a+b)$

Le **tableau III.72** rassemble les valeurs des intensités des raies relatives à l'oxygène et au tungstène avant et après décapage ionique.

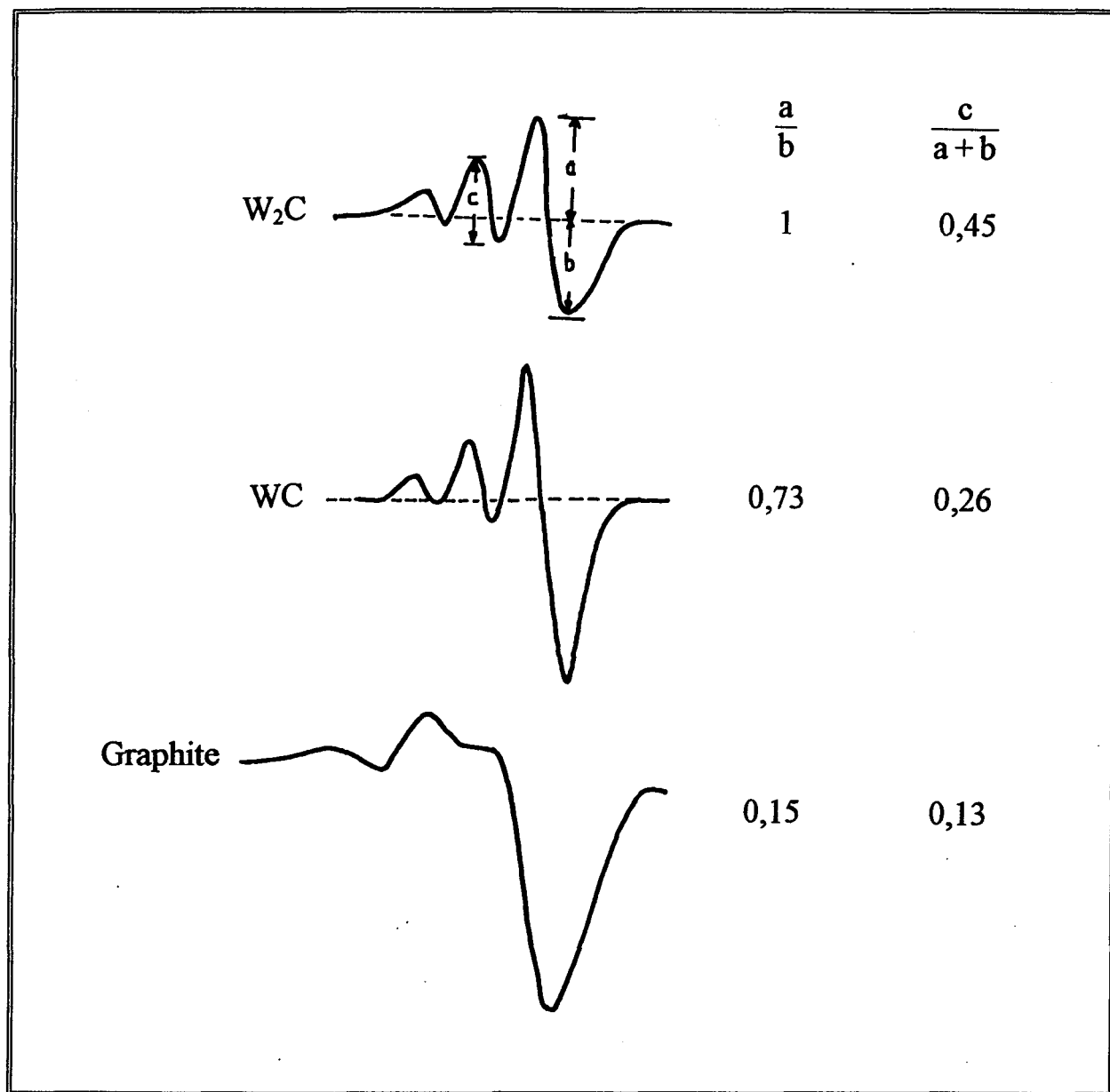


Figure III.106 :  
Paramètres de forme de la transition KLL du carbone

WC1R1GL	$I_W$	$I_O$
avant décapage	7807	21832
décapé 30 min	8120	14078
décapé 120 min	10915	10499

Tableau III.72 :  
Intensités des raies du carbone, oxygène et tungstène

Si l'on observe la structure fine de la transition KLL du carbone avant décapage, on remarque le signal caractéristique du carbone graphite mais également celui du carbure, manifestement en minorité. Le paramètre  $c/(a+b)$  s'apparente à celui observé pour un carbure de tungstène WC. Au regard du paramètre  $a/b$ , plus sensible aux variations de proportion entre carbone libre et carbone

carbure, on note une valeur intermédiaire entre celle correspondant à WC et celle du carbone graphite. Il semblerait donc que, pour un échantillon nettoyé, passivé et remis à l'air, on ait en surface un mélange de carbone carbure et de carbone libre. Après 30 minutes de décapage, on ne note pas de variation du paramètre  $c/(a+b)$ , par contre, la valeur du paramètre  $a/b$  augmente, ainsi les valeurs s'apparentent à celles du carbure de tungstène WC. Après 120 minutes de décapage, la valeur de 0,45 obtenue pour le paramètre  $c/(a+b)$  correspond à celle obtenue pour  $W_2C$  dans la littérature. Il faut cependant préciser que cette sous-stoechiométrie peut être due au fait que, par le décapage ionique, on retire les éléments légers (donc le carbone dans le cas présent) en priorité.

Après 30 minutes de décapage, les intensités des raies du tungstène ont peu évolué. Par contre, celle de l'oxygène a diminué d'un tiers de sa valeur avant décapage, on retire donc de l'oxygène. Si l'on prolonge le décapage pendant 90 minutes (temps cumulé 120 minutes), on note une augmentation de la concentration en tungstène et enfin une chute de la quantité d'oxygène et de carbure.

Les enseignements essentiels de cette étude sont les suivants :

- après 30 minutes de décapage, on retire essentiellement de l'oxygène, le carbone est essentiellement sous forme de carbure de tungstène WC,

- après 120 minutes, le paramètre  $c/(a+b)$  du signal du carbone est égal à 0,45, valeur assimilable à celle obtenue par Boudart pour un  $W_2C$  [52].

Nos conclusions sont donc les mêmes que celles de Ross et Stonehart [1] qui ont également obtenu une stoechiométrie  $W_2C$  et une quantité encore importante d'oxygène pour l'échantillon AEG-Telefunken.

L'analyse SPX a également été réalisée. On retrouve les composantes déjà observées. Le **tableau III.73** rassemble les résultats.

L'observation du signal du tungstène relatif au composé initial et après 30 minutes de décapage montre que les proportions des différentes phases ont évolué. La phase carbure a augmenté au détriment des phases oxyde (de 59 à 71%). Notons que c'est la phase oxyde correspondant au degré d'oxydation +6 qui diminue (de 32 à 16%), la phase  $W^{4+}$  restant quasiment stable. Le fait d'effectuer un décapage supplémentaire de 90 minutes laisse l'enveloppe du signal du tungstène inchangé.

Après 30 minutes de décapage, le rapport  $O_{total}/W_{total}$  a considérablement chuté (de 1,6 à 0,5). Après 120 minutes de décapage, il est égal à 0,4. On retire donc la majorité de l'oxygène par un décapage de 30 minutes, la concentration de celui-ci demeurant quasiment constante après 90 minutes supplémentaires.

Résultats SPX	$C_T/W_T$	$O_T/W_T$	$C_c/W_c$	$C_l/C_T$	$C_o/C_T$	$C_o/C_T$	$W^{+6}/W_T$	$W^{+4}/W_T$	$W_{car}/W_T$
<b>WC1R1GL</b>									
composé initial	1,8	1,6	1,2	0,3	0,4	0,3	0,3	0,1	0,6
décapé 30 min.	0,7	0,5	0,7	0,2	0,7	0,1	0,2	0,1	0,7
décapé 120 min.	0,7	0,4	0,5	0,2	0,6	0,2	0,2	0,1	0,7
<b>WCPAS2</b>									
composé initial	2,1	0,9	1,0	0,3	0,3	0,3	0,2	0,1	0,7
décapé 30 min.	0,8	0,5	0,6	0,2	0,6	0,2		0,2	0,8

**Tableau III.73 :**  
Résultats SPX



Après les 30 minutes de décapage, le rapport  $C_{total}/W_{total}$  est passé de 1,75 à 0,72. Si l'on compare le signal C1s avant et après décapage, on remarque que c'est la proportion en carbone libre et en espèces carbone liées à l'oxygène qui ont diminué ((le rapport  $C_{libre}/C_{total}$  passe de 0,29 à 0,15,  $C_{ox}/C_{total}$  de 32 à 14 %). Par contre, on note une augmentation de l'espèce carbure en accord avec l'AES. Le fait de renouveler le décapage pendant 120 minutes ne semble affecter ni les proportions des différentes espèces carbone, ni le rapport  $C_{total}/W_{total}$  qui varie peu (0,65). On notera également que le rapport  $C_c/W_c$  proche de 1 (1,16) pour l'échantillon initial est égal à 0,53 après 120 minutes de décapage confirmant ainsi la stoechiométrie  $W_2C$  observée par AES.

En résumé, dans la couche superficielle analysée par SPX, il y a vraisemblablement :

- 3 phases tungstène :  $WC$ ,  $WO_3$  et  $WO_2$
- du carbone libre
- du carbone lié à de l'oxygène.

Après un décapage de 30 minutes (on retire environ 1 à 2 Å par minute), la surface présente :

- une phase carbure plus importante et par conséquent moins d'oxydes de tungstène
- moins de carbone libre
- moins de carbone lié à l'oxygène.

Le fait de renouveler le décapage pendant 90 minutes supplémentaires ne semble pas induire de grosses modifications si ce n'est qu'on se rapproche de la stoechiométrie  $W_2C$ .

L'échantillon WCPAS2 présente, entre autres caractéristiques, celle d'être fortement recouvert de carbone libre. Dans ce deuxième cas, un seul décapage (de 30 min) a été réalisé. Les observations faites par l'AES et SPX concernant l'échantillon WC1R1GL restent valables (**figure III.107**, page 47 de l'annexe I). On note (**tableaux III.71 et III.73**) qu'après un décapage de 30 minutes, les solides WC1R1GL et WCPAS2 présentent des caractéristiques similaires.

### Conclusion

Les expériences de décapage ionique couplées à l'AES et la SPX montrent que l'on retire tout d'abord de l'oxygène, ce qui entraîne une diminution de la phase  $W^{+6}$ . L'évolution de la phase que nous avons attribué à du  $W^{+4}$  est difficile à évaluer. Il semble cependant qu'elle reste constante sur l'épaisseur considérée. Ces observations sont en bon accord avec notre modèle de couches successives. Il est par contre évident que ce modèle est simplifié et qu'il existe du carbure de tungstène dans les quatre premières couches du matériau, la proportion de celui-ci étant faible, comme l'a montré l'analyse par spectroscopie Auger.

*Qu'en est-il quant à la possibilité d'obtention d'un oxycarbure ?*

Après 120 minutes de décapage ionique, on obtient une stoechiométrie de  $W_2C$  avec une proportion en oxygène encore non négligeable, soit le même résultat que Ross et Stonehart sur le composé AEG-Telefunken [1]. Les auteurs avaient supposé que leur catalyseur s'apparentait à une structure  $W_2C$  (déficiency en carbone) avec possibilité d'incorporation d'oxygène dans les sites du réseau. Il faut cependant préciser qu'il est probable que ce soit le décapage ionique qui entraîne cette sous-stoechiométrie (puisque l'on retire les éléments légers en priorité) qui ne refléterait donc pas l'état initial du carbure.

En ce qui concerne la présence d'oxygène après 120 minutes de décapage soit après élimination d'environ 120 Å (soit sensiblement la moitié du diamètre moyen de la particule), dans un rapport O/W égal à 0,40, il semble difficile d'admettre que la totalité de cet oxygène préexistait dans cet échantillon, le rapport O/W total déduit de l'analyse chimique du carbure WC1R1GL étant de 0,33, d'autant plus que O/W total déduit de l'analyse chimique du carbure WC1R1GL étant de 0,33, d'autant plus que l'SPX montrait bien que cet oxygène était essentiellement en surface (rapport  $O/W_{SPX}$  de l'échantillon non décapé égal à 1,60) et a par conséquent été en grande partie éliminé. Nous pensons que cet oxygène provient plutôt de l'adsorption (ou de la réadsorption) sur la surface très propre donc très avide d'oxygène, des espèces contenant de l'oxygène ( $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$ ...) présentes dans la pression résiduelle. Bien entendu, il est difficile d'exclure totalement la présence initiale d'un peu d'oxygène dans la profondeur de l'échantillon, peut-être sous la forme d'un oxycarbure de tungstène  $WC_xO_y$ . Rappelons que, dans la littérature, de tels composés ont été mis en évidence pour d'autres métaux. Il s'agit des oxycarbures de molybdène [54], de silicium [55,56] et d'aluminium [57].

**III/ OXYCARBURE DE TUNGSTENE**

Au cours de leurs travaux consacrés à l'étude de la composition de surface de divers carbures de tungstène, Ross et Stonehart ont réalisé l'analyse par DRX de différents solides à leur disposition [58]. Ainsi, si pour chacun des WC, ils obtiennent une maille hexagonale, les paramètres de cette maille (a et c) ne sont pas toujours identiques (**tableau III.74**). En particulier, c'est le carbure de tungstène fourni par AEG-Telefunken qui présente des paramètres de maille sensiblement différents des valeurs données par la fiche JCPDS n° 25-1047. D'après Ross et Stonehart, ces différences seraient dues à une légère déficiency en carbone dans la maille. Notons qu'ils ne précisent ni la méthode utilisée pour la détermination des paramètres de maille, ni la marge d'erreur.

Echantillons	a(Å)	c(Å)	Références
WC Ventron	2,906	2,836	[58]
WC MRC <sup>1</sup>	2,906	2,836	
WC Starck <sup>2</sup>	2,906	2,836	
WC AEG <sup>3</sup>	2,900	2,843	
WC <sup>4</sup>	2,906	2,836	
WC SHMAH <sup>5</sup>	2,908 ± 0,001	2,835 ± 0,001	[59]
WOC	2,908 ± 0,001	2,845 ± 0,001	
WC	2,9062	2,8378	[60]
WC	2,9065	2,8366	[61]
WC	2,905	2,836	[62]
WC monocristal	2,907 ± 0,002	2,829±0,002	[63]
WC AEG <sup>3</sup>	2,9004	2,8444	[64]
WC DMRL <sup>6</sup>	2,9064 ± 0,0003	2,8374±0,0003	[65]
WC	2,906	2,837	[66]
WC2R0,5GL	2,9062 ± 0,0004	2,8378 ± 0,0004	cette étude
WCWO3F2	2,9066 ± 0,0004	2,8465 ± 0,0004	

1 MRC : Materials Research Corporation

2 Hermann C. Starck Co. (Berlin)

3 AEG Telefunken (Francfort)

4 carbure de tungstène de forte aire spécifique préparé par Ross et Stonehart par carburation de WO<sub>3</sub> par CO

5 SHMAF : Shanghai Hard Metal Alloy Factory

6 DMRL : Defence Metallurgical Research Laboratory (Hyderabad - Inde)

**Tableau III.74 :**

Paramètres de maille de carbures de tungstène relevés dans la littérature et de cette étude

Gao et Qin affirment avoir synthétisé un oxycarbure de tungstène, qu'ils appellent WOC, à partir de la forme blanche amorphe de l'acide tungstique [59]. Ils comparent cet échantillon avec un composé WC préparé par synthèse directe à 1500°C (Shanghai Hard Metal Alloy Factory). Ces deux échantillons présentent une structure hexagonale isotopique de celle de  $\alpha$ -WC (fiche JCPDS n°25-1047). Le paramètre de maille a ne change presque pas selon l'échantillon (**tableau III.74**) et est comparable à la valeur donnée dans la fiche JCPDS. Par contre, le paramètre c de WOC est plus grand que celui de WC, ce dernier étant tout à fait comparable aux valeurs données dans la littérature pour une poudre de carbure de tungstène. Pour les auteurs, l'élargissement du paramètre de maille c est probablement la preuve de l'insertion d'atomes d'oxygène dans les interstices de la maille. Notons que Gao et Qin précisent le mode de détermination des paramètres de maille. Celle-ci est réalisée par

ordinateur en utilisant toute les raies du diagramme de diffraction des rayons X et selon l'équation correspondant à la structure hexagonale, c'est-à-dire :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\left[ \frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \frac{a^2}{c^2} \right]^{1/2}}$$

Dans l'objectif de vérifier l'hypothèse de l'existence d'un oxycarbure de tungstène dans les échantillons carbures de tungstène préparés, nous avons réalisé l'étude suivante. A partir d'un diagramme de diffraction des rayons X d'un matériau, il est possible, si l'on connaît approximativement les paramètres de maille et les paramètres du modèle structural du matériau considéré, de réaliser un affinement de profil total par la méthode de Rietveld. Notre idée était donc de réaliser un affinement de profil total du diagramme DRX d'un carbure de tungstène précédemment préparé et, par la suite, d'observer l'incidence que pourrait avoir l'insertion d'atomes d'oxygène dans les sites prismatiques occupés par le carbone carbure sur le profil du diagramme. La méthode de Rietveld a été détaillée par Nathalie Tancret [49] dans son mémoire de doctorat, aussi n'en donnerons-nous qu'une brève explication en annexe IX.

Il s'agit, dans un premier temps, d'enregistrer le diagramme de diffraction des rayons X du composé sur le diffractomètre Siemens D5000  $\theta/2\theta$ , en géométrie Bragg-Bretano, avec la radiation  $\text{CuK}\alpha$ . Une fois l'acquisition des données réalisée, le traitement de l'information est réalisé par calcul numérique sur ordinateur. Les paramètres affinés par la méthode de Rietveld peuvent être classés en deux catégories :

- les paramètres instrumentaux,
- les paramètres structuraux.

Les paramètres instrumentaux sont affinés lors d'une première étape. Dans cette approche, le diagramme est affiné dans son ensemble sans aucune connaissance de la structure cristalline du matériau considéré - c'est à dire sans référence aux coordonnées atomiques - mais les paramètres de maille approximatifs sont indispensables. La position des raies est contrainte par les paramètres de maille mais leur intensité est une variable libre -dans la mesure où il n'y a pas de contraintes structurales- qui doit être ajustée. Les intensités sont calculées par une méthode d'itération.

Dans un deuxième temps, l'affinement du modèle structural par la méthode de Rietveld est effectué. L'intensité calculée par le programme est ajustée sur l'intensité observée grâce aux paramètres de maille qui définissent la position angulaire des raies et à un modèle structural approché permettant d'estimer l'intensité de chaque réflexion. L'intensité des pics de diffraction n'est plus

calculée par itération mais elle dépend entièrement du modèle structural, c'est-à-dire des positions des atomes entrées dans le programme. Celui-ci effectue des cycles suivant une méthode de "fitting" jusqu'à ce que le meilleur accord entre le diagramme observé et le diagramme calculé à partir du modèle structural, soit atteint.

Les valeurs des paramètres instrumentaux déterminées lors de l'étape précédente sont réutilisées comme valeurs de départ pour l'affinement du modèle structural. Même si ces paramètres instrumentaux sont de nouveau pris en considération dans le processus d'affinement, leur valeur est déjà presque correcte et ceci permet d'avoir, dès le début, une bonne estimation des différents paramètres. L'affinement proprement dit concerne donc surtout les paramètres du modèle structural.

A l'issue de l'affinement du modèle structural, la validité de celui-ci est donnée, d'une part, par les facteurs de fiabilité et, d'autre part, par examen du diagramme calculé par rapport au diagramme observé.

Dans un premier temps, nous avons travaillé sur le composé WC2R0,5GL.

Afin de recueillir des données de bonne qualité, indispensables pour l'affinement par la méthode de Rietveld, le diagramme de diffraction est enregistré dans un domaine angulaire assez large en  $2\theta$ , de 10 à 120°, avec un pas de mesure faible 0.025° ( $2\theta$ ) et un temps d'intégration à chaque pas de 10 secondes.

Nous avons commencé par un ajustement de profil total par contrainte de maille. Le composé considéré étant constitué de deux phases, WC et W métal, deux "jeux" de facteurs instrumentaux seront affinés au cours de cette étape.

On introduit dans le programme les paramètres de maille approximatifs de chacune des deux phases données par les fiches JCPDS 25-1047 ( $\alpha$ -WC) et 4-806 ( $\alpha$ -W) ainsi que les facteurs instrumentaux estimés au préalable.

L'obtention de facteurs de fiabilité convenables n'a pas été possible. D'ailleurs, les diagrammes observés et calculés sont sensiblement différents (voir figure **III.108**, page 48 de l'annexe I). On remarque au début du diagramme observé (pour  $2\theta$  compris entre 10 et 30°), toute une série de raies que l'on ne retrouve pas sur le diagramme calculé. Celles-ci sont vraisemblablement dues à un ou des oxydes de tungstène, l'échantillon s'étant oxydé au cours de son stockage à l'air. Devant la complexité due au nombre trop important de phases présentes dans l'échantillon, nous avons abandonné le travail réalisé sur WC2R0,5GL. Précisons cependant que les paramètres de maille relatifs à la maille hexagonale de la phase WC ont pu être affinés :  $a = 2,9062 \pm 0,0004 \text{ \AA}$  et  $c = 2,8378 \pm 0,0004 \text{ \AA}$ .

Nous avons ensuite concentré nos travaux sur un solide ne présentant qu'une seule phase cristallographique (WC hexagonal), à savoir WCWO3F2. Un diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon a été collecté en respectant les conditions énoncées pour WC2R0,5GL. De nouveau, l'obtention de profil convenable au cours de la première étape n'a pas été possible. Si l'on regarde la superposition des deux diagrammes (observé et calculé, **figure III.109**, page 49 de l'annexe I), on note de fortes différences au niveau des massifs incluant deux raies

- entre  $2\theta = 61$  et  $68^\circ$ , superposition des raies correspondant aux plans 110 et 002,
- entre  $2\theta = 74$  et  $80^\circ$ , superposition des raies correspondant aux plans 200 et 102,
- entre  $2\theta = 113$  et  $125^\circ$ , superposition des raies correspondant aux plans 202 et 211,

mais également au niveau des raies isolées. Il semblerait en fait que la fonction de profil soit différente pour chaque raie. Nous avons alors pensé que ce phénomène pouvait être dû à l'inhomogénéité de la taille des particules dans l'échantillon.

Afin d'observer l'influence de la taille des particules sur le profil du diagramme, nous avons réalisé un broyage suivi du tamisage de deux échantillons de carbure de tungstène. Le premier est un échantillon commercial (Batelle), le second a été synthétisé au laboratoire, il s'agit de WCPAS2. Les poudres de WC sont divisées en deux parties, l'une contenant des particules de taille comprise entre 25 et 40  $\mu\text{m}$ , l'autre des particules de taille supérieure à 40 $\mu\text{m}$ . Les diagrammes enregistrés (**figures III.110 et III.111**, pages 50 et 51 de l'annexe I) sont comparables aussi notre problème pour obtenir un affinement de profil par contrainte de maille ne vient pas de l'inhomogénéité de la taille des particules dans l'échantillon. En fait, le problème vient certainement du fait que les matériaux étant relativement bien dispersés, la superposition des raies de certains plans rend le "fitting" difficile.

Nous n'avons donc pas pu mener à bout l'étude commencée, cependant, il est intéressant de comparer les paramètres de maille qui ont été affinés pour les échantillons WC2R0,5GL et WCWO3F2 (**tableau III.75**).

Echantillons	a (Å)	c (Å)
WC2R0,5GL	$2,9062 \pm 0,0004$	$2,8378 \pm 0,0004$
WCWO3F2	$2,9066 \pm 0,0004$	$2,8465 \pm 0,0004$

**Tableau III.75 :**

Paramètres de maille de carbures de tungstène préparés au cours de cette étude

Si le paramètre a varie peu d'un échantillon à l'autre, par contre, le paramètre c est sensiblement différent. Si l'on admet les conclusions de Ross et Stonehart [58], WCWO3F2 présenterait une déficience en carbone. Selon Gao et Qin [59], WCWO3F2 serait un oxycarbure de

tungstène. A ce niveau, il nous faut rappeler brièvement l'historique de ces échantillons. WC2R0,5GL a été nettoyé sous H<sub>2</sub> à haute température (820°C) après carburation, ce nettoyage a provoqué une décarburation partielle de l'échantillon (présence de W métal en masse évalué à %). WCWO3F2 n'a pas été nettoyé avant passivation et remise à l'air, aussi est-il protégé vis-à-vis de l'oxydation par le carbone libre qui s'est déposé à sa surface au cours de la carburation. Ainsi, si de l'oxygène s'est inséré dans la structure d'un de ces échantillons, il est vraisemblable que ce soit dans celle de WC2R0,5GL en contradiction avec ce que le paramètre c laisserait supposer.

Il nous semble donc que les conclusions de Ross et Stonehart sont un peu hâtives, en effet, de telles discussions sur la structure des composés en se basant uniquement sur les valeurs des paramètres de maille s'avèrent relativement difficile voire impossible.

#### IV/ CONCLUSION

Ces différentes études nous ont permis d'affiner notre compréhension de l'état de surface des carbures de tungstène. L'analyse SPX montre trois états de valence pour le tungstène : W<sup>(0)</sup>, W<sup>+4</sup> et W<sup>+6</sup>. La quantification de l'oxygène sur ce type de matériau est difficile du fait que ceux-ci évoluent au cours du temps. Néanmoins, la représentation de la particule de carbure de tungstène partiellement oxydée par un modèle de couches : un cœur de WC recouvert d'une couche de WO<sub>2</sub> puis d'une couche de WO<sub>3</sub>, nous a permis d'estimer l'épaisseur de la couche oxydée en terme de nombre de monocouches. Cette première approche paraît acceptable au regard des valeurs d'épaisseur de couches d'oxydes obtenues d'une part d'après l'analyse élémentaire et l'aire spécifique et d'autre part, d'après les données de l'analyse SPX. On obtient des états d'oxydation plus ou moins avancés selon le solide considéré et il ressort qu'un traitement de nettoyage sous H<sub>2</sub> trop poussé génère des composés fortement oxydés après passivation, ce que nous interprétons par la présence de cristallites de tungstène métal en surface, confirmant ainsi les conclusions déjà énoncées au chapitre V.

Si les mesures d'AES couplées à un décapage ionique menées sur deux échantillons présentant une bonne adéquation avec le modèle de couches proposé ont confirmé l'agencement des couches d'oxydes dans l'ordre WO<sub>3</sub>/WO<sub>2</sub>/WC, on détecte néanmoins une faible proportion de carbone carbure sur une épaisseur relativement importante (proportion quasiment inchangée entre l'état initial du catalyseur et après un décapage ionique de 30 minutes).

Aucune caractérisation que ce soit en masse (DRX) ou en surface (SPX et AES) ne permet d'affirmer avec certitude l'incorporation d'oxygène dans le réseau carbure comme suggéré par Ross et Stonehart [1,58].

## CONCLUSION

Après une approche thermodynamique de la réduction par l'hydrogène et de la carburation par les mélanges  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  et  $\text{CO}/\text{CO}_2$  de l'oxyde de tungstène  $\text{WO}_3$ , nous nous sommes attachés à l'étude du carbure de tungstène de référence.

L'oxyde précurseur  $\text{WO}_3$  commercialisé par Fluka a été rigoureusement caractérisé. Ce sont ensuite les différentes étapes de la synthèse qui ont fait l'objet de notre attention et plus particulièrement le séchage sous  $\text{N}_2$  et les réduction et carburation par le mélange  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  (1/4). Nous avons confirmé les hypothèses établies par Frennet et coll. [33] et Leclercq et coll. [3] d'une part en employant, comme ces auteurs l'avaient fait, la chromatographie en phase gaz et, d'autre part, en suivant ces étapes par diffraction des rayons X *in situ* dans le diffractomètre. Les différentes méthodes de caractérisation physico-chimique ont permis connaître la structure et l'état de surface du carbure de tungstène de référence. Celui-ci présente la phase cristallographique WC hexagonale. Son aire spécifique est de l'ordre de  $8 \text{ m}^2/\text{g}$ . L'analyse SPX a permis de déceler dans le couche analysée :

- la phase réduite du carbure de tungstène,
- deux phases oxydées :  $\text{W}^{+4}$  et  $\text{W}^{+6}$ .

Dans l'espoir de préserver l'aire spécifique au cours des différents traitements de séchage, réduction et carburation, nous avons préparé des oxydes de tungstène hydratés présentant l'avantage d'avoir une grande aire spécifique (jusqu'à  $38 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Après l'étape de séchage, celle-ci est encore largement supérieure à celle de l'oxyde  $\text{WO}_3$  Fluka ( $19 \text{ m}^2/\text{g}$  à comparer à  $3 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Les aires spécifiques des carbures obtenus ne sont pas aussi importantes que nous pouvions l'espérer, cependant, elles sont améliorées (jusqu'à un facteur 2) par rapport à celle obtenue après carburation du  $\text{WO}_3$  Fluka.

Nous avons ensuite étudié l'influence de divers paramètres de carburation.

L'eau provenant de la réduction de l'oxyde est susceptible de provoquer le frittage du carbure de tungstène, dans l'objectif de diminuer la pression partielle de l'eau, deux types d'expériences ont été menées. Dans un premier temps, nous avons augmenté la vitesse massique horaire du mélange réactionnel  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  (1/4) d'un facteur 1,6 à 2,6 ; ce changement n'engendre pas de modifications significatives de l'aire spécifique du carbure de tungstène obtenu (dans les conditions opératoires utilisées). Des essais de recirculation rapide du mélange réactionnel  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  (1/4) couplée à un piégeage de l'eau ont été réalisés. Il s'est avéré qu'il est difficile de piéger l'eau de réduction même



dans les conditions les plus rigoureuses (serpentin en verre plongé dans l'azote liquide), cependant, il semblerait que la recirculation du mélange carburant permette l'obtention d'aires spécifiques plus élevées.

Nous avons également fait varier la teneur en méthane de 20 à 100% dans l'hydrogène. Il est ressorti de ces études que la réduction de  $WO_3$  en  $WO_2$  s'effectue plus rapidement par  $H_2$  que par  $CH_4$ . Au contraire, pour la réduction de  $WO_2$  en W, il semble que  $CH_4$  soit un meilleur réducteur que  $H_2$ . Cette seconde étape, qui conditionne la formation du carbure est d'autant plus rapide que la pression partielle en  $CH_4$  est élevée. On peut donc espérer carburer à une température plus basse avec une pression partielle en  $CH_4$  élevée, à condition toutefois que l'on opère en présence d' $H_2$  afin de réaliser la première étape de réduction en  $WO_2$ . Au regard des caractérisations physico-chimiques des solides obtenus, il semblerait que l'optimum de composition du mélange carburant  $CH_4/H_2$  soit de 50/50. C'est en effet ce mélange qui a conduit au solide ayant à la fois la meilleure aire spécifique et la meilleure capacité de chimisorption de CO. Ce composé présente, outre la phase cristallographique WC, une petite quantité de  $W_2C$  (détecté par DRX) vraisemblablement due à une durée de l'isotherme au cours de la carburation trop faible (2 heures), cependant sa stoechiométrie de surface est celle de WC et il présente la plus faible proportion en phases oxydes (SPX).

Quelques essais de carburation par CO ont été réalisés afin de comparer les solides obtenus aux échantillons carburés par le mélange  $CH_4/H_2$ . L'étude du suivi chromatographique et du suivi par diffraction des rayons X de la carburation du tungstène métallique par CO ( $1^\circ C/min \rightarrow 800^\circ C$ , isotherme 10 heures) a permis de préciser les analogies et différences vis-à-vis de la carburation réalisée dans les mêmes conditions de température mais sous mélange 20% $CH_4/H_2$ . Dans un premier temps, c'est la décomposition de CO qui intervient, la carburation proprement dite démarre entre 620 et 640°C (apparition de la phase carbure  $W_2C$  en DRX), soit une température plus basse que dans le cas du mélange  $CH_4/H_2$  (1/4) (entre 680 et 700°C). Il est donc possible de carburer le tungstène métallique à de plus basses températures sous CO que sous mélange  $CH_4/H_2$  (1/4). L'effet bénéfique d'une carburation sous CO est attesté par des aires spécifiques légèrement supérieures (15-16  $m^2/g$  pour des échantillons carburés à 650°C) que lors d'une carburation sous 20% $CH_4/H_2$  (12  $m^2/g$  pour un échantillon carburé à 800°C).

Lors de la carburation, un carbone excédentaire non inclus dans la phase carbure apparaît. Ce carbone libre se dépose à la surface du catalyseur empêchant de ce fait l'adsorption d'espèces diverses. Il convient donc de l'éliminer par un traitement sous  $H_2$  à haute température. Les études réalisées nous ont permis de réaliser à quel point les conditions dans lesquelles ce post-traitement est effectué sont importantes si l'on veut éviter une décarburation du solide en masse (présence de cristallites de W

métal détectés par DRX), ainsi qu'une sous-stoechiométrie de surface (SPX). Il est préférable d'employer un faible débit d'hydrogène et d'effectuer le nettoyage sous  $H_2$  directement à la température de carburation sans retour préalable à température ambiante. La durée du traitement est déterminante et à ajuster en fonction de la masse de carbure de tungstène, l'idéal étant de suivre la production de  $CH_4$  produite au cours du nettoyage ( $C + H_2 \rightarrow CH_4$ ) par chromatographie en phase gaz et d'arrêter le chauffage juste avant la décarburation (à la fin du pic de production de méthane).

Le carbure de tungstène nettoyé n'est plus protégé par le carbone libre, il est donc nécessaire d'effectuer une passivation avant remise à l'air afin d'éviter une réoxydation en profondeur du solide. L'agent passivant adopté lors de nos expériences est l'oxygène fortement dilué dans l'azote (ou l'hélium). Dans l'objectif d'obtenir des informations sur la perturbation engendrée par l'incorporation d'oxygène sur l'état de surface (WC partiellement oxydé dans les premières couches ou oxycarbure de tungstène), un suivi chromatographique de la passivation a été réalisé. La quantité de carbone éliminé au cours de cette étape est faible et correspond vraisemblablement à l'élimination des traces de carbone libre résiduel. On ne note pas de décarburation notable qui aurait été en faveur de la formation d'un oxycarbure (insertion de l'oxygène dans les lacunes de carbone). Le mode de passivation utilisé ne semble pas optimal car le rapport O/W déterminé par analyse élémentaire (soit environ 3 mois après la synthèse) est nettement supérieur (jusqu'à un facteur 15) à celui obtenu par le bilan matière effectué d'après le suivi chromatographique. Une étude du comportement des carbures de tungstène au cours du temps a montré que ceux-ci continuaient à incorporer de l'oxygène lors de leur stockage. La couche de passivation ne semble donc pas remplir correctement son rôle de protection vis-à-vis de l'oxydation, elle est poreuse et l'oxygène diffuse dans le carbure de tungstène.

L'analyse SPX des carbures de tungstène préparés au cours des différentes études réalisées montre trois états de valence pour le tungstène :  $W^{(0)}$ ,  $W^{+4}$  et  $W^{+6}$ . Malgré l'évolution constante des échantillons due à l'incorporation progressive d'oxygène, la majorité des solides peut être raisonnablement décrite par un modèle de couches ou le cœur de la particule (supposée sphérique) de WC est recouvert d'une couche de  $WO_2$ , puis d'une couche de  $WO_3$ . Ce modèle nous a permis d'estimer l'épaisseur de la couche d'oxydes dénotant des états d'oxydation plus ou moins avancés selon le solide considéré. Des mesures d'AES couplées à un décapage ionique menées sur deux échantillons ont confirmé l'agencement des couches d'oxydes dans l'ordre  $WO_3/WO_2/WC$ . Une faible proportion de carbone carbure est néanmoins détectée dans les quatre premières couches et à une profondeur de l'ordre de 30 Å, le signal du carbone est proche de celui d'un WC. Aucune

caractérisation, que ce soit en masse (DRX) ou en surface (SPX et AES) ne permet d'établir l'incorporation d'oxygène dans le réseau carbure et donc la formation d'un oxycarbure.

## Références bibliographiques

- [1] P. N. Ross, P. Stonehart, *J. Catal.* **106**, (1977), 125.
- [2] F. H. Ribeiro, R. A. Della Betta, G. J. Guskey et M. Boudart, *Chemistry of Materials* **3**, (1991), 805.
- [3] G. Leclercq, M. Kamal, J. M. Giraudon, P. Devassine, L. Feigenbaum, L. Leclercq, A. Frennet, J. M. Bastin, A. Löfberg, S. Decker et M. Dufour, *J. Catal.* **158**, (1996), 142.
- [4] A. Lofberg, Thèse de Doctorat, Université Libre de Bruxelles, 1996.
- [5] I. Barin et O. Knacke, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer Verlag Publ. (Berlin, 1973).
- [6] M. Boudart, S. T. Oyama et L. Volpe, U. S Patent 4, **515**, (1985), 763.
- [7] L. Volpe et M. Boudart, *J. Solid State Chem.* **59**, (1985), 332.
- [8] L. Volpe et M. Boudart, *J. Solid State Chem.* **59**, (1985), 348.
- [9] J. S. Lee, S.J. Oyama et M. Boudart, *J. Catal.* **106**, (1987), 125.
- [10] J. S. Lee, S. Locatelli, S.J. Oyama et M. Boudart, *J. Catal.* **125**, (1990), 157.
- [11] T.E. Madey, J. T. Yates et N. E. Erikson, *Surf. Sci.* **43**, (1974), 526.
- [12] J. N. Fiedor, A. Proctor, M. Houalla et D. M. Hercules, *Surf. And Interf. Anal.* **23**, (1995), 204.
- [13] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis et J. F. Moulder, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, ed. G. E. Mullenberg, Perkin-Elmer Corp. ,Eden Prairie, MN (1979).
- [14] J. C. Fuggle et N. J. Matersson, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **21**, (1978), 275.
- [15] P. Biloen et G. T. Pott, *J. Catal.* **30**, (1973), 169.
- [16] K. T. Ng et D. M. Hercules, *J. Phys. Chem.* **80**, (1976), 2094.
- [17] B. A. De Angelis et M. Schiavello, *J. Solid. State Chem.* **21**, (1977), 67.
- [18] J. C. Vedrine, G. Hollinger et T. M. Duc, *J. Phys. Chem.* **82**, (1978), 1515.
- [19] A. Rodero, Ph.D. Thesis, University of South Florida, 1976.
- [20] L. Leclercq, M. Provost, H. Pastor, J. Grimblot, A. M. Hardy, L. Gengembre et G. Leclercq, *J. Catal.* **117**, (1989), 371.
- [21] M. B. Ward, M. J. Lin et J. H. Lunsford, *J. Catal.* **50**, (1977), 306.
- [22] W. P. Dianis et J. E. Lester, *Anal. Chem.* **45**, (1973), 1416.
- [23] A. F. Careley, S. Yang et M. W. Roberts, *J. Chem. Soc. Farad. Trans.* **86**, (1990), 2701.
- [24] J. Grimblot, E. Payen et J. P. Bonnelle, 7<sup>th</sup> International Congress on Catalys (à compléter).
- [25] L. Blanchard, J. Grimblot et J. P. Bonnelle, *J. Catal.* **98**, (1986), 229.
- [26] M. Bou, J. M. Martin, Th. Lemogne et L. Vovelle, *Appl. Surf. Sci.* **47**, (1991), 149.

- [27] C. Jama, o. Dessaux, P. Goudmand, L. Gengembre et J. Grimblot, *Surf and Interf. Anal* (à compléter)
- [28] H. P. Bonzel et H. J. Krebs, *Surf. Sci.* **91**, (1980), 499.
- [29] J. M. Reau, C. Fouassier, G. Le Flem, J. Y. Barrud, J. P. Doumer, P. Hagenmüller, *Revue Chimie Minérale* **7**, (1970), 975.
- [30] A. Magneli, *J. Inorg. Chem.* **2**, (1956), 330.
- [31] B. Gerand, G. Nowogrocki, J. Guenot, M. Figlarz *J. Solid. State Chem.* **29**, (1979),
- [32] M. Figlarz *Revue Chimie Minérale* **22**, (1985), 177.
- [33] A. Frennet, G. Leclercq, L. Leclercq, G. Maire, R. Ducros, M. Jardinier-Offergeld, F. Bouillon, J. M. Bastin, A. Lofberg, P. Blehen, M. Dufour, M. Kamal, L. Feigenbaum, J. M. Giraudon, V. Keller, P. Mehrer, M. Cheval, F. Garin, P. Kons, P. Delcambe et L. Binst 10th International Congress On Catalysis, Budapest 1992.
- [34] R. Haubner, W. D. Shubert, E. Lassner, M. Schreiner et B. Lusc,
- [35] T. R. Wilken et al., *Met. Trans.* Vol. B7 (1976), 589.
- [36] V. Sh. Palanker, D. V. Sckolsky, E. A. Mazulevsky et E. N. Baybatyrov, *J. Power Sources* **1**, (1976-77), 169.
- [37] L. Lemaître, B. Vidick et B. Delmon, *J. Catal* **99**, (1986), 415.
- [38] P. N. Ross et P. Stonehart, *J. Catal* **39**, (1975), 298.
- [39] I. Nikolov, V. Nikolova et T. Vitanov, *J. Power Sources* **7**, (1981-82), 83.
- [40] A. Chemseddine, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI.
- [41] B. Trémillon, "Les séparations pour les résines échangeuses d'ions", Gauthier-Villars, Paris (1965).
- [42] J. T. Szymansky, A. C. Roberts; *Canadian Mineralogist*, Vol. 22, p. 681, (1984).
- [43] M. Nakazawa, H. Okamoto, *Appl. Surf. Sci.* **24**, (1985), 75.
- [44] M. Nakazawa, H. Okamoto, *Appl. Surf. Sci.* **27**, (1986), 85.
- [45] B. Vidick, J. Lemaître et B. Delmon, *J. Catal* **99**, (1986), 428.
- [46] F. H. Ribero, RA. Della Betta, M. Boudart, J. Baumgartner et E. Iglesia, *J. Catal* **130**, (1991), 86.
- [47] F. H. Ribero, RA. Della Betta, M. Boudart, J. Baumgartner et E. Iglesia, *J. Catal* **130**, (1991), 498.
- [48] M. J. Ledoux, C. R. Acad. Sci. Ser. II, (1990), 707.
- [49] Thèse de Doctorat de N. Tancret, Lille (1995).
- [50] T.W. Haas, J.T. Grant et G.J. Dooley III, *J. Appl. Phys.* **43**, (1972), 1853.

- [51] K. Seigbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S. Karlsson, I. Lindgren et B. Lindberg, *ESCA - Atomic Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy*, Amsterdam, 1967.
- [52] M. Boudart, J.S. Lee, K. Imura et S. Yoshida, *J. Catal.* **103**, (1987), 30.
- [53] P.M. Stefan, Ph.D., Université de Stanforf, USA, 1984.
- [54] P. Delporte, F. Meunier, C. Pham-Huu, P. Vennegues, M.J. Ledoux et J. Guille, *Catal. Today* **23**, (1995), 251.
- [55] L. Porte et A. Sartre, *J. Mater. Sci.* **24**, (1989), 271.
- [56] Bouillon, D. Mocaer, J.F. Villeneuve, R. Paillet, R. Naslain, Monthieux, A. Oberlin, C. Guimon et G. Pfister, *J. Mater. Sci.* **26**, (1991), 1517.
- [57] M. Bou, J.M. Martin, Th. Le Mogne, *Appl. Surf. Sci.* **47**, (1991), 149.
- [58] P. Ross, J. Mac Donald et P. Stonehart, *J. Electroanal. Chem.* **63**, (1975), 450.
- [59] Z. Gao et D.Y. Qin, *Chin. J. Chem.* **3**, (1989), 1990.
- [60] G. Mc Carthy, ICDD Grant-in-Aid, Université de Penn State, Pennsylvanie, USA, (1973).
- [61] R.W.G. Wyckoff, dans "Crystal Structure", Vol. 1, 2<sup>nd</sup> Ed, Interscience, New York, 1963, p. 150.
- [62] L. Leclercq, K. Imura, S. Yoshida, T. Barbee et M. Boudart, dans "Preparation of Catalysts II", ed. B. Delmon, Elsevier, Amsterdam, 1978, p. 627.
- [63] P.M. Stefan, M.L. Shek, I. Lindau, W.E. Spicer, L.I. Johansson, F. Herman, R.V. Kasowski et G. Brogan, *Phys. Rev.* **29**, (1984), 5423.
- [64] J.D. Voorhies, *J. Electrochem. Soc.* **119**, (1972), 219.
- [65] V.T. Deshpande, R.R. Pawar et S.V. Suryanarayana, *Curr. Sci* **19**, (1968), 543.
- [66] G.D. Riek, dans "Tungsten and its compounds", Gamon Press, Oxford, 1967.



**QUATRIEME PARTIE**  
**LES CATALYSEURS SUPPORTES**



## INTRODUCTION

Une manière classique d'augmenter la surface spécifique d'une phase activée est de la disperser sur un support de grande aire, procédé largement employé pour les métaux.

Les catalyseurs utilisés dans les piles à combustible PEMFC consistent en platine déposé sur un support. Celui-ci devant être :

- bon conducteur électrique,
- inerte en milieu acide,
- disponible à bas prix,

les matériaux les plus communément utilisés sont les noirs de carbone.

C'est la raison pour laquelle nous avons choisi un noir de carbone comme support des carbures de tungstène. Le **premier chapitre** de cette partie sera consacré aux catalyseurs carbures de tungstène supportés sur noir de carbone.

Dans un premier paragraphe, nous nous intéresserons à la caractérisation du support noir de carbone Vulcan XC72 traité que nous avons utilisé. La dispersion sur le support étant directement liée au choix du précurseur, la suite du chapitre traitera des travaux réalisés à ce sujet. Le premier précurseur utilisé est un sel de tungstène, le métatungstate d'ammonium, nous parlerons ensuite de la synthèse et de la décomposition d'un autre précurseur de coordination et d'un complexe organométallique déposés sur le support.

Par ailleurs, afin de mettre en évidence d'éventuelles synergies, des carbures de tungstène massiques contenant une faible teneur en platine ( $\approx 1\%$  en masse) ont été préparés. Un catalyseur constitué de platine déposé sur noir de carbone a également été synthétisé. Ce sera notre référence pour les tests électrocatalytiques d'oxydation de l'hydrogène. Le **deuxième chapitre** rassemble les données relatives aux synthèses et caractérisations physico-chimiques de ces composés platinés.

Les conditions de préparation des huit catalyseurs supportés sur noir de carbone et des quatre composés contenant du platine sont rassemblées dans les **tableaux IV.1 et IV.2**.

CATALYSEURS	WC1/C	WC2/C	WC3/C	W2/C	W2CO2/C	W4/C	COTC/C	COTCN/C
Précurseur % W	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> H <sub>2</sub> W <sub>12</sub> O <sub>40</sub> /C 19,19	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> H <sub>2</sub> W <sub>12</sub> O <sub>40</sub> /C 18,97	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> H <sub>2</sub> W <sub>12</sub> O <sub>40</sub> /C 18,97	Cp <sub>2</sub> W <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> (dmad)/C -	Cp <sub>2</sub> W <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> (dmad)/C -	Cp <sub>2</sub> W <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> (dmad)/C -	[(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> NH][W <sub>3</sub> (OCCH <sub>3</sub> ) <sub>9</sub> O <sub>2</sub> ]/C 5,18	COTC/C 5,92
Masse (g)	3,69	3,47	3,01	0,44	0,40	0,44	3,17	2
nW (mole)	3,83.10 <sup>-3</sup>	3,58.10 <sup>-3</sup>	3,10.10 <sup>-3</sup>	-	-	-	8,93.10 <sup>-4</sup>	6,44.10 <sup>-4</sup>
Séchage N <sub>2</sub>	D <sub>N<sub>2</sub></sub> = 10 L/h TA → 550°C 1°C/min Isotherme 10h Retour à TA <sup>2</sup>	D <sub>N<sub>2</sub></sub> = 10 L/h TA → 550°C 1°C/min Isotherme 10h Retour à TA	D <sub>N<sub>2</sub></sub> = 10 L/h TA → 550°C 1°C/min Isotherme 10h Retour à TA	pas de séchage	pas de séchage	pas de séchage	D <sub>N<sub>2</sub></sub> = 10 L/h TA → 550°C 1°C/min Isotherme 10h Retour à TA	D <sub>N<sub>2</sub></sub> = 10 L/h TA → 550°C 1°C/min Isotherme 10h Retour à TA
Obtention du carbure de tungstène	20%CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> D <sub>T</sub> = 10 L/h TA → 800°C 1°C/min Isotherme 10h Retour à TA	20%CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> D <sub>T</sub> = 10 L/h TA → 800°C 1°C/min Isotherme 10h Retour à TA	20%CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> D <sub>T</sub> = 10 L/h TA → 800°C 1°C/min Isotherme 10h Retour à TA	H <sub>2</sub> DH <sub>2</sub> = 6 L/h TA → 600°C 1,7°C/min Isotherme 1h Retour à TA	H <sub>2</sub> DH <sub>2</sub> = 6 L/h TA → 600°C, 1,7°C/min Isotherme 1h Retour à TA	H <sub>2</sub> DH <sub>2</sub> = 6 L/h TA → 600°C, 1,7°C/min Isotherme 1h Retour à TA	20%CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> D <sub>T</sub> = 10 L/h TA → 800°C 1°C/min Retour à TA	
Recirculation piège H <sub>2</sub> O	oui N <sub>2</sub> liquide + éthanol	non	oui N <sub>2</sub> liquide	non	non	non	non	
Nettoyage H <sub>2</sub>	D <sub>H<sub>2</sub></sub> = 8 L/h TA → 750°C 1°C/min Isotherme 5h Retour à TA	D <sub>H<sub>2</sub></sub> = 8 L/h TA → 800°C 1°C/min Isotherme 5h Retour à TA	D <sub>H<sub>2</sub></sub> = 8 L/h TA → 750°C 1°C/min Isotherme 5h Retour à TA				pas de nettoyage	D <sub>H<sub>2</sub></sub> = 4 L/h TA → 750°C 1°C/min Isotherme 4h Retour à TA
Purge	Dégazage 500°C 6.10 <sup>-5</sup> Torr 4h	N <sub>2</sub> - TA D <sub>N<sub>2</sub></sub> = 10 L/h 1 nuit	Dégazage 700°C 5.10 <sup>-4</sup> Torr 4h	N <sub>2</sub> - TA D <sub>N<sub>2</sub></sub> = 10 L/h 30 min	N <sub>2</sub> - TA D <sub>N<sub>2</sub></sub> = 10 L/h 30 min	N <sub>2</sub> - TA D <sub>N<sub>2</sub></sub> = 10 L/h 30 min	N <sub>2</sub> - TA D <sub>N<sub>2</sub></sub> = 10 L/h 1 nuit	N <sub>2</sub> - TA D <sub>N<sub>2</sub></sub> = 10 L/h 2h
Passivation	2%O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> D <sub>T</sub> = 5 L/h TA - 5h	2%O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> D <sub>T</sub> = 5 L/h TA - 5h	2%O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> D <sub>T</sub> = 5 L/h TA - 1 nuit	2%O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> D <sub>T</sub> = 5 L/h TA - 5h	10%CO <sub>2</sub> /He DT = 3 L/h 1,7°C → 400°C isotherme 7h retour à TA	2%O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> D <sub>T</sub> = 5 L/h TA - 5h	2%O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> D <sub>T</sub> = 5 L/h TA - 5h	2%O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> D <sub>T</sub> = 5 L/h TA - 5h

<sup>1</sup> C : noir de carbone Vulcan XC72 traité

<sup>2</sup> TA : température ambiante

Tableau IV.1 :  
Synthèse des catalyseurs supportés sur noir de carbone

Catalyseurs	Pt/WCA4	Pt/FB6B	Pt/WC1R1GL	PLAR
Support Aire spécifique (m <sup>2</sup> /g)	WCA4 14	FB6B 15	WC1R1GL 16	Vulcan XC72 traité 180
Précurseur	PtCl <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	PtCl <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	PtCl <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	PtCl <sub>6</sub> H <sub>2</sub>
Imprégnation	support noyé dans 20 mL de méthanol ajout solution méthanolique de PtCl <sub>6</sub> H <sub>2</sub> agitation trente minutes élimination du solvant (évaporateur rotatif) 40°C pendant 3h, 100°C pendant 2h 1 nuit à l'étuve à 110°C	identique à Pt/WCA4	identique à Pt/WCA4	identique à Pt/WCA4
Réduction	H <sub>2</sub> - DH <sub>2</sub> = 10 L/h 1°C/min → 400°C isotherme 5h retour à TA	H <sub>2</sub> - DH <sub>2</sub> = 10 L/h 1°C/min → 400°C isotherme 5h retour à TA	H <sub>2</sub> - DH <sub>2</sub> = 10 L/h 1°C/min → 400°C isotherme 5h retour à TA	H <sub>2</sub> - DH <sub>2</sub> = 10 L/h 10°C/min → 400°C isotherme 5h retour à TA
Purge	Dégazage 500°C 10 <sup>-4</sup> Torr 4h	Dégazage 500°C 10 <sup>-4</sup> Torr 4h	N <sub>2</sub> - TA D <sub>N<sub>2</sub></sub> = 10 L/h 2h	N <sub>2</sub> - TA D <sub>N<sub>2</sub></sub> = 10 L/h 2h
Passivation	2%O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> D <sub>T</sub> = 5 L/h TA - 5h	2%O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> D <sub>T</sub> = 5 L/h TA - 5h	2%O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> D <sub>T</sub> = 5 L/h TA - 5h	2%O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> D <sub>T</sub> = 5 L/h TA - 5h

**Tableau IV.2 :**  
Synthèse des catalyseurs contenant 1% en poids de platine

## CHAPITRE I

# LES CARBURES DE TUNGSTENE SUPPORTES SUR NOIR DE CARBONE

### I/ LE SUPPORT

Le support utilisé est le Vulcan XC72 (Cabot Corporation). Pour obtenir la polarité de surface idéale pour l'interaction entre la surface du noir de carbone et le métal, on a fait subir une activation au support. Ce traitement consiste à chauffer une suspension de noir de carbone dans l'acide nitrique 7M pendant cinq heures à 90°C. Une étude par DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transformed Spectroscopy) d'un noir de carbone a montré que le traitement par HNO<sub>3</sub> change la surface du noir de carbone en introduisant des groupes oxygénés tels que des fonctions anhydrides cycliques, lactones et phénols [1].

Les caractérisations physico-chimiques ont été réalisées après le traitement dans l'acide nitrique. Dans la suite de ce travail, le noir de carbone traité sera nommé Vulcan XC72T.

#### I.1/ Analyse par diffraction des rayons X

Le **tableau IV.3** rassemble certaines données extraites des fiches JCPDS relatives au graphite qui cristallise dans le système hexagonal. On note que pour un carbone graphite, la raie la plus intense est attendue soit en  $2\theta = 26,603^\circ$  soit en  $2\theta = 26,382^\circ$ . En ce qui concerne le Vulcan XC72T, solide peu cristallisé (**figure IV.1**, page 1 de l'annexe II), on observe une raie large entre  $2\theta = 20^\circ$  et  $2\theta = 30^\circ$  dont le maximum est déplacé d'environ  $1,5^\circ$  par rapport à celui de la raie la plus intense du carbone graphite.

#### I.2/ Analyse par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (SPX)

Le spectre général (250-1250 eV) relatif au Vulcan XC72T est représenté sur la **figure IV.2** page 2 de l'annexe II). Le support contient du carbone et de l'oxygène (et de l'hydrogène). L'oxydation par l'acide nitrique ne semble pas introduire de quantité significative d'azote.

Dans une étude de charbons activés commerciaux par SPX et SIMS, Albers et coll [2] présentent les signaux relatifs au C1s de différents supports carbone et les comparent à une fine couche de (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> déposée sur de l'or. Ils notent que, si le signal du film de carbone est très étroit,

Carbone graphite Fiche JCPDS 26-1076		
2θ	Int.	h k l
26.603	100	0 0 6
42.718	2	1 0 1
43.451	6	1 0 2
44.670	7	1 0 3
46.309	4	1 0 4
48.376	1	1 0 5
53.581	1	1 0 7
54.794	6	0 0 12
56.669	2	1 0 8
60.026	2	1 0 9

Carbone graphite Fiche JCPDS 26-1077		
2θ	Int.	h k l
26.603	100	0 0 5
42.465	1	1 0 0
42.824	3	1 0 1
43.894	8	1 0 2
45.619	7	1 0 3
47.942	2	1 0 4
50.826	1	1 0 5
54.198	1	1 0 6
54.794	6	0 0 10
57.995	2	1 0 7

Carbone graphite-3R Fiche JCPDS 26-1079		
2θ	Int.	h k l
26.603	100	0 0 3
43.451	11	1 0 1
46.334	9	0 1 2
54.794	6	0 0 6
56.669	4	1 0 4

Carbone graphite Fiche JCPDS 26-1080		
2θ	Int.	h k l
26.603	100	0 0 4
42.465	1	1 0 0
43.016	5	1 0 1
44.670	12	1 0 2
47.306	3	1 0 3
50.826	1	1 0 4
54.794	6	0 0 8
55.080	2	1 0 5
60.026	3	1 0 6

Carbone graphite Fiche JCPDS 41-1487		
2θ	Int.	h k l
26.382	100	0 0 2
42.223	2	1 0 0
44.393	6	1 0 1
50.453	<1	1 0 2
54.544	4	0 0 4
59.694	1	1 0 3

**Tableau IV.3 :**

Données extraites des fiches JCPDS du carbone graphite  
(seuls les  $2\theta \leq 60^\circ$  sont répertoriés)

symétrique et constitué exclusivement d'une seule espèce carbone, au contraire, les spectres des supports sont formés de plusieurs composantes qui peuvent être séparées et identifiées par leurs énergies de liaison.

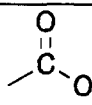


Pour le Vulcan XC72T, le signal C1s est étroit (largeur à mi-hauteur 1,8 eV) et présente un élargissement vers les plus hautes énergies de liaison (**figure IV.3a**, page 2 de l'annexe II). La composante majoritaire est attribuable au carbone dans  $(CH_2)_n$  et donc référencée à 284,6 eV (**tableau IV.4**). Les autres composantes, situées entre 286 et 290 eV correspondent aux différentes espèces oxygénées présentes en surface. La largeur du signal relatif à O1s (3,9 eV) atteste de la variété des composantes oxygénées, le maximum apparent est pointé à 533 eV (**figure IV.3b**, page 2 de l'annexe II). De telles énergies de liaison sont compatibles avec l'oxygène dans diverse fonctions oxygénées du carbone (**tableau IV.5**).

### I.3/ Aire spécifique

L'aire spécifique du Vulcan XC72 est de 254 m<sup>2</sup>/g. Après traitement dans HNO<sub>3</sub>, elle est de 180 m<sup>2</sup>/g.

O1s	Energie de liaison	Niveau de référence	Référence
	532,2 ± 0,1	C1s hydrocarbure à 285 eV	[3]
	532,2 ± 0,2		
	532,8 ± 0,2		
	533,7 ± 0,2		
OH <sup>-</sup>	531,8		[4]
OH <sup>-</sup> ou H <sub>2</sub> O	532,6		[5]

**Tableau IV.4 :**  
Références énergétiques du niveau 1s de l'oxygène

C1s	Energie de liaison	Niveau de référence	Référence
Carbures	283,3		[6], [7]
Carbone graphite	285		[7]
CH <sub>n</sub>	284,6		[7]
	285		[6]
	285,7 ± 0,1		[3]
C-O	286,6 ± 0,2		[3]
	287,7 ± 0,2		[3]
	288,9 ± 0,2		[3]

**Tableau IV.5 :**  
Références énergétiques du niveau 1s de l'oxygène

## II/ METATUNGSTATE D'AMMONIUM

Pour imprégner le support, il faut employer un sel soluble, soit dans l'eau, soit dans un alcool.

Au cours de l'étape d'élimination du solvant, le solide peut évoluer de deux manières :

- le précurseur réagit avec des fonctions à la surface du support en formant un complexe bien dispersé,
- il n'y a pas interaction entre le précurseur et le support, et lors de l'évaporation de la solution, le précurseur précipite en particules qui se dispersent à la surface du support.

Les précurseurs du tungstène solubles dans l'eau sont peu nombreux et le plus utilisé est le métatungstate d'ammonium. Nous avons donc, dans un premier temps, imprégné le Vulcan XC72T par une solution aqueuse de métatungstate d'ammonium (Fluka, purum, >97%).

Trois catalyseurs ont été préparés suivant un protocole proche de celui utilisé pour la synthèse du catalyseur massique de référence. Les conditions opératoires des synthèses sont rassemblées dans le **tableau IV.6**.

Dans l'objectif de diminuer la pression partielle en eau (produite au cours de la réduction du tungstène par l'hydrogène) susceptible de provoquer le frittage du catalyseur, deux essais de recirculation rapide du mélange réactionnel  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  sur le solide avec piégeage de l'eau ont été réalisés. L'eau est piégée grâce à un serpentin en verre plongé soit dans un mélange  $\text{N}_2$  liquide + éthanol (WC1/C) ou dans  $\text{N}_2$  liquide seul (WC3/C) et inséré dans le circuit de recirculation des gaz.

Nous avons également étudié l'influence de la température du post-traitement de nettoyage, à savoir  $750^\circ\text{C}$  pour WC1/C et  $700^\circ\text{C}$  pour WC2/C et WC3/C.

Enfin, l'hydrogène adsorbé lors du nettoyage doit être éliminé. En effet, il est susceptible de réagir avec l'oxygène lors de la passivation et de provoquer une réoxydation en profondeur du carbure de tungstène, à cause de l'échauffement consécutif à l'oxydation de l'hydrogène. Le risque est encore plus important qu'avec les catalyseurs massiques puisque les particules seront plus petites. Nous avons réalisé deux types d'évacuation, d'une part un simple balayage sous  $\text{N}_2$  (10 L/h) à température ambiante pendant une nuit pour WC2/C, d'autre part, une évacuation sous vide ( $10^{-4}$ - $10^{-5}$  Torr) à haute température pendant cinq heures (WC1/C :  $500^\circ\text{C}$ , WC3/C :  $700^\circ\text{C}$ ).

Nous reviendrons sur l'influence de ces différents paramètres dans le paragraphe consacré aux caractérisations physico-chimiques des trois échantillons préparés.

## **II.1/ Préparation des catalyseurs**

### **II.1.1/ Imprégnations**

Le support est imprégné par un excès de solution aqueuse de métatungstate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$  contenant la quantité désirée en tungstène (soit environ 20% en masse dans WC/C). Après évaporation de l'eau, le solide est séché à l'étuve à  $100^\circ\text{C}$  pendant une nuit.

CATALYSEURS	WC1/C	WC2/C	WC3/C
Précurseur	MA <sup>1</sup> sur Vulcan XC72T	MA sur Vulcan XC72T	MA sur Vulcan XC72T
% W	19,09	18,97	18,97
Masse	3,69	3,47	3,01
Séchage N <sub>2</sub>	D <sub>N<sub>2</sub></sub> = 10 L/h TA → 550°C, 1°C/min Isotherme 10h - Retour à TA <sup>2</sup>		
Réduction - Carburation 20%CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	D <sub>T</sub> = 10 L/h TA → 800°C, 1°C/min Isotherme 10h - Retour à TA		
Recirculation piège H <sub>2</sub> O	oui N <sub>2</sub> liquide + éthanol	non	oui N <sub>2</sub> liquide
Nettoyage H <sub>2</sub>	D <sub>H<sub>2</sub></sub> = 8 L/h TA → 750°C, 1°C/min Isotherme 5h - Retour à TA	D <sub>H<sub>2</sub></sub> = 8 L/h TA → 700°C, 1°C/min Isotherme 5h - Retour à TA	D <sub>H<sub>2</sub></sub> = 8 L/h TA → 700°C, 1°C/mn Isotherme 5h - Retour à TA
Purge	Dégazage 500°C 6.10 <sup>-5</sup> Torr 4h	N <sub>2</sub> - TA D <sub>N<sub>2</sub></sub> = 10 L/h 1 nuit	Dégazage 700°C 5.10 <sup>-4</sup> Torr 4h
Passivation 2%O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	D <sub>T</sub> = 5 L/h - TA - 5h	D <sub>T</sub> = 5 L/h - TA - 5h	D <sub>T</sub> = 5 L/h - TA - 1 nuit

**Tableau IV.6 :**  
Conditions de préparation des catalyseurs WC1/C, WC2/C et WC3/C

### II.1.2/ Réduction - carburation

Une masse de précurseur variant entre 3 à 3,7 g est introduite dans le réacteur en quartz. Le précurseur est tout d'abord séché sous un flux d'azote de 10 L/h de la température ambiante jusqu'à 550°C (1°C/min), température que l'on maintient durant 10 heures avant d'amorcer le refroidissement. De retour à température ambiante, on procède à l'étape de réduction-carburation. Le mélange carburant (en recirculation ou non) est constitué de 20% de méthane dans l'hydrogène et a un débit total de 10 L/h. Le four est programmé pour monter à 800°C à raison de 1°C/min et rester ensuite en isotherme durant 10 heures. Le solide est alors refroidi sous mélange réactionnel.

L'évolution de la composition des gaz en sortie de réacteur au cours de l'étape de réduction-carburation a été suivie par CPG en ce qui concerne les échantillons WC1/C et WC2/C. Dans le cas des carbures de tungstène massiques, l'évolution des surfaces chromatographiques de CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, CO et CO<sub>2</sub> était directement liée aux processus de réduction et carburation ; dans le cas des supportés, la présence du support noir de carbone, susceptible de perdre ses fonctions oxygénées sous forme de H<sub>2</sub>O, CO ou CO<sub>2</sub> et de donner du CH<sub>4</sub> en se combinant à H<sub>2</sub> risque de compliquer l'exploitation des suivis chromatographiques. C'est la raison pour laquelle nous avons soumis un échantillon de Vulcan



XC72T (3,5 g), préalablement séché sous azote à 550°C pendant dix heures, à un flux de 20%CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> dans des conditions identiques à celles des échantillons WC1/C et WC2/C.

Si l'on considère la transformation  $C+2H_2 \rightleftharpoons CH_4$ , on peut observer sur le diagramme thermodynamique (**figure IV.4**) que, à pression atmosphérique, pour une teneur de 20% de méthane dans l'hydrogène ( $P_{CH_4}/(P_{H_2} + P_{CH_4}) = 0,2$ ), l'équilibre a lieu vers 900K (soit 627°C). Ainsi, pour l'expérience réalisée avec le Vulcan XC72T sous mélange 20%CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>, si la réaction ne dépendait que de la thermodynamique, on aurait, avant 627°C, méthanisation du carbone du support et donc augmentation de la pression partielle de CH<sub>4</sub> et, après 627°C, décomposition du CH<sub>4</sub> de la phase gazeuse et donc diminution de la pression partielle de méthane.

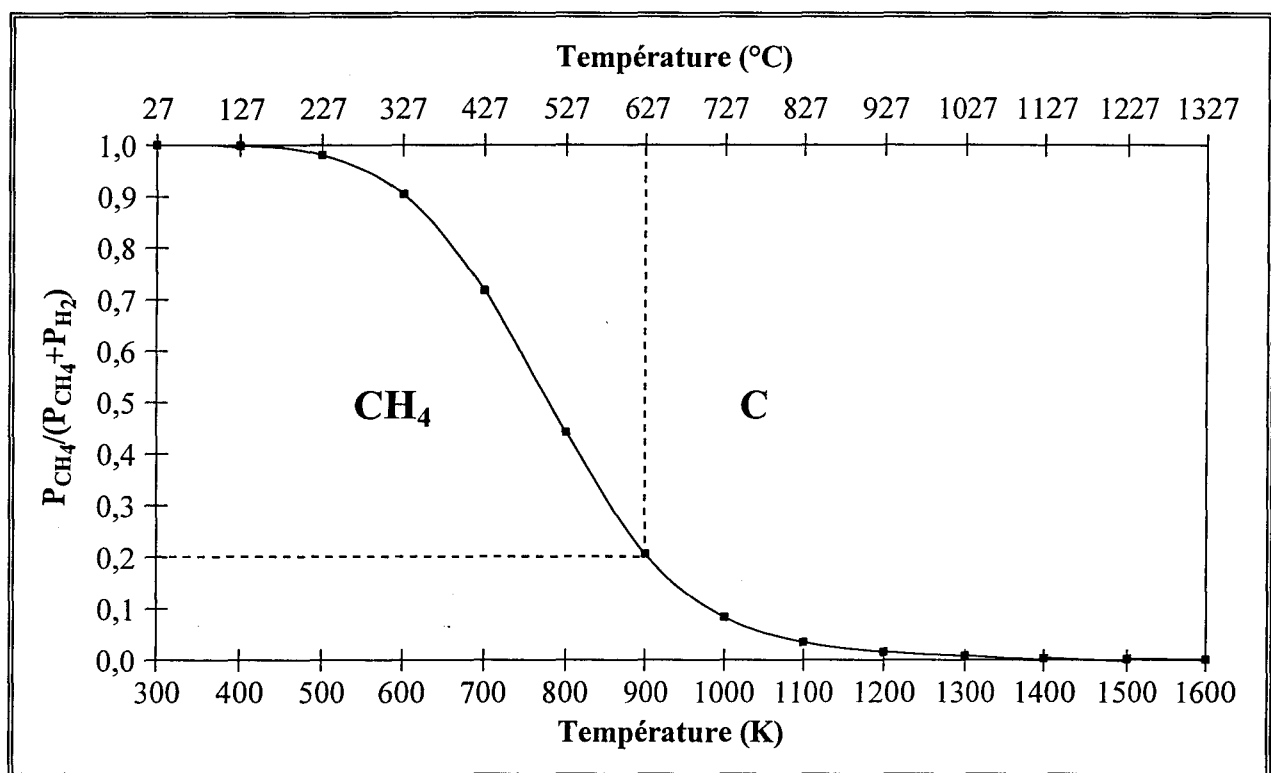


Figure IV. 4:

Diagramme thermodynamique de l'équilibre  $C+2H_2 \rightleftharpoons CH_4$

Au cours de la montée en température lors du traitement du Vulcan XC72T sous mélange CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>, la pression partielle de CH<sub>4</sub> évolue peu en fonction de la température (**figure IV.5**, page 3 de l'annexe II). On peut supposer que ce phénomène est dû en grande partie aux variations de viscosité, et donc du débit, en raison de l'augmentation de température. On peut penser que la ligne de base suit la courbe en pointillés représentée sur la figure et que le "pic" vers 400°C est dû à une légère production de CH<sub>4</sub> par réaction entre le carbone et l'hydrogène (réaction possible jusqu'à 627°C selon les données thermodynamiques). Lors de l'isotherme à 800°C, la pression partielle est quasiment

stable ; l'augmentation observée en fin d'isotherme est inexplicable et est probablement due à un artefact Enfin on note que lorsque le réacteur est refroidi, la pression partielle de méthane croît et va même jusqu'à dépasser sa valeur initiale, phénomène qui peut être attribuable à une méthanisation du carbone du support. Cela dit, ces phénomènes sont extrêmement faibles (valeurs extrême de la pression partielle de méthane : 0,194 et 0,204 atm) et du domaine de l'incertitude sur les mesures.

Signalons également les productions de CO et CO<sub>2</sub>. (**figure IV.6**, page 3 de l'annexe II) La production de CO démarre dès 285°C passe par un premier maximum à 518°C puis un second beaucoup plus faible à 778°C, la pression partielle diminue alors et se stabilise à une valeur résiduelle d'environ  $7,5 \cdot 10^{-5}$  atm, ce n'est qu'à la fin de l'isotherme, lors du refroidissement que la production de CO disparaît. La production de CO<sub>2</sub> débute vers 418°C passe par un maximum à 538°C et s'annule aux environs de 618°C. Les productions de CO et CO<sub>2</sub> sont vraisemblablement attribuables à la décomposition des fonctions oxygénées du support qui n'ont pas été éliminées par les dix heures de traitement sous azote à 550°C.  $2,18 \cdot 10^{-4}$  mol de CO et  $9,62 \cdot 10^{-5}$  mol de CO<sub>2</sub> sont ainsi éliminées par gramme de Vulcan XC72T.

Considérons maintenant les cas de WC1/C et WC2/C. Ces deux solides n'ont pas été synthétisés sur le même montage (WC1/C : montage n°1, WC2/C : montage n°2, décrits dans la partie expérimentale, pages 7 à 13). Rappelons que dans le cas de WC1/C, nous avons procédé à une recirculation du mélange réactionnel avec piégeage de l'eau. Aussi, l'eau produite par la réduction de l'oxyde de tungstène ne sera pas détectée. La courbe représentant l'évolution de la pression partielle de méthane en fonction de la température pour l'échantillon WC1/C (**figure IV.7**, page 4 de l'annexe II) présente des fluctuations vraisemblablement dues à la recirculation rapide du mélange réactionnel CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> aussi est-il difficile de savoir si il a une diminution de la pression partielle attribuable à la carburation de l'échantillon.

En ce qui concerne l'évolution de la pression partielle de CH<sub>4</sub> au cours de la carburation, nous considérerons donc l'échantillon WC2/C. Par contre, les colonnes chromatographiques utilisées dans le montage n°2 ne permettant que la détection de CH<sub>4</sub>, c'est le solide WC1/C qui nous permettra de visualiser la production d'autres produits.

Les courbes de la **figure IV.8** (page 5 de l'annexe II) représentent l'évolution de la pression partielle de méthane en fonction de la température pour le Vulcan seul, WC2/C et WC1, carbure de tungstène massique qui provient de la carburation directe d'un oxyde de tungstène par le mélange 20%CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> dans les mêmes conditions que WC2/C (à l'exception de la température maximale du

traitement qui est de 900°C). La figure a été construite de façon à rendre l'évolution de la pression partielle pour les échantillons WC2/C et WC1 comparable : l'échelle correspondant au solide massique est quatre fois plus grande que celle de l'échantillon supporté sur Vulcan XC72T (puisqu'il contient environ 4 fois moins de tungstène :  $3,58.10^{-3}$  mol à comparer à  $1,42.10^{-2}$  mol). On remarque que si la pression partielle de CH<sub>4</sub> (pour WC2/C) semble effectivement diminuer dans la zone correspondant à la carburation pour WC1, cette diminution est extrêmement faible en comparaison de celle observée pour les massiques. Pourtant, on peut remarquer une production de CO (CO/W = 0,4) intervenant dans la même zone de température que pour les solides massiques. (**figure IV.9**, page 5 de l'annexe II) Rappelons que, dans le cas des massiques, le CO est produit essentiellement au cours de la réduction de WO<sub>2</sub> en W métal et accompagne toujours la carburation et le dépôt de carbone libre. Ceci nous laisse penser que les échantillons supportés ont effectivement été carburés.

Deux hypothèses sont envisageables :

- le phénomène de carburation est plus étalé que dans le cas du solide massique, la diminution de la pression partielle de CH<sub>4</sub> est faible donc pas visible mais dure plus longtemps ;
- la carburation est assurée par un autre agent carburant : le support, il faut rappeler qu'industriellement les carbures sont préparés par réaction du tungstène et du carbone, mais à des températures nettement supérieures (de l'ordre de 1000°C).

Il faut également noter que dans le cas du Vulcan seul, nous avons observé des productions de CO et CO<sub>2</sub> que nous avons attribué à la décomposition des fonctions oxygénées. Dans le cas de WC1/C, on ne détecte aucune production de CO<sub>2</sub> et pas de CO à ces températures. Une explication serait que le tungstène se fixe sur les fonctions oxygénées et les stabilise.

### II.2.3/ Nettoyage

Après refroidissement des solides sous mélange réactionnel, l'alimentation en CH<sub>4</sub> est coupée et on procède au post-traitement de nettoyage sous hydrogène. Pour les trois échantillons, la montée en température est de 1°C/min et la température maximale du traitement (750°C pour WC1/C et 700°C pour WC2/C et WC3/C) est maintenue pendant cinq heures. Les nettoyages de WC1/C et WC2/C ont été suivis par analyse chromatographique.

Dans la **figure IV 10** (page 6 de l'annexe II), nous avons représenté l'évolution de la pression de méthane produit au cours du traitement de nettoyage des échantillons WC1/C (a), WC2/C (b) et pour comparaison, d'un carbure massique WC3R1GV (c) et du support noir de carbone Vulcan (d)

après son traitement "à blanc" de décarburation. Pour les carbures, le début de production de  $\text{CH}_4$  a lieu aux environs de 500-540°C, au moins 50°C plus tôt que pour le Vulcan seul. Par ailleurs, malgré des problèmes d'analyse qui ont empêché de détecter le maximum de production de  $\text{CH}_4$  pour le Vulcan, il est clair que la pression partielle de  $\text{CH}_4$  produit au cours du traitement du Vulcan par  $\text{H}_2$  est infiniment plus faible (environ 100 fois) que pour les carbures. Ceci est probablement lié au rôle catalytique que joue le carbure de tungstène aussi bien sur l'élimination du carbone libre à sa surface que sur la méthanisation du noir de carbone. Remarquons également la largeur du pic de production de  $\text{CH}_4$  pour les carbures supportés par rapport à celle obtenu pour WC massique. Ceci également met en évidence la "méthanisation" du support, confirmée par le nombre élevé de moles de  $\text{CH}_4$  formées au cours du nettoyage ( $1,24 \cdot 10^{-2}$  et  $1,02 \cdot 10^{-2}$  mole respectivement pour WC1/C et WC2/C) qui correspond à des rapports C/W de 3,2 et 2,8 (à comparer à 0,53 pour le nettoyage de WC3R1GV à 800°C).

Un autre fait remarquable et, a priori, un peu surprenant, est également à noter. Le maximum de production de  $\text{CH}_4$  pour les deux carbures supportés correspond à la fin de la programmation de température. On peut expliquer ce fait, si, lorsque WC joue son rôle de catalyseur pour la volatilisation du carbone de support, une sorte de "cratères" dû à l'épuisement du carbone autour des particules de carbure se forme. Le carbone accessible se trouve ainsi progressivement de plus en plus éloigné du catalyseur, ce qui explique la diminution de la vitesse de méthanisation du carbone et donc celle de  $P_{\text{CH}_4}$ .

En ce qui concerne la valeur des pressions résiduelles (après 5 heures en isotherme), il est difficile d'en tirer des conclusions claires puisque, là encore, le carbone du support et le carbone du carbure sont susceptibles d'intervenir. On peut quand même remarquer que dans le cas des deux carbures supportés, la valeur des pressions de  $\text{CH}_4$  lors de l'isotherme sont d'abord supérieures aux valeurs des  $P_{\text{CH}_4}$  correspondant à l'équilibre de décarburation de WC ( $1,34 \cdot 10^{-3}$  à 1100 K (**tableau III.4**)) puis s'en rapprochent, alors que lors du traitement de WC massique on atteint la pression résiduelle proche ou inférieure à l'équilibre très rapidement (**figure IV.10**, page 6 de l'annexe II). On pourrait donc espérer que lors du traitement des carbures supportés la décarburation soit plus faible. Cependant la composition reportée est celle du mélange gazeux en sortie de réacteur et il faut considérer que la composition gazeuse en contact avec le solide n'est pas la même au début du lit catalytique (avec sans doute  $P_{\text{CH}_4}$  très faible et inférieur à la  $P_{\text{CH}_4}$  à l'équilibre de décomposition) et la fin. Si elle se produit, la décarburation risque donc d'être plus poussé au début du lit catalytique.

Cependant, les phénomènes intervenant au cours de la carburation et du nettoyage sont complexes et la chromatographie en phase gaz ne peut nous apporter de réelle réponses, l'évidente

participation du support noir de carbone est gênante pour l'exploitation des suivis. Ainsi seules les caractérisations physico-chimiques nous permettront de bien connaître les solides synthétisés.

#### II.1.4/ Dégazage et passivation

Après retour à température ambiante sous hydrogène, on procède à l'évacuation de celui-ci. Celle-ci se fait soit par un simple balayage du réacteur sous azote dans le cas de WC2/C ou par un dégazage à haute température pour WC1/C (500°C) et WC3/C (700°C). On procède enfin à la passivation de la façon habituelle (2%O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, 5 L/h, 5 h à 1 nuit) puis à la remise à l'air. Les catalyseurs sont alors soumis aux différentes caractérisations physico-chimiques.

### II.2/ Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs

Dans un premier temps, nous nous contenterons d'exposer les caractéristiques physico-chimiques des catalyseurs, nous reviendrons dans la conclusion sur les influences des divers paramètres de synthèse.

#### II.2.1/ Analyse par diffraction des rayons X

Les diagrammes DRX des trois échantillons ainsi que celui du support sont rassemblés **figure IV.11** (page 7 de l'annexe II). Ils présentent tous une raie large située en  $2\theta \approx 25^\circ$  caractéristique du Vulcan XC72T. Afin de mieux visualiser les différentes phases présentes, la zone en  $2\theta$  comprise entre 30 et 60°C a été de nouveau enregistrée dans des conditions permettant une meilleure résolution (pas inférieur et temps de comptage plus important) (**figure IV.12**, page 7 de l'annexe II).

La raie la plus intense du diagramme correspondant à WC1/C est située en  $2\theta \approx 40,25^\circ$  et est caractéristique du plan 1 1 0 du W cubique ; on note également la présence des raies du WC hexagonal ( $2\theta \approx 31,4^\circ - 35,6^\circ$  et  $48,25^\circ$ ). Le diagramme relatif au WC2/C présente une raie intense en  $2\theta \approx 40,25^\circ$  attribuable au W métal mais également des raies de faible intensité en  $2\theta \approx 35,6^\circ$  et  $48,25^\circ$  correspondant à WC et  $2\theta \approx 38^\circ$  caractéristique de W<sub>2</sub>C. Une estimation de la taille des cristallites de WC pour WC1/C et WC2/C, bien que très imprécise étant donné l'intensité du signal et le bruit de fond, a été réalisée sur la raie en  $2\theta \approx 48,5^\circ$  (plan 1 0 1) et donne respectivement des valeurs de l'ordre de 27 et 13 nm.

Le diagramme relatif à WC3/C a une allure nettement différente de celle des deux premiers échantillons. Les raies de diffraction observées en  $2\theta \approx 31,75 - 35,8$  et  $48,5$  caractéristiques du WC hexagonal sont très fines, ce qui est significatif de grosses particules. Ceci est confirmé par

l'estimation de la taille des cristallites par l'équation de Scherrer (**tableau IV.7**), à savoir environ 22 à 26 nm à comparer au 10 nm des particules du carbure de tungstène massif de référence. Il semblerait donc que l'échantillon WC<sub>3</sub>/C ait fritté. L'agrandissement de l'échelle des intensités dans la zone permet de visualiser une raie large vraisemblablement attribuable à la superposition des raies correspondant aux plans de W et de W<sub>2</sub>C.

Raie	Position 2θ (°)	Largeur à mi-hauteur 2θ (°)	Taille des cristallites nm
0 0 1	31,65	0,269	25,8
1 0 0	35,71	0,311	21,8
1 0 1	48,29	0,350	21,6

**Tableau IV.7 :**  
Taille des cristallites de WC<sub>3</sub>/C

### II.2.2/ Analyse SPX

Les signaux des niveaux C1s, O1s et W4f des trois échantillons sont représentés **figure IV.13** (page 8 de l'annexe II).

Pour chacun des catalyseurs, le niveau C1s est caractérisé par un photopic intense dû au carbone du Vulcan XC72. On retrouve également, vers les énergies de liaison plus importantes, un pic traînant reproductible quel que soit l'échantillon et qui correspond aux fonctions oxydes du support. Le maximum du photopic est pointé à 284,6 eV et constituera notre référence pour le calcul des énergies de liaison des différents niveaux.

Le signal O1s est large ( $\approx 3$  eV) et intense, ce qui reflète que malgré les différents traitements qu'il a subi, le support n'a pas perdu toutes ses fonctions oxygénées en surface.

Le spectre W4f se présente sous la forme d'une combinaison de deux doublets (**figure IV.14**, page 9 de l'annexe II). De la même façon que pour les carbures de tungstène massifs, nous avons simulé la participation de l'espèce réduite, celle-ci est pointée à une énergie de liaison de  $32,1 \pm 0,1$  eV (W4f<sub>7/2</sub>), le spectre différence situé à  $36,1 \pm 0,1$  eV (W4f<sub>7/2</sub>) correspond au tungstène oxydé (W<sup>6+</sup>). La différence d'énergie entre le W4f<sub>5/2</sub> de l'espèce W<sup>6+</sup> et le photopic W4f<sub>7/2</sub> du W<sup>(0)</sup> ainsi obtenue est égale à 6 (ou à 6,1) eV. Rappelons que cette différence est égale à 6,4 eV dans le cas de W métallique et 5,8-5,9 dans le cas de WC purs (page 238), on en déduit donc qu'il y a une espèce carbure en surface des catalyseurs, celle-ci pouvant être légèrement sous-stoechiométrique, ou accompagnée de W métallique.

Energies de liaison <sup>1</sup>	WC1/C	WC2/C	WC3/C
C1s (max.)	284,6	284,6	284,6
W4f <sub>7/2</sub> (W <sup>0</sup> )	32	32,1	32,2
W4f <sub>7/2</sub> (Wox)	36	36	36,2
O1s (max.)	531,4	531,4	531,6
$\Delta E^2$	6,1	6	6,1

<sup>1</sup>niveau de référence : (C1s) carbone pris à 284,6 eV

$$^2\Delta E = (W4f_{5/2})_{W^{6+}} - (W4f_{7/2})_{W^{(0)}}$$

**Tableau IV. 8:**  
Energie de liaison des différentes composantes

Rapports atomiques		WC1/C	WC2/C	WC3/C
SPX	W/C	0,009	0,010	0,003
	O/W	2,45	2,36	4,41
	O/C	0,022	0,024	0,013
	W <sub>C</sub> /W <sub>T</sub>	0,45	0,38	0,52
AE	W/C	0,019	0,022	0,022
	O/C	0,058	0,048	0,013

**Tableau IV. 9:**  
Rapports atomiques obtenus par analyse élémentaire et par analyse SPX

Les échantillons WC1/C et WC2/C semblent assez proches. En effet pour des teneurs en W sensiblement égales (analyse élémentaire), les rapports atomiques W/C déterminés par SPX W/C sont équivalents, les dispersions des espèces tungstène à la surface du support sont donc probablement du même ordre. Par ailleurs, on note également que les proportions en phases oxydes sont peu éloignées (55% pour WC1/C et 62% pour WC2/C). Pour l'échantillon WC3/C, on note un rapport W/C environ trois fois plus petit que pour les autres solides, ce qui semble confirmer le frittage.

### II.2.3/ Aire B.E.T et capacité à chimisorber le CO

La surface spécifique des échantillons a été mesurée de façon classique par la méthode B.E.T monopoint.

La capacité des solides à chimisorber CO a également été déterminée. Les échantillons ( $\approx 300$  mg) sont préalablement activés sous H<sub>2</sub> (DH<sub>2</sub>  $\approx 10$  ml/min) à 700°C (1°C/min) pendant une heure,

puis dégazés à 500°C pendant cinq heures jusqu'à une pression de  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  Torr. Après refroidissement, on procède à la chimisorption de CO selon la méthodologie décrite dans la partie expérimentale.

L'extrapolation à pression nulle de la portion linéaire de l'isotherme déterminée entre 50 et 200 Torr permet d'estimer la quantité de CO adsorbée. (figure IV.15, page 10 de l'annexe II)

Les résultats sont rassemblés dans le **tableau IV.10**.

Echantillons	Aire BET (m <sup>2</sup> /g)	Quantités adsorbées (μ mol/g de catalyseur)	CO/W %
WC1/C	120	11,5	1,1
WC2/C	126	17,1	1,66
WC3/C	-	0,86	0,083

**Tableau IV. 10:**  
Chimisorption de CO sur WC1/C, WC2/C et WC3/C

On note que si WC1/C et WC2/C ont des capacités à chimisorber le CO assez proches, ce n'est pas le cas pour WC3/C. Ce résultat confirme une nouvelle fois que l'échantillon a fritté au cours de sa synthèse. La valeur CO/W est, dans le meilleur des cas (WC2/C), seulement trois fois supérieure à celle obtenue pour le carbure de tungstène massif de référence, à savoir 0,49 (25 μmol de CO adsorbé par gramme de catalyseur, le pourcentage en tungstène étant de 92,67), ce qui dénote la faible dispersion du carbure sur le support noir de carbone.

#### II.2.4/ Discussion

La diffraction de rayons X a montré la grande différence entre WC1/C, WC2/C d'une part et WC3/C d'autre part. L'intensité des raies de diffraction est beaucoup plus faible pour les deux premiers solides, ce qui, puisque la teneur totale en W est la même pour les trois carbures supportés, tendrait à prouver que les particules de carbure sont beaucoup plus petites pour WC1/C et WC2/C que pour WC3/C. Ceci est d'ailleurs qualitativement confirmé par la chimisorption de CO ainsi que par les résultats SPX (rapport W/C). Si les particules sont plus petites, la proportion de carbure en surface est bien entendu plus grande, et puisque la décarburation se produit par la surface, il est logique dans ce cas que les petites particules de WC1/C et WC2/C se décarburent plus facilement que celles plus grosses de WC3/C, ce qui explique pourquoi la proportion de W métal détectée par DRX soit bien plus importante sur WC1/C et WC2/C. Remarquons que la grande prédominance du W métal vue par DRX ne reflète pas forcément le fait que le carbure de tungstène dans les échantillons WC1/C et



WC2/C soit très fortement décarbure si le W métal se trouve dans de grosses particules, bien plus visibles par DRX que les petites particules de WC.

La raison du frittage important pour le solide WC3/C n'est pas claire. Il est possible qu'il soit intervenu lors du dégazage sous vide à 700°C, la température élevée au cours de cette étape ayant pu favoriser la migration et la coalescence des particules pseudo-métalliques. La taille importante des particules de carbure explique également la plus faible proportion de phase oxyde détectée par SPX.

### **II.3/ Conclusion**

L'analyse chromatographique des étapes de réduction-carburation et de l'étape de nettoyage est rendue complexe par la participation du support. Au cours des réductions et carburation, la pression partielle de méthane évolue peu en comparaison de ce qui a été observé dans le cas de l'échantillon massif.

Il semble que les carbures supportés sur noir de carbone soient mieux dispersés que les massiques (si l'on excepte le solide WC3/C sans doute fritté lors du dégazage à 700°C). Malheureusement, cette meilleure dispersion les rend plus vulnérables vis à vis de la décarburation lors des traitements de nettoyage sous hydrogène. On peut d'ailleurs s'interroger sur la nécessité de ce nettoyage pour les carbures supportés, puisqu'il serait fort possible que le carbone libre formé lors de l'étape de carburation soit principalement déposé sur le support qui constitue l'essentiel de la surface de l'échantillon.

Il semblerait que la recirculation ait peu d'influence sur le solide final, les deux échantillons WC1/C et WC2/C présentant des caractéristiques assez semblables. La proportion en phase métal semble plus importante dans le cas de WC2/C, ce qui tendrait à montrer qu'un nettoyage à 750°C soit préférable à un nettoyage à 700°C.

L'évacuation de l'hydrogène par dégazage à 500°C semble être plus efficace qu'un simple balayage sous N<sub>2</sub> à température ambiante puisque la proportion de phase oxyde détectée par SPX est assez nettement plus faible sur WC1/C que sur WC2/C.

### **III/ AUTRE PRECURSEUR DE COORDINATION**

L'objectif était ici d'essayer de mieux disperser le précurseur de tungstène par greffage à la surface du support pour tenter d'améliorer la dispersion du carbure. Le point isoélectrique du support a été déterminé par la mesure du potentiel Zeta par microélectrophorèse en veine liquide (le principe de la mesure est détaillé en annexe), il est inférieur à 2. Puisque le faible pH isoélectrique indique la présence d'acide fort, il fallait utiliser un sel de tungstène d'acide faible de manière à ce que celui-ci

soit déplacé par les fonctions acide fort du support (fonctions oxygénées). Notre choix s'est porté sur le complexe  $[(C_2H_5)_3NH] [W_3O_2(O_2CCH_3)_6(OCOCH_3)_3]$  (figure IV.16) dont la synthèse a été reportée par Cotton et coll. [12], qui contient des fonctions acétate (l'acide acétique est un acide faible) et qui en outre, présentait l'avantage d'être composé d'éléments qui devraient être facilement éliminés lors du traitement de décomposition. Dans ce complexe, le tungstène est au degré d'oxydation  $4^+$ . Il sera donc nécessaire de travailler en atmosphère réductrice.

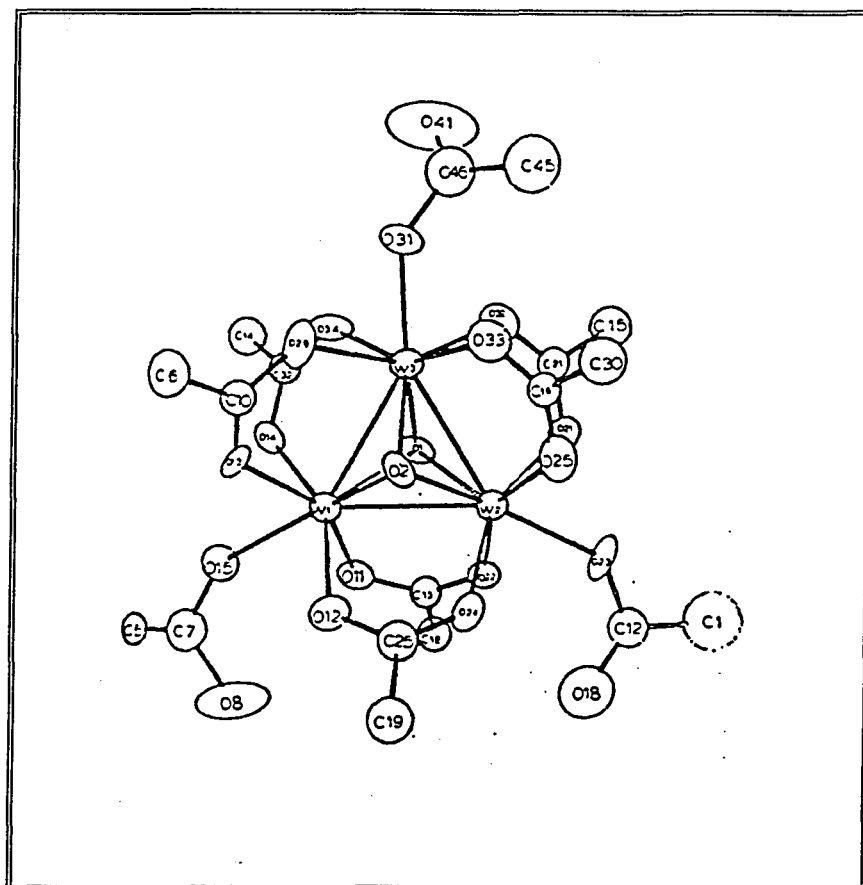


Figure IV. 16 :  
Formule de l'anion  $[W_3O_2(O_2CCH_3)_6(OCOCH_3)_3]^-$

### III.1/ Préparation des catalyseurs

#### III.1.1/ Procédure d'obtention du complexe

Nous avons suivi la procédure décrite par Cotton et coll. [12]. L'hexacarbonyle de tungstène  $W(CO)_6$  (1 g, 2,8 mmol) préalablement purifié par sublimation est porté à reflux pendant 24 heures sous atmosphère inerte dans 100 mL d'anhydride acétique contenant 0,4 g (4 mmol) de triéthylamine. Le retour à température ambiante de la solution n'ayant pas provoqué la formation de cristaux jaunes comme le décrivent les auteurs, nous avons refroidi la solution vert foncé à  $-20^\circ C$  pendant plusieurs semaines. La solution jaunit mais il n'est toujours pas possible d'isoler des cristaux. Le solvant est

alors éliminé par évaporation, ce qui permet l'obtention d'un solide gommeux marron. Ce dernier, dissout dans un minimum d'acétone est filtré sur silicagel. L'évaporation de l'acétone donne de nouveau un solide de même consistance que précédemment. Celui-ci est alors dissout dans 50 ml d'eau distillée.

### III.1.2/ Imprégnation du support noir de carbone

A une suspension de 4g de noir de carbone Vulcan XC72T dans 50 ml d'eau distillée, on ajoute 48 ml de la solution contenant le complexe du tungstène (pH = 2,5). Dix jours après, le composé nommé COT/C est filtré et lavé par deux fois avec 100 ml d'eau distillée puis placé à l'étuve à 110°C pour une nuit.

### III.1.3/ Réduction-carburation

Un échantillon obtenu lors de la manipulation précédente ( $m = 3,167$  g) est séché sous courant d'azote à 550°C durant 10 heures ( $D_{N_2} = 10$  L/h, 1°C/min). Après refroidissement du solide, on carbure le composé sous 20%  $CH_4/H_2$  ( $D_T = 10$  L/h, 1°C/min) jusqu'à 800°C. Après refroidissement et balayage sous  $N_2$ , le catalyseur COTC/C est passivé sous flux de 2%  $O_2/N_2$  (5 L/h, 5h) avant d'être remis à l'air.

Lors du traitement sous azote, on observe des productions de  $CO_2$  et  $H_2O$  (figure IV.17, page 11 de l'annexe II). Il est à noter que, dans les conditions d'analyse adoptées, une éventuelle production de CO ne serait pas détectée, les temps de rétention de l'azote (1,2 min) et du monoxyde de carbone (1,4 min) étant trop proches.

Les productions de  $H_2O$  et  $CO_2$  démarrent respectivement vers 95 et 120°C. La production d'eau passe par un maximum aux alentours de 245°C et s'arrête au cours de l'isotherme. L'évolution de la pression partielle de  $CO_2$  suit deux vagues et s'arrête également au cours de l'isotherme. La quantification des nombres de moles de  $CO_2$  et  $H_2O$  produites donne respectivement  $2,96 \cdot 10^{-3}$  mole et  $1,74 \cdot 10^{-2}$  mole, ce qui, compte tenu du nombre de mole de tungstène présent dans l'échantillon, à savoir  $8,923 \cdot 10^{-4}$  mole mène à des rapports  $CO_2/W = 3,32$  et  $H_2O/W = 19,5$ .  $CO_2$  peut provenir du retrait des fonctions oxygénées du support mais également de la décomposition du complexe, il est d'ailleurs probable que d'autres espèces soit éliminées sans être détectées, la colonne chromatographique utilisée (carbosphère) ne permettant que l'élution de molécules légères. L'eau produite provient essentiellement de la désorption de l'eau adsorbée au cours de l'étape d'imprégnation.

L'évolution des pressions partielles de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  au cours du traitement de réduction et carburation est représentée **figure IV.18** (page 11 de l'annexe II). L'exploitation du suivi chromatographique est rendue difficile en raison des fluctuations observées dans la pression partielle de méthane. Cependant, si l'on adopte la ligne de base représentée sur la figure en pointillés (évolution due aux changements de viscosité en fonction de la température), on retrouve les trois pics de consommation déjà observés dans le cas des massiques respectivement à 645, 695 et 745°C. La quantification du nombre de mole de méthane consommé donne une valeur de  $6,62 \cdot 10^{-3}$  mole, ce qui correspond à un rapport  $\text{CH}_4/\text{W}$  de 6. Ce résultat n'est pas significatif compte tenu de l'incertitude sur le tracé de la ligne de base.

La quantité d'eau produite ( $\text{H}_2\text{O}/\text{W} = 27,8$ ) alors que le solide a été préalablement séché sous azote à 550°C est incompatible avec la seule réduction, elle ne peut être attribuée qu'à une réhydratation intense de l'échantillon au cours du refroidissement sous azote, celui-ci n'étant pas suffisamment purifié.

Si l'on compare les productions de  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$  à celles observées sur le Vulcan seul (**figure IV.6**, page 3 de l'annexe II), on note que la production de  $\text{CO}_2$  et la première vague de production de  $\text{CO}$  dans le cas de COTC/C interviennent dans la même zone de température que pour le support seul. Il est donc probable qu'elles soient uniquement dues à la participation du support. Ceci semble d'ailleurs confirmé par la comparaison des nombres de moles produites au cours de ces deux expériences (**tableau IV.11**).

	Support seul	COTC/C ( $\approx 3$ g)
$\text{CO}_2$	$9,62 \cdot 10^{-5}$ mol/g	$2,23 \cdot 10^{-4}$ mol
$\text{CO}$ 1 <sup>ère</sup> vague	$9,83 \cdot 10^{-5}$ mol/g	$2,93 \cdot 10^{-4}$ mol

**Tableau IV. 11:**  
Comparaison des productions de  $\text{CO}_2$  et  $\text{CO}$  entre le support seul et COTC/C

La seconde vague de production de  $\text{CO}$  intervient dans la zone de consommation de méthane et son maximum coïncide avec le second pic de consommation de  $\text{CH}_4$ . Ce phénomène a déjà été observé lors de l'étude de la carburation de l'oxyde de tungstène par le mélange 20% $\text{CH}_4/\text{H}_2$  (par exemple dans le cas du carbure de tungstène massique WC1 [9]). Au cours de cette seconde vague,  $6,09 \cdot 10^{-4}$  mole de  $\text{CO}$  sont formées, ce qui mène à un rapport  $\text{CO}/\text{W}$  égal à 0,68 tout à fait comparable à ce qui a été obtenu dans le cas de la carburation de WC1.



En conclusion, on notera que, comme dans le cas des solides supportés préparés à partir du précurseur métatungstate d'ammonium, l'exploitation est rendue difficile par la participation du support. Toutefois, il semble qu'il y ait des similitudes avec les carbures de tungstène massiques pour :

- l'évolution de la pression partielle de méthane (3 pics de consommation),
- la production de CO intervenant dans la même zone de température que la consommation de  $\text{CH}_4$ .

### III.1.4/ Nettoyage

2 g de l'échantillon COTC/C sont traités sous hydrogène ( $D_{\text{H}_2} = 4 \text{ L/h}$ ) jusqu'à  $750^\circ\text{C}$  ( $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ) pendant 4 heures. Après refroidissement, le composé est passivé sous  $2\%\text{O}_2/\text{N}_2$  (5L/h, 5h) avant d'être remis à l'air. Le catalyseur obtenu est appelé COTCN/C. La production de méthane commence de façon significative vers  $550^\circ\text{C}$ , soit une température de l'ordre de celles observées dans le cas des nettoyages sous hydrogène des composés WC1/C et WC2/C.

La courbe d'évolution de la pression partielle de  $\text{CH}_4$  (**figure IV.19**, page 12 de l'annexe II) présente par ailleurs la même allure à l'exception du fait que le pic de production de  $\text{CH}_4$  est moins large et beaucoup moins intense ( $P_{\text{CH}_4}$  maximum  $3,7 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$  à comparer à  $9,8 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$  dans le cas de WC1/C nettoyé à la même température). La quantification du nombre de mole de  $\text{CH}_4$  formé ramené au gramme de support montre clairement la différence :

- WC1/C : formation de  $4,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol de CH}_4/\text{g}$ ,
- COTCN/C : formation de  $8,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol de CH}_4/\text{g}$ ,

soit un rapport 4,8 entre les deux solides. Rappelons que, dans le cas de WC1/C et WC2/C, nous avons attribué la production de  $\text{CH}_4$  non seulement à l'élimination du carbone libre mais également à la méthanisation du noir de carbone, phénomènes vraisemblablement catalysés par la présence du carbure de tungstène. Dans le cas de COTCN/C, la teneur en W est près de quatre fois inférieure, ce qui pourrait expliquer la différence observée. Le rapport  $\text{CH}_4/\text{W}$  est égal à 1,9, valeur certes inférieure à celle obtenue dans le cas des solides WC1/C et WC2/C mais largement supérieure à celle observée pour le nettoyage d'un carbure de tungstène massique (exemple 0,53 pour WC3R1GV nettoyé à  $800^\circ\text{C}$  pendant cinq heures).

### III. 2/ Caractérisations physico-chimiques

#### III.2. 1/ Analyse élémentaire

	C	H	N	O	W	(W/C).10 <sup>3</sup>	(O/C).10 <sup>2</sup>	O/W
COT/C	82,32	0,65	0,49	4,97	5,18	4,11	4,53	11,02
COTC/C	88,89	0,60	< 0,30	2,83	5,92	4,35	2,39	5,49
COTCN/C	89,89	0,61	< 0,30	2,14	6,51	4,73	1,79	3,78
Vulcan XC72T	87,01	0,69	n. a *	10,57	-	-	-	-

n. a. : non analysé.

**Tableau IV. 12:**  
Analyse élémentaire des catalyseurs et du support

Les échantillons présentent un pourcentage massique en tungstène de l'ordre de 6 (COTC/C) à 6,5 (COTCN/C) (**tableau IV.12**).

#### III.2.2/ Analyse par DRX

La **figure IV.20** (page 13 de l'annexe II) rassemble les diagrammes de diffraction du COTC/C et du COTCN/C. Dans les deux cas, on retrouve la raie large en  $2\theta \approx 25^\circ$  caractéristique du noir de carbone Vulcan XC72T.

En ce qui concerne COTC/C, malgré une teneur de 6% en tungstène, aucune espèce contenant du tungstène n'est détectée. On peut donc penser que les cristallites contenant du tungstène sont petits, par conséquent que la phase métallique est bien dispersée à la surface du support.

Après nettoyage, on observe trois raies supplémentaires pointées en  $2\theta \approx 40, 58$  et  $73^\circ$ , qui correspondent à une phase tungstène métallique vraisemblablement consécutive à un nettoyage trop poussé qui a conduit à la fois à la décarburation et au frittage.

#### III.2.3/ Analyse par SPX

Les spectres SPX des niveaux C1s, O1s et W4f des échantillons COT/C, COTC/C et COTCN/C sont rassemblés sur la **figure IV.21** (page 14 de l'annexe II).

Le photopic C1s est essentiellement dû au carbone du Vulcan XC72T et son maximum, pointé à 284,6 eV sera notre référence pour le calcul des énergies de liaison des différents niveaux.

Le signal W4f évolue nettement en fonction du traitement (**figure IV.22**, page 15 de l'annexe II). Pour ce qui est de l'échantillon COT/C, on observe un doublet dont les maximums sont respectivement pointés à 37,7 et 35,6 eV. L'allure du spectre laisse penser que le signal est vraisemblablement constitué de plusieurs composantes, sans doute l'espèce  $W^{6+}$  (W4f<sub>7/2</sub> à 36,1 eV) et

d'autres espèces oxydes. Le spectre correspondant à l'échantillon carburé est complexe. Le maximum situé sur la droite du spectre est pointé à 32,1 eV et correspond au photopic  $4f_{7/2}$  de l'espèce carbure. Le spectre différence est constitué de plusieurs phases oxydes. En ce qui concerne l'échantillon COTCN/C, la phase réduite est pointée à 31,8 eV ( $W4f_{7/2}$ ) et correspond vraisemblablement au W métallique qui est d'ailleurs observé par DRX.

Le signal de l'oxygène est large dénotant la participation de plusieurs composantes. En s'imposant une largeur à mi-hauteur de 2 eV, il est possible de décomposer arbitrairement les signaux en quatre composantes (**figure IV.23**, page 16 de l'annexe II) :

- OI pointée à  $531 \pm 0,2$  eV qui correspond à l'oxygène lié au tungstène dans  $WO_3$  [14],
- OII vers  $533 \pm 0,2$  eV attribuable à  $H_2O$  ou  $OH^-$  [4, 5],
- vers les plus hautes énergies de liaison OIII et OIV, relatives aux liaisons oxygène-carbone des fonctions oxygénées du support noir de carbone [3].

On remarque que le pourcentage en phases tungstène oxydées est supérieur dans le cas de COTC/C (55%) en comparaison de COTCN/C (37%) (**tableau IV.13**), ceci est par ailleurs confirmé par une composante OI intense pour COTC/C (**figure IV.23**, page 16 de l'annexe II). Ceci s'explique vraisemblablement par le fait que COTC/C est constitué de petites particules de WC donc très facilement oxydables alors qu'après traitement sous  $H_2$  à  $750^\circ C$ , le tungstène a fritté et se trouve sous forme de grosses particules moins oxydables.

Les rapports atomiques déterminés par SPX sont rassemblés dans le **tableau IV.13**. Pour une teneur massique en W sensiblement égale, on trouve des rapports  $(W/C)_{SPX}$  du même ordre pour COTC/C et COTCN/C.

		COT/C	COTC/C	COTCN/C
SPX	W/C. $10^3$	6,75	4,31	4,99
	O/W. $10^2$	12,06	1,30	1,72
	O/C	17,87	3,12	3,44
	%W <sup>(0)</sup>	0	45	63
AE	W/C. $10^3$	4,11	4,35	4,73
	O/W. $10^2$	4,53	2,39	1,79
	O/C	11,02	5,49	3,78

**Tableau IV. 13:**  
Rapports atomiques déterminés d'après analyse SPX et analyse élémentaire

### III.2.4/ Aire spécifique et capacité de chimisorption de CO

L'aire spécifique de l'échantillon COTC/C est de 180 m<sup>2</sup>/g soit une aire proche de celle du support Vulcan XC72T.

Les particules de carbure de tungstène étant vraisemblablement petites et bien dispersées (puisque qu'elles ne sont pas détectées par DRX), nous avons craint de décarburer en activant le catalyseur sous hydrogène à haute température. C'est la raison pour laquelle la chimisorption de CO a été effectuée à température ambiante sur un échantillon non activé mais préalablement dégazé à 500°C pendant une nuit. L'isotherme d'adsorption de CO est représentée **figure IV.24** (page 17 de l'annexe II). La capacité de chimisorber le monoxyde de carbone est faible (CO/W = 2%) mais cependant supérieure à celle des échantillons WC1/C (CO/W = 1,1%) et WC2/C (CO/W = 1,7%) activés à 700°C pendant une heure.

### III.3/ Conclusion

Pour une teneur massique en tungstène sensiblement égale, les deux échantillons COTC/C et COTCN/C présentent des diagrammes de diffraction des rayons X différents. Aucune espèce contenant du tungstène n'est détectée pour COTC/C tandis que le W métal est présent dans l'échantillon COTCN/C consécutivement au nettoyage sous hydrogène. Il est donc vraisemblable que COTC/C soit constitué de petites particules de WC. L'analyse de la surface par SPX confirme la décarburation du COTCN/C, le signal W4f relatif à l'espèce réduite étant déplacé vers les plus basses énergies de liaison (31,8 eV pour W4f7/2) par comparaison avec celui de COTC/C (32,1 eV pour W4f7/2). Enfin, la proportion en phases tungstène oxydées plus importante dans le cas de COTC/C va également dans le sens de petites particules facilement réoxydables.

Si l'on compare le rapport  $(W/C)_{SPX}/(W/C)_{AE}$  de l'échantillon COTC/C par rapport à ceux des échantillons WC1/C et WC2/C (**tableau IV.14**), on obtient une valeur plus de deux fois plus importante dans le cas de COTC/C. Par ailleurs, la capacité de chimisorption de CO est meilleure (CO/W = 2%) alors que l'échantillon n'a pas subi d'activation. Ces observations nous permettent de conclure que COTC/C est constitué de particules plus petites. On obtient donc une meilleure dispersion sans doute reliée au greffage du précurseur sur les sites acides du support.



	$(W/C)_{AE}$	$(W/C)_{SPX}$	$\frac{(W/C)_{SPX}}{(W/C)_{AE}}$	CO/W
COTC/C	$4,35 \cdot 10^{-3}$	$4,31 \cdot 10^{-3}$	0,99	2
WC1/C	$1,89 \cdot 10^{-2}$	$9,04 \cdot 10^{-3}$	0,48	1,1
WC2/C	$2,25 \cdot 10^{-2}$	$9,90 \cdot 10^{-3}$	0,44	1,7
WC3/C	$2,27 \cdot 10^{-2}$	$2,97 \cdot 10^{-3}$	0,13	0,1

**Tableau IV. 14 :**  
Comparaison de la dispersion des catalyseurs supportés sur noir de carbone.

#### IV/ PRECURSEUR ORGANOMETALLIQUE

Dans l'objectif d'obtenir des catalyseurs de carbures de tungstène présentant une plus grande dispersion sur noir de carbone que ceux développés précédemment, nous nous sommes tournés vers une approche moléculaire du système qui consiste en un choix judicieux d'analogues moléculaires capables de donner par DCV (décomposition chimique en phase vapeur) ou DPV (décomposition pyrolytique en phase vapeur) du carbure de tungstène.

Différents travaux ont montré que les composés organométalliques pouvaient être utilisés comme précurseurs pour préparer des carbures de métaux de transition appartenant au groupe VI, et plus particulièrement des carbures de tungstène (WC et  $W_2C$ ) [11-14].

Nous retiendrons notamment les travaux de Laine et Hirschon [11] qui ont défini les critères généraux du choix des précurseurs "prémétalliques". Ceux-ci doivent être non volatils, facilement manipulables et contenir une liaison multiple entre le métal et l'atome de carbone. De plus, les liaisons oxygène ou halogène-métal sont indésirables si l'on veut éviter l'incorporation de ces éléments dans le matériau final.

Ainsi, ces auteurs ont montré que le complexe  $Cp_2W_2(CO)_4(dmad)$  (I) ( $Cp$  = cyclopentadiényle,  $dmad$  = acétylène dicarboxylate de méthyle) placé dans une nacelle de nickel et décomposé sous azote à  $750^\circ C$  pendant dix minutes conduisait à  $W_2C$  comme composé majoritaire, de faibles quantités de  $WO_2$  étant détectées par DRX.

En 1991, Caulton et Chisholm [13] ont décrit la possibilité d'obtenir des films de WC par décomposition chimique en phase vapeur en utilisant le complexe volatil carbynique  $(CH_3CH_2)_3W \equiv CCH_3$  (point de fusion  $47-48^\circ C$ ) ; la DCV étant effectuée à  $360^\circ C$  et sous une pression de  $4 \cdot 10^{-3}$  Torr.

Quelle que soit la méthode de décomposition retenue, la principale limitation à l'obtention de matériaux très purs réside en la présence de résidus hydrocarbonés voire hydroxycarbonés qui se forment au cours du traitement.

Du fait de la complexité de la synthèse et de la faible stabilité du complexe carbynique, nous nous sommes tournés vers la synthèse du dérivé (I) (figure IV.25) qui présente l'avantage de pouvoir être stocké à l'air pendant plusieurs mois sans dégradation. Celle-ci est décrite en partie expérimentale.

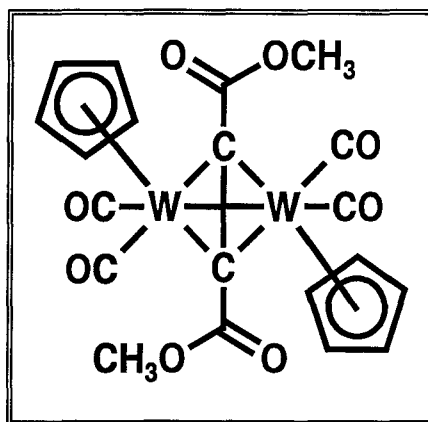


Figure IV.25 :  
Formule développée de  $\text{Cp}_2\text{W}_2(\text{CO})_4(\text{dmad})$  (I)

Le choix du précurseur ayant été arrêté, il est nécessaire, dans une deuxième étape, de définir les conditions de pyrolyse qui jouent un rôle primordial dans la sélectivité des produits finaux. Les travaux de R. Laine en sont l'illustration. Ainsi la pyrolyse de (I) sous vide dans un tube de quartz à 750°C pendant 10, 30 ou 90 minutes conduit à la formation de deux produits majoritaires  $\text{WO}_2$  et  $\text{W}_2(\text{C},\text{O})$ , la proportion de l'oxyde de tungstène augmentant avec le temps du traitement. La même expérience réalisée en tube ouvert sous atmosphère d'azote donne le composé  $\text{W}_2(\text{C}, \text{O})$  majoritaire.

A titre de comparaison, la pyrolyse de  $\text{W}(\text{CO})_6$  sous azote donne un mélange de trois produits :  $\text{WO}_2$ ,  $\text{W}_2(\text{C},\text{O})$  et  $\text{W}_2\text{C}$ .

Le passage par un intermédiaire très réactif à l'oxygène contenu dans le tube de quartz étant fortement suspecté, la pyrolyse de (I) est réalisée dans une nacelle de nickel habituellement utilisée pour l'analyse élémentaire des éléments C, H et N. A la différence des expériences précédentes, c'est le  $\text{W}_2\text{C}$  qui est obtenu comme composé majoritaire.

Dans l'objectif d'augmenter la pureté du carbure de ditungstène en évitant la formation de produits secondaires, il nous a paru judicieux de réaliser la pyrolyse, non pas sous atmosphère inerte, mais en conditions réductrices, par exemple sous hydrogène.

Dans le but de travailler aux températures les plus basses possibles, différentes études ont été réalisées, à savoir :

- l'analyse thermogravimétrique de la réduction de (I),
- le suivi par diffraction des rayons X de la décomposition thermoprogrammée de (I) in situ dans le diffractomètre,
- la synthèse et les caractérisations par DRX et XPS de deux échantillons obtenus par décomposition thermoprogrammée de (I).

Enfin, à partir des informations recueillies, trois catalyseurs supportés sur noir de carbone Vulcan XC72T ont été préparés.

#### **IV.1/ Le précurseur organométallique**

##### **IV.1.1/ Préparation du précurseur organométallique**

La préparation du complexe organométallique est réalisée selon le protocole opératoire donné par Laine et coll. [19] et détaillé dans la partie expérimentale (page 13).

##### **IV.1.2/ Caractéristiques physico-chimiques du complexe organométallique (I)**

Les cristaux obtenus ont été caractérisés par analyse élémentaire, infra-rouge et résonance magnétique nucléaire. Les données sont conformes à celles obtenues par Laine et coll. [19].

Analyse calculée pour  $W_2C_{20}H_{16}O_8$  : C : 3,19; H : 2,14  
trouvée : C : 3,19; H : 2,80

IR (KBr,  $cm^{-1}$ ) : 2009, 2001, 1974, 1958, 1937, 1918, 1854, 1863 (vibrations métal-carbonyle et groupes carboxyliques)

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ) : 5,38 (s, 10H, Cp) ; 3,74 (s, 6H, Ome)

#### **IV.2/ Etude de la décomposition du complexe organométallique (I) sous hydrogène**

##### **IV.2.1/ Suivi thermogravimétrique de la réduction de (I)**

Dans le but d'obtenir le carbure de tungstène  $W_2C$  à la température la plus basse possible, une thermoréduction de (I) a été réalisée en utilisant la méthode thermogravimétrique.

Quelques milligrammes de (I) sont soumis à un flux d'azote (3L/h) pendant 2h30 à 115°C. La perte de masse après ce traitement est de 2,6%. L'échantillon est ensuite porté jusqu'à la température de 900°C sous  $H_2$  suivant une programmation linéaire de température de 100°C par heure (**figure**

IV.26, page 18 de l'annexe II), l'isotherme est maintenue pendant 10 heures. A 900°C, la perte de masse globale a atteint 54%, elle n'évolue plus pendant les dix heures d'isotherme.

Il est probable que la perte de masse de 2,6% obtenue sous azote soit due à l'élimination des solvants de recristallisation. Dans ces conditions, la perte de masse obtenue de 51,4% semble indiquer que, à 900°C, le complexe (I) a été complètement décomposé en W métal (perte théorique 51,1%, soit une erreur de 0,3%).

Le composé final a été passivé sous le mélange 2%O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> pendant six heures (2 L/h). Le diagramme de diffraction des rayons X donne, dans la fenêtre 15-80 en 2θ, trois raies fines positionnées respectivement à 40,2 - 58,23 et 73,19° qui confirment la présence de W métal.

La courbe dérivée montre trois pics, on remarque cependant qu'il n'y a pas retour à zéro entre les pics, ce qui signifie que les étapes correspondant aux retraits des différents ligands liés au métal se chevauchent. La courbe représentant les pertes de masse en fonction de la température présente plusieurs ruptures de pente qui délimiteraient au moins six étapes : de 100 à 210°C, de 210 à 310°C, de 310 à 390°C, de 390 à 470°C, de 470 à 550°C et de 550 à 900°C. Les pertes de masse cumulées correspondantes sont rassemblées dans le **tableau IV.15**.

Comme dans le cas de Cp<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(dmad) (II) précédemment étudié au laboratoire [16], la décomposition de (I) sous H<sub>2</sub> semble être relativement complexe. En raison des analogies de comportement entre le molybdène et le tungstène, on peut s'attendre à un processus de décomposition d'allure générale semblable pour les deux complexes. Pour le complexe (II), Giraudon et coll. [16] avait proposé une décomposition en cinq étapes correspondant respectivement à l'élimination de 1 CO - 2 CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> - 1 CO - 2 C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> + 1 CO - 1 C et menant à l'obtention de Mo<sub>2</sub>C.

Température (°C)	Perte de masse expérimentale (%)
100 - 200	7,9
200 - 310	23,9
310 - 390	39,9
390 - 470	45,2
470 - 550	49,9
550 - 900	51,4

**Tableau IV.15 :**  
Pertes totales de masse expérimentales

Etapas	Elimination	Perte de masse théorique (%)
1	2 CO	7,44
2	2 CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	23,14
3	1 CO	26,86
4	2 C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> + 1 CO	47,88
5	1 C	49,47
6	1 C	51,1

**Tableau IV.17 :**  
Pertes totales de masse théoriques si processus similaire à décomposition de Cp<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(dmad)

A partir de simples considérations générales de thermodynamique stipulant que les ligands  $\eta^5$  comme le cyclopentadiényle présentent des énergies de dissociation de liaison significativement plus fortes que pour les ligands  $\eta^1$  (**tableau IV.16**) et que la force des liaisons métal-ligand M-L augmente des métaux de transition de la première à la troisième rangée, on peut penser, d'une part, que les ligands carbonyles partiront en premier et, d'autre part, que le début de décomposition du dérivé (I) se fera à des températures plus élevées que celle de son homologue  $[\text{CpMo}(\text{CO})_2]_2\text{dmd}$  (II).

Réactions			Energie de dissociation de la liaison (kcal/mol)	
$\text{W}(\text{CO})_6$	----->	$\text{W}(\text{CO})_5 + \text{CO}$	$\text{Ed} = 46 \pm 2$	[21]
$\text{Mo}(\text{CO})_6$	----->	$\text{Mo}(\text{CO})_5 + \text{CO}$	$\text{Ed} = 40 \pm 2$	[21]
$\text{Cp}_2\text{Co}(\text{III})^+$	----->	$\text{CpCo}(\text{II})^+$	$\text{Ed} = 118 \pm 10$	[22]
$\text{CpCo}(\text{II})$	----->	$\text{Cp}(\text{I})^+$	$\text{Ed} = 85 \pm 10$	[22]

**Tableau IV.16 :**  
Energie de dissociation de la liaison pour les composés organométalliques

Si l'on compare la décomposition de (I) suivie par ATG (**figure IV.27**, page 18 de l'annexe II) avec celle de (II) réalisée dans les mêmes conditions opératoires [20], on note effectivement que la décomposition intervient à de plus hautes températures pour le dérivé du tungstène.

Si le retrait des différents ligands s'effectue dans le même ordre pour les deux complexes, on peut calculer les pourcentages de perte de masse théorique correspondants pour (I). Ils sont rassemblés dans le **tableau IV.17**.

La comparaison de ces valeurs avec les pourcentages de perte de masse expérimentaux du tableau montre que, si pour les deux premières étapes on obtient une bonne concordance, ce n'est plus le cas pour les étapes 3 et 4. Il y a probablement chevauchement de ces deux étapes. Cependant, au terme des cinq premières étapes, il est vraisemblable que l'on soit en présence de  $\text{W}_2\text{C}$  (perte de masse expérimentale 49,9% à comparer à 49,47% pour la valeur théorique). Enfin, la dernière étape correspond bien au retrait d'un atome de carbone provoquant la transformation de  $\text{W}_2\text{C}$  en W métal.

### Conclusion

L'analyse thermogravimétrique ne permet pas d'établir avec précision les étapes de la décomposition de (I). Il semblerait cependant qu'à 550°C on soit en présence de  $\text{W}_2\text{C}$  et que le fait de prolonger la montée en température provoque la décarburation en W métal.

#### IV.2.2/ Suivi par diffraction des rayons X de la décomposition de (I)

Afin d'obtenir des informations supplémentaires au sujet de la température minimale de décomposition de (I), nous avons réalisé la réduction sous  $H_2$  *in situ* dans le diffractomètre.

Quelques mg de (I) ont été déposés, non pas sur la lame de platine comme habituellement, mais sur une feuille d'or. Une telle procédure est nécessaire pour protéger la lame de platine d'une contamination pendant l'étape de fusion de (I). L'échantillon a été soumis à un flux d'hydrogène de 3 L/h (qualité U) de 27°C jusqu'à 900°C avec un gradient de température de 102°C.h<sup>-1</sup>.

Les diagrammes de diffraction, enregistrés toutes les heures, sont rassemblés dans la **figure IV.28** (page 19 de l'annexe II). Pour une meilleure compréhension, la **figure IV.29** (page 20 de l'annexe II) représente les diagrammes enregistrés à 600°C, 650°C, 800°C et 900°C.

Le diagramme DRX de l'espèce organométallique à température ambiante est complexe. Les quatre raies intenses ( $2\theta$  à environ 38,2 ; 44,4 ; 64,6 et 77,5°) sont caractéristiques de l'or de la feuille d'or déposée sur la lame en platine. Les autres raies sont vraisemblablement attribuables au complexe (I). Il n'a pas été possible d'identifier une phase cristallographique.

A 200°C, les raies de (I) disparaissent par suite de la fusion de l'échantillon. On n'observe pas de changements jusqu'à 500°C. A 600°C, une raie large à  $2\theta \approx 38^\circ$  est détectée ; elle peut être attribuée à la raie la plus intense de  $W_2C$  pur ( $2\theta = 39,57^\circ$ ). A 650°C, le diagramme DRX indique la seule présence de  $W_2C$  pur. La taille des cristallites déterminée par la méthode de Scherrer est de 2 nm. A 700°C, on remarque une phase supplémentaire, W métal. Sur les diagrammes suivants, la phase W métal augmente au détriment de  $W_2C$ .

#### Conclusion

Si l'expérience DRX *in situ* confirme les résultats de l'analyse thermogravimétrique dans le sens qu'une température de traitement trop élevée conduit à une décarburation de  $W_2C$ , ils diffèrent du point de vue quantitatif. En effet, il semble qu'il y ait un décalage au niveau des températures. D'après les pourcentages de perte de masse obtenus par ATG, la décomposition de (I) en  $W_2C$  est complète à 550°C, en DRX, on note que c'est à 650°C que  $W_2C$  apparaît comme la seule phase présente. Par ailleurs, un mélange de W métal et de  $W_2C$  est détecté à 900°C par DRX, tandis que, d'après les pourcentages de perte de masse obtenus par ATG, la décomposition du complexe (I) en W métal est complète dès le début de l'isotherme à 900°C. Cela dit, il faut rappeler les difficultés inhérentes aux expériences de suivi par diffraction des rayons X, à savoir en particulier l'inhomogénéité de

température de la lame de platine. Ainsi, il est possible que, à certains endroits de la lame, la température ne soit pas suffisante pour permettre la décarburation du  $W_2C$  en W métal.

#### IV.2.3/ Application : décomposition thermoprogrammée de deux échantillons de (I)

Deux échantillons de (I) ont été décomposés sous flux d'hydrogène, l'un à  $600^\circ C$  pendant deux heures, l'autre à  $830^\circ C$  pendant une heure. Nous les désignerons respectivement par WC600 et WC830.

La décomposition est réalisée en plaçant quelques dizaines de mg de (I) dans un creuset en acier inoxydable que l'on introduit dans un réacteur en quartz.

Après avoir purgé le montage sous flux de  $N_2$  (30 min, 3 L/h), on procède à la décomposition sous  $H_2$  ( $D_{H_2} \approx 3$  L/h). La montée en température est de  $100^\circ C/h$  depuis la température ambiante jusqu'à la température finale ( $600^\circ C$  ou  $830^\circ C$ ). Celle-ci est maintenue pendant deux heures ( $600^\circ C$ ) ou une heure ( $830^\circ C$ ). Le réacteur est alors refroidi jusqu'à température ambiante.

Avant remise à l'air, chacun de ces échantillons a été passivé sous flux de 2%  $O_2/N_2$  (2 L/h) pendant six heures. Dans les deux cas, une poudre grise est obtenue (rendement  $\approx 70\%$ ). Nous avons remarqué que des résidus noirs condensés se sont déposés sur les parois du tube de quartz.

##### *IV.2.3.1/ Suivi chromatographique de la décomposition de (I)*

Le mélange gazeux en sortie de réacteur pendant la décomposition de (I) (menant à l'obtention de WC600) est périodiquement analysé par chromatographie en phase gazeuse (CPG).

L'évolution des surfaces des pics chromatographiques relatifs aux divers gaz détectés ( $CO$ ,  $CO_2$  et  $CH_4$ ) en fonction de la température est représentée sur la **figure IV.30** (page 21 de l'annexe II). Rappelons que ces surfaces sont proportionnelles aux pressions partielles.

La **figure IV.31** (page 21 de l'annexe II) porte l'évolution du nombre de moles de  $CO$ ,  $CO_2$  et  $CH_4$  formées au cours du temps séparant deux injections (10 minutes) au cours de la décomposition. Connaissant le nombre initial de moles de (I), on accède au nombre d'atomes de carbone retirés par mole de (I) sous les différentes formes ( $CO$ ,  $CO_2$  et  $CH_4$ ).

La décomposition semble avoir lieu en deux étapes, la première entre  $170^\circ C$  et  $400^\circ C$ , la seconde commence à  $400^\circ C$  et s'achève au cours du refroidissement.

Dans la première étape entre 170 et  $400^\circ C$ , au cours de laquelle on suit les évolutions des pressions partielles de  $CO$ ,  $CO_2$  et  $CH_4$ , 4 atomes de carbone sont éliminés par mole de (I) (3,3 sous

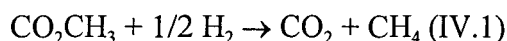
forme de CO, 0,42 de CO<sub>2</sub> et 0,29 de CH<sub>4</sub>). Dans la seconde étape, on observe le départ de 4,85 atomes de carbone par mole de (I) (4,65 en tant que CH<sub>4</sub> et 0,20 en tant que CO).

La quantité totale de carbone détecté par chromatographie en phase gaz (CPG) est donc de 8,9 par mole de (I), ce qui, compte tenu de la marge d'erreur, est très proche de 9. Cette valeur est beaucoup plus faible que le nombre total d'atomes de carbone dans une mole de (I) qui est de 20. Cependant, puisque les mesures d'ATG et le diagramme DRX obtenus à 650°C ont montré la formation de W<sub>2</sub>C, il est vraisemblable que le retrait des ligands cyclopentadiényle ne soit pas détecté par analyse chromatographique. Ces ligands sont certainement éliminés sans fragmentation et ne sont pas élués sur la colonne chromatographique utilisée.

Au cours de la première étape, CO apparaît en premier et le signal peut être décomposé en trois : deux pics étroits pointés respectivement à environ 210 et 245°C et un pic très large entre 210 et 400°C. Un essai d'estimation des aires de ces trois pics donne des nombres d'atome de carbone par mole de (I) d'environ 1 - 1 et 1,3 respectivement pour les trois contributions.

Les deux premiers pics étroits résultent très certainement de l'élimination de deux ligands CO, alors que 1,3 CO, 0,42 CO<sub>2</sub> et 0,29 CH<sub>4</sub> sont probablement formés au cours de la décomposition d'un groupe carbométhoxy.

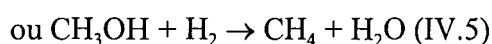
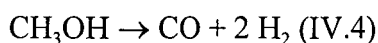
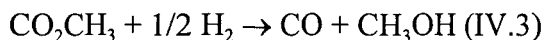
La formation de CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> a lieu simultanément pendant la décomposition de CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> selon la réaction (1) :



tandis que la troisième contribution de CO serait formée pendant la décomposition de CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> suivant la réaction globale :



sans doute la somme de deux étapes :



Ces deux voies de décomposition de CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> ont été observées au cours du suivi de la pyrolyse de Cp<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub> en fonction de la température réalisé par spectrométrie de masse (flux de H<sub>2</sub>-Ar (10/90)) [20].

Notons que, si l'élimination des deux ligands CO est très rapide (pics étroits), celle de CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> donne une contribution large.



Dans la seconde étape, seules la formation de  $\text{CH}_4$  (4,65  $\text{CH}_4$  par mole de (I)) et une très petite production de CO (0,2 CO par mole de (I)) ont été détectées. Le signal de  $\text{CH}_4$  peut être considéré comme la superposition d'un signal large (entre 400 et 600°C) correspondant à l'élimination de deux atomes de carbone par mole de (I) et d'un signal étroit suivi d'une traînée correspondant au retrait de 2,9 (3) atomes de carbone par mole de (I).

Puisque le pic large de la première étape résulte vraisemblablement de l'élimination d'un des fragments  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ , le second pic large provient probablement de l'élimination du second fragment  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ , tandis que le pic étroit et la traînée à 600°C correspondent respectivement au retrait des deux derniers ligands CO et d'un atome de carbone.

Il est intéressant de noter que, dans la seconde étape, qui commence à 400°C, tous les fragments sont éliminés principalement sous la forme de  $\text{CH}_4$ , ce qui montre que CO,  $\text{CO}_2$  et  $\text{CH}_3\text{OH}$  qui résultent de la décomposition des ligands CO et  $\text{CO}_2\text{CH}_3$  sont réduits en  $\text{CH}_4$ . Ceci révèle probablement les propriétés hydrogénantes du composé de tungstène obtenu lorsque 2 CO et un fragment  $\text{CO}_2\text{CH}_3$  ont été éliminés.

En résumé, il semblerait que de 170 à 400°C, on élimine 2 CO et 1  $\text{CO}_2\text{CH}_3$  et dans la seconde étape (de 400°C à la fin du refroidissement) 1  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ , 2 CO et 1 C. Le suivi chromatographique ne nous permet pas de déterminer la température du départ des ligands cyclopentadiényle.

Il est difficile de comparer les résultats d'ATG et du suivi chromatographique de la décomposition thermoprogrammée, étant donné les différences au niveau des masses d'échantillon initiales, respectivement 8,1 et 21,6 mg. Cependant, les gradients de température étant les mêmes, on peut s'attendre à ce que les différentes étapes de décomposition soient éventuellement déplacées vers de plus hautes températures dans le second cas.

Les limites des température correspondant au retrait des différents ligands se chevauchent, cependant on peut supposer que le retrait des différents ligands s'effectue selon les six étapes regroupées dans le **tableau IV.18**.

#### *IV.2.3.2/ Caractéristiques physico-chimiques des solides obtenus*

La diffraction des rayons X indique la présence unique de  $\text{W}_2\text{C}$  dans l'échantillon traité à 600°C. Par contre, en ce qui concerne l'échantillon traité à 830°C, les phases  $\text{W}_2\text{C}$  et W métal sont détectées (**tableau IV.19**). Ces résultats sont en accord avec ce qui a été observé auparavant : vers 600°C, la décomposition du complexe semble complète et le fait de prolonger le traitement sous hydrogène à de plus hautes températures provoque la décarburation du solide.

Etapas	Température	Elimination de	Perte de masse (%)	
			exper. <sup>1</sup>	théor. <sup>2</sup>
1	100 à 210°C	2 CO, une partie d'1 CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> et une partie d'1 C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	9,9	
2	210 à 310°C	le reste du premier CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> et du C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	23,9	23,94
3	310 à 390°C	un C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> et une partie du second CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	39,9	
4	390 à 470°C	le reste du second CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> et les deux derniers CO	45,2	47,88
5	470 à 550°C	un atome de carbone	49,9	49,48
6	550 à 900°C	un atome de carbone	51,4	51,07

<sup>1</sup> exper. : perte de masse expérimentale

<sup>2</sup> théor. : perte de masse théorique

**Tableau IV.18 :**  
Etapas de la décomposition de (I) sous hydrogène

WC600		WC830		W <sub>2</sub> C réf			WC réf		
d exp <sup>1</sup>	I	d exp	I	d théor <sup>2</sup>	I/I <sub>0</sub>	h k l	d théor	I/I <sub>0</sub>	h k l
2,599	m	2,605	m	2,596	25	1 0 0			
2,368	m	2,365	m	2,364	22	0 0 2			
2,277	F	2,266	F	2,276	100	1 0 1			
		2,238	F				2,238	100	1 1 0
1,75	m	1,750	m	1,748	17	1 0 2			
		1,581	f				1,582	15	2 0 0
1,501	m	1,502	m	1,499	14	1 1 0			
1,347	m	1,348	m	1,347	14	1 0 3			

<sup>1</sup>d exp : d expérimental en nm

<sup>2</sup>d théor : d théorique en nm (fiche JCPDS n°25-1047 pour WC et n°37-776 pour W<sub>2</sub>C)

F : forte - m : moyenne - f : faible

**Tableau IV.19 :**  
Diffraction des rayons X des échantillons WC600 et WC830

Afin d'obtenir des informations sur la composition de surface de ces deux échantillons, nous en avons effectué l'analyse par XPS.

La **figure IV.32a** (page 22 de l'annexe II) représente le spectre expérimental (lissé et auquel on a soustrait une ligne de base non linéaire) du niveau 4f du tungstène. A première vue, le spectre de l'échantillon traité à 600°C semble être composé de deux doublets correspondant vraisemblablement à la phase carbure et la phase oxyde de tungstène W<sup>6+</sup>. La décomposition du spectre est réalisée de la même façon que pour les échantillons massiques (page 163). Le photopic W4f<sub>5/2</sub> de l'espèce W<sup>6+</sup> (El = 38,2 eV) est pris comme référence pour le calcul des énergies de liaison.

La soustraction des pics W4f et W5p<sub>3/2</sub> (El(W4f<sub>7/2</sub>) = 32,1 eV - El(W4f<sub>5/2</sub>) = 34,2 eV - El(W5p<sub>3/2</sub>) = 37,9 eV) de la contribution carbure au spectre expérimental laisse apparaître, sur la droite de la phase oxyde W<sup>6+</sup> attendue, une faible composante W4f<sub>7/2</sub> pointée vers 34,4 eV qui correspondrait à une espèce W<sup>4+</sup> [23], le pic se superpose au pic W4f<sub>5/2</sub> du W<sub>2</sub>C.

Ainsi, comme nous l'avons observé dans le cas des carbures de tungstène massique, dans la couche analysée par XPS, le carbure de tungstène coexiste avec un mélange d'espèces d'oxydes.

Pour l'échantillon décomposé à 830°C, on observe, à première vue, 2 doublets sur le spectre W4f (**figure IV.32b**, page 22 de l'annexe II) : l'un caractéristique de la phase W<sup>+6</sup>, l'autre d'un état réduit noté W<sup>(0)</sup>. Le pic W4f<sub>7/2</sub> de la composante W<sup>+6</sup> est mieux séparé que pour l'échantillon WC600, ce qui signifie que la composante réduite est déplacée vers les énergies de liaisons plus faibles.

La différence entre les pics W4f<sub>5/2</sub> (W<sup>+6</sup>) et W4f<sub>7/2</sub> (W<sup>(0)</sup>) est de 6,3 eV à comparer à 6,1 eV pour WC600. Cette différence mesurée sur des échantillons W métal, W<sub>2</sub>C et WC est reportée dans le **tableau IV.20**. Elle augmente dans l'ordre W métal-W<sub>2</sub>C-WC (de 5,8-5,9 à 6,4). Ainsi, la valeur obtenue dans le cas de WC830 nous permet de conclure à une décarburation de la structure W<sub>2</sub>C.

Echantillons	Energie de liaison de la composante W4f <sub>7/2</sub>	%WO <sub>3</sub> /W <sub>T</sub>	ΔE (eV) [W4f <sub>5/2</sub> (W <sup>+6</sup> )-W4f <sub>7/2</sub> (W <sup>(0)</sup> )]
W métal (feuille) <sup>1</sup>	31,8 <sup>b</sup>	>40	6,35
W métal (poudre) <sup>2</sup>	31,8 <sup>a</sup> 31,8 <sup>b</sup>	>40	6,4
W métal (poudre) <sup>3</sup>	31,8 <sup>a</sup> 31,8 <sup>b</sup>	>40	6,4
W <sub>2</sub> C (poudre) <sup>4</sup>	32,1 <sup>b</sup>	39	6,1
WC (poudre) <sup>4</sup>	32,3 <sup>a</sup>	47	5,8-5,9

<sup>1</sup> Goodfellow, 99,95% - <sup>2</sup> Prolabo, 99,9% - <sup>3</sup> Fluka, 99,5% - <sup>4</sup> cette étude

<sup>a</sup> référence : C1s à 285 eV - <sup>b</sup> référence : W4f<sub>5/2</sub>(W<sup>+6</sup>) à 38,2 eV

**Tableau IV.20 :**

Energie de liaison du tungstène dans le tungstène métal et le carbure de tungstène

Le signal C<sub>1s</sub> de WC600 (**figure IV.32c**, page 22 de l'annexe II) est large et dissymétrique, sa largeur à mi-hauteur est égale à 2,0 eV, le maximum apparent est pointé à 285,5 eV. Le faible épaulement vers les plus faibles énergies de liaison provient d'une composante à 283,2 (± 0,1 eV) caractéristique d'une carbone de type carbure [6,7]. En plus de cette espèce, on observe différents pics attribués au carbone polymérique : C-C (285 eV) [7], C-H (284,6 eV) [6,7] et au carbone lié à l'oxygène : C-O (285,9 eV) et C=O (287,9 eV) [6,7].

La **figure IV.32d** (page 22 de l'annexe II) représente le spectre du niveau 1s du carbone de WC830. Le signal est large (Γ = 2,2 eV), le maximum apparent est pointé à 284,8 eV. On retrouve les diverses composantes observées dans le cas du WC600 mais dans des proportions différentes (**tableau**

IV.21). Notons l'augmentation de la phase carbure au détriment de la composante du carbone lié à l'oxygène à 285,9 eV.

Les photopics  $O_{1s}$  de WC600 et WC830 ont respectivement pour maximum apparent 532,4 eV et 532 eV ; ils sont larges ( $\Gamma = 4,3$  eV et  $\Gamma = 3,7$  eV) et vraisemblablement constitués d'une composante pointée à 531 eV caractéristique d'un oxygène inclus dans une phase oxyde de métal de transition et de contributions dues à l'oxygène lié au carbone (figures IV.32e et f, page 22 de l'annexe II).

A ce niveau, on peut se demander l'origine de l'oxygène lié au carbone. Celui-ci peut provenir soit d'une décomposition incomplète soit de l'étape de passivation et de la remise à l'air de l'échantillon comme dans le cas des carbures de tungstène massiques.

La composition de la couche analysée par XPS est détaillée dans le tableau IV.21. Le rapport atomique Cc/Wc pour WC600 donne une valeur de 0,5 en parfait accord avec une stoechiométrie  $W_2C$ . En ce qui concerne WC830, on suppose un mélange de  $W_2C$  et W métal ou une sous stoechiométrie  $WC_{1-x}$  ( $0 < x < 0,5$ ).

Echantillons	Wc %	W %	Wox %	$W^{+4}/W_{ox}$ %	Cc/Wc	$C_T/W_T$	$O_T/W_T$	Cc/ $C_T$ %	Cox/ $C_T$ %	Cl/ $C_T$ %
WC600	61	0	39	23	0,5	8,2	3,6	4	67	28
WC830	33	22	45	22	0,3	1,6	1,7	10	32	55

Tableau IV.21 :  
Composition de la couche analysée par XPS

Les rapports atomiques carbone total et oxygène total sur tungstène total ( $C_T/W_T = 8,2$ ,  $O_T/W_T = 3,6$ ) indiquent que l'échantillon WC600 est fortement contaminé. Si l'on compare les analyses XPS et élémentaire qui conduit à la formule  $WC_{1,9}O_{0,2}H_{0,6}$  pour WC600, on en déduit que le carbone et l'oxygène sont essentiellement concentrés à la surface du solide ; ceci qui signifierait que la décomposition est bien complète mais que les sites carbures du WC600 sont partiellement recouvert par des espèces polymériques  $C_xH_yO_z$  formées pendant le processus de décomposition et l'étape de passivation. Notons également la contribution tungstène oxyde ( $W_{ox} \% = 39\%$ ) générée par le contact du carbure de tungstène avec le mélange 2%  $O_2/N_2$ .

En ce qui concerne WC830, les rapports atomiques  $C_T/W_T$  et  $O_T/W_T$  déterminés par XPS sont respectivement de 1,6 et 1,7, donc beaucoup plus faibles que dans le cas de WC600. Ceci démontre l'efficacité de l'hydrogène à cette température pour éliminer ces impuretés. Par contre, et ceci est une

conséquence directe du plus faible dépôt d'impuretés, l'oxygène diffuse plus facilement dans le matériau durant l'étape de passivation et la surface du solide est plus oxydée ( $W_{ox}/W_T = 0,47$  à comparer à 0,39 pour WC600).

#### IV.2.4/ Conclusion

L'étude de la décomposition de (I) sous  $H_2$  en montée de température par analyse thermogravimétrique et par diffraction des rayons X a permis d'établir qu'aux environs de  $600^\circ C$  ( $550^\circ C$  par ATG,  $650^\circ C$  par DRX), le complexe s'est entièrement décomposé en  $W_2C$  et que le fait de prolonger la montée en température provoque la décarburation du carbure en tungstène métal. La synthèse de deux solides WC600 et WC830 obtenus respectivement par traitement de (I) sous  $H_2$  en programmation de température jusque  $600^\circ C$  (isotherme 2 heures) et  $830^\circ C$  (isotherme 1 heure) confirme ces résultats, en effet, si WC600 présente, en DRX, uniquement les raies caractéristiques du  $W_2C$ , on note également celles du W métal pour WC830. Les phases tungstène réduites présentes dans la couche de surface analysée par SPX sont vraisemblablement les mêmes que celles observées dans la masse. Les fortes teneurs en oxygène et en carbone dans la couche de surface analysée par SPX pour WC600 en comparaison de celles obtenues pour WC830 pourraient faire penser à une décomposition incomplète à  $600^\circ C$ , cependant la comparaison des rapports C/W et O/W déterminés par SPX avec ceux de l'analyse élémentaire montre que ces espèces sont essentiellement concentrées en surface et vraisemblablement consécutives à des dépôts d'espèces polymériques  $C_xH_yO_z$  pendant la décomposition et l'étape de passivation. On observe d'ailleurs une contribution oxyde sur le signal du tungstène. Si le traitement à  $830^\circ C$  permet de s'affranchir de ces impuretés, il entraîne par là-même une plus forte réoxydabilité du solide comme le prouve la forte proportion en phase tungstène oxydée après passivation.

L'ensemble de ces résultats nous a permis de mettre au point un protocole expérimental pour la synthèse de catalyseurs supportés.

### IV.3/ Catalyseurs supportés sur noir de carbone

#### IV.3.1/ Imprégnations

A une suspension de noir de carbone Vulcan XC72 (traité) dans le THF, on ajoute la solution de  $[CpW(CO)_2]_2dmd$  dans le THF contenant la quantité désirée en tungstène (soit environ 2 (Ia) et 4% (Ib) de W dans  $W_2C/C$ ). Après agitation à température ambiante (dix minutes), le solvant est éliminé sous vide à l'évaporateur rotatif à  $40^\circ C$  durant trente minutes. Les imprégnations Ia et Ib sont

finalement séchées à l'étuve (110°C - 1 nuit).

#### IV.3.2/ Décomposition contrôlées

##### *IV.3.2.1/ Mode opératoire*

Suivant les renseignements obtenus grâce aux différentes études développées précédemment, nous avons décidé d'effectuer la pyrolyse sous  $H_2$  à 600°C pendant une heure. Les décompositions contrôlées se déroulent de la façon suivante. Une nacelle en acier inoxydable contenant environ 0,4 g de (Ia) ou (Ib) est déposée sur le fritté d'un réacteur en quartz lui-même introduit dans un four vertical. Dans un premier temps, l'échantillon est soumis à un flux d'azote (3 L/h) durant trente minutes à température ambiante. On procède ensuite à la décomposition sous atmosphère d'hydrogène (6 L/h) depuis la température ambiante jusqu'à 600°C, le gradient de température étant de 100°C/h. La température maximale est maintenue pendant une heure avant d'amorcer le refroidissement. L'hydrogène est alors remplacé par l'azote afin de purger le système. Le solide est enfin passivé à température ambiante sous mélange 2%  $O_2/N_2$  ou à 400°C sous mélange 10%  $CO_2/He$ .

Les trois échantillons préparés sont appelés W2/C, W2CO<sub>2</sub>/C et W4/C, où 2 et 4 représentent les quantités de tungstène déterminées par absorption atomique en pourcentage massique (exactement 2,45, 1,96 et 4,27 respectivement) et  $CO_2$  le gaz de passivation.

##### *IV.3.2.2/ Suivi chromatographique des décompositions sous $H_2$*

Au cours de la décomposition du précurseur supporté, la composition des gaz en sortie de réacteur est périodiquement analysée (toutes les 20 minutes) par chromatographie en phase gaz (CPG). Les gaz suivants sont détectés :  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  et  $CH_4$ . Rappelons que la colonne utilisée (carbosphère) élue uniquement les composés de faible masse moléculaire. Pour pouvoir tenir compte des contributions dues au support, nous avons également suivi le comportement du Vulcan XC72T sous  $H_2$  dans les mêmes conditions expérimentales. L'évolution de la pression partielle des différents gaz en fonction de la température est représentée sur la **figure IV.33** (page 23 de l'annexe II).

Le support commence à perdre des molécules de  $CO_2$  et d' $H_2O$  adsorbées à des températures relativement basses ( $CO_2$  : 81°C,  $H_2O$  : 62°C). Ce phénomène se poursuit tout au long de la période de chauffage. La production de  $CO$  démarre à 181°C et passe par un maximum à 498°C. En fait, le support perd les molécules adsorbées à sa surface ainsi que ses fonctions oxygénées (ou une partie). Notons également la production de  $CH_4$  à partir de 520°C attribuable au retrait du carbone selon la réaction  $C + H_2 = CH_4$ . Dans le paragraphe II.1.2, nous avons étudié le comportement d'un

échantillon de Vulcan XC72T soumis à un flux de 20%CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> en programmation de température (1°C/min) depuis la température ambiante jusqu'à 800°C puis en isotherme pendant dix heures. Au cours de cette expérience, l'éventuelle production de méthane était difficile à déceler en raison des fluctuations de la pression partielle de CH<sub>4</sub>, par contre CO et CO<sub>2</sub> avaient été détectés (CO début : 285°C, maximum : 518°C, CO<sub>2</sub> début : 418°C, maximum : 538°C). Il faut préciser que l'échantillon avait été préalablement séché sous flux d'azote à 550°C pendant dix heures. Il est vraisemblable qu'au cours de ce traitement, de l'eau mais également CO et CO<sub>2</sub> aient été produits (eau d'hydratation + départ des fonctions oxygénées). Les différences observées entre les deux expériences (sous flux d'H<sub>2</sub> et sous flux de 20%CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>) sont essentiellement dues à ce prétraitement sous N<sub>2</sub>.

En ce qui concerne les échantillons W2/C, W2CO<sub>2</sub>/C et W4/C, les productions de CO, CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> provenant du support et du précurseur organométallique se superposent, il est par conséquent difficile d'obtenir une information précise sur le départ des différents ligands du complexe imprégné en fonction de la température. Nous avons cependant essayé, malgré la très grande imprécision, de retirer les contributions dues au support, ainsi les **figures IV.34 à IV.36** (page 24 à 26 de l'annexe II) représentent pour les trois échantillons le nombre de moles de CO, CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> produites entre deux injections successives en fonction de la température. L'évolution des productions de CO, CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> dues à la décomposition de l'organométallique présentent le même profil quel que soit l'échantillon, à savoir deux pics de CO centrés vers 130 et 360°C, un pic de CO<sub>2</sub> vers 330-360°C et deux pics de CH<sub>4</sub>, le premier est pointé vers 530°C, l'autre intervient pendant l'isotherme à 600°C. Les parties négatives (pour CO et CO<sub>2</sub>) intervenant vers les plus hautes températures indiquent vraisemblablement que certaines fonctions oxygénées du support sont stabilisées par la présence du précurseur organométallique. Les données relatives aux températures de production de CO, CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> sont rassemblées dans le **tableau IV.22**.

	production de CO	production de CO <sub>2</sub>	production de CH <sub>4</sub>
W2/C	1 <sup>er</sup> pic : 55 à 185°C 2 <sup>e</sup> pic : 290 à 425°C	300 à 375°C	1 <sup>er</sup> pic : 325 à 600°C 2 <sup>e</sup> pic : 600°C
W2CO <sub>2</sub> /C	1 <sup>er</sup> pic : 55 à 155°C 2 <sup>e</sup> pic : 295 à 425°C	300 à 375°C	1 <sup>er</sup> pic : 290 à 600°C 2 <sup>e</sup> pic : 600°C
W4/C	1 <sup>er</sup> pic : 55 à 220°C 2 <sup>e</sup> pic : 255 à 460°C	275 à 425°C	1 <sup>er</sup> pic : 260 à 600°C 2 <sup>e</sup> pic : 600°C

**Tableau IV.22 :**  
Données relatives aux températures de productions de CO, CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>

Il semblerait que, comme dans le cas du précurseur organométallique seul, le retrait des ligands s'effectue en deux étapes symbolisées par la courbe de la **figure IV.37** (page 27 de l'annexe II) représentant l'évolution de la production de carbone (sous forme de CO, CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>) pour W4/C. Les calculs de bilan de masse nous donnent, dans chaque cas, l'élimination de 1 CO, 1 CO<sub>2</sub> et environ 4 CH<sub>4</sub> par mole (I) soit au total 6 moles de carbone. Rappelons que la colonne utilisée ne permet que l'élution de molécules légères ce qui nous empêchera d'obtenir un bilan complet. Précisons cependant que dans le cas du précurseur seul, le bilan total en carbone était de 9 moles de carbone par mole de précurseur. On peut donc penser que la décomposition est incomplète dans le cas du précurseur supporté sur noir de carbone, ceci n'est cependant qu'une hypothèse étant donné la forte imprécision des calculs. En effet, nous pensons que le bilan en carbone est incomplet du fait de la différence de comportement du Vulcan lorsqu'il est seul et lorsqu'il est imprégné.

#### IV.3.3/ Caractérisations physico-chimiques

L'analyse élémentaire des trois échantillons est reportée dans le **tableau IV.23**.

	C%	O%	W%
W2/C	92,76	3,88	2,45
W2CO2/C	93,44	3,22	1,96
W4/C	90,74	4,17	4,27

**Tableau IV.23 :**  
Analyse élémentaire des composés W2/C, W2CO2/C et W4/C

Les diagrammes DRX des catalyseurs supportés et du support seul sont représentés sur la **figure IV.38** (page 28 de l'annexe II). Dans le cas des catalyseurs supportés, aucune raie de W<sub>2</sub>C n'est détectée. En ce qui concerne W2/C, le diagramme DRX révèle des raies entre  $2\theta = 15^\circ$  et  $2\theta = 20^\circ$  qui peuvent être attribuées au H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O (fiche JCPDS n°18-1420).

Les signaux XPS du W4f des catalyseurs supportés sont reportés sur la **figure IV.39** (page 29 de l'annexe II). On peut observer, dans chaque cas, un doublet de photopics pointés respectivement (référence : C1s du support à 284,6 eV) à 36,1 eV (W4f<sub>7/2</sub>) et 38,2 eV (W4f<sub>5/2</sub>) attribuable à l'espèce W<sup>6+</sup>. La forme des signaux ("vallée" entre les deux photopics peu profonde) laisse supposer la présence d'autres composantes fortement minoritaires correspondant vraisemblablement à des sous-oxydes. Ainsi, il apparaît que les couches de surface analysées par XPS sont complètement oxydées. La composition est détaillée dans le **tableau IV.24**.



Echantillons	W2/C	W2CO2/C	W4/C
$W_T/C_T (.10^3)$	2,81	3,20	4,01
$O_T/C_T (.10^2)$	1,99	2,66	13,98
$O_T/W_T$	7,08	8,31	34,88

**Tableau IV.24 :**  
Composition de la couche analysée par SPX

Afin de déterminer la composition du coeur de la particule, nous avons réalisé un bombardement ionique ( $Ar^+$ ) sur le composé W4/C (2keV-7mA-560V) pendant 70 minutes. Le signal W4f relatif à l'échantillon décapé est représenté sur la **figure IV.40** (page 30 de l'annexe II). Il est déplacé vers les énergies de liaison plus faibles. Le signal peut être décomposé en trois composantes dont les photopics  $W4f_{7/2}$  présentent respectivement des valeurs d'énergie de liaison de 32,5 - 34 et 36,2 eV. De telles valeurs peuvent être attribuées à un tungstène carbure, du  $W^{+4}$  et du  $W^{+6}$ .

A ce niveau, on peut envisager deux hypothèses :

- soit la décomposition de l'organométallique est incomplète,
- soit le carbure de tungstène formé est fortement réoxydable par suite de la petite taille des particules.

En guise de comparaison, considérons cas du complexe  $CpMo_2(CO)_4dmad$  (II) imprégné sur Vulcan XC72T décomposé suivant une procédure proche de celle utilisée dans le cas du complexe de tungstène à l'exception de la température de décomposition (500°C - 1h) et du gaz de passivation (0,5%  $O_2/N_2$ ).

Le spectre XPS du Mo3d montre une phase carbure, caractérisée par l'énergie de liaison du  $Mo3d_{5/2}$  à 229,3 eV en accord avec les références données dans la littérature [24] et différentes phases oxydes. Un essai de décomposition du spectre reporté sur la **figure IV.41** (page 31 de l'annexe II) révèle des espèces  $Mo^{+4}$ ,  $Mo^{+5}$  et  $Mo^{+6}$  dans des proportions relatives de 0,22-0,45-0,77 par rapport à l'espèce carbure.

Après un mois de stockage à l'air, l'échantillon présente une surface presque totalement oxydée (**figure IV.42a**, page 32 de l'annexe II). Afin de déterminer l'étendue de cette oxydation, une séquence de deux bombardements ioniques ( $Ar^+$ ) ont été réalisés (2 keV - 7 mA - 560 V) pendant deux minutes chacun. Après le premier traitement, la phase carbure de molybdène est de nouveau majoritaire (**figure IV.42b et c**, page 32 de l'annexe II).

Ces expériences montrent clairement que ces matériaux s'oxydent au cours du temps malgré le traitement de passivation, mais ne permettent pas de déterminer si la décomposition de

l'organométallique était complète après une heure de traitement à 600°C pour le composé à base de W et à 500°C pour le composé à base de Mo. On peut en effet penser que ces températures, si elles sont suffisantes pour le précurseur organométallique seul, pourraient ne pas l'être lorsque celui-ci est supporté sur noir de carbone. Néanmoins, par le fait même que les phases oxydes sont en surface (elles sont éliminées au cours du décapage), nous pensons qu'elles sont formées lors de la passivation et du stockage par suite de la forte réoxydation des petites particules de carbure de tungstène.

## CHAPITRE II

### INFLUENCE DE L'AJOUT DE PLATINE

Afin de mettre en évidence d'éventuelles synergies entre le carbure de tungstène et le platine, des dépôts de faibles quantités de Pt (environ 1% en masse) ont été réalisés sur des carbures de tungstène massiques. A titre de comparaison, un échantillon de référence contenant 1% de Pt sur Vulcan XC72 traité a été synthétisé.

#### I/ Pt/WC MASSIQUES

##### I.1/ Préparation des catalyseurs

Trois échantillons contenant environ 1% en poids de platine sur carbure de tungstène ont été synthétisés. Les trois supports FB6B, WCA4 et WC1R1GL d'aire spécifique respective 15, 14 et 16 m<sup>2</sup>/g ont été choisis de par leur état de surface différent. Les conditions de préparation de ces carbures de tungstène ainsi que leurs principales caractéristiques physico-chimiques sont réunies dans le **tableau IV.25**. Les différences essentielles sont que FB6B n'a pas été nettoyé après carburation et présente donc beaucoup de carbone libre en surface ; WC1R1GL présente la particularité d'avoir été nettoyé sous H<sub>2</sub> à 700°C pendant une heure et passivé sous CO<sub>2</sub> à 500°C pendant deux heures. Notons enfin que, contrairement à FB6B et WC1R1GL qui ne présentent qu'une seule phase cristallographique WC en masse, WCA4 est constitué de deux phases : WC et W métal.

##### I.1.1/ Imprégnation du support

Le carbure de tungstène est noyé dans 20 mL de méthanol, on ajoute la solution méthanolique d'acide chloroplatinique (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>) contenant la quantité désirée de platine, soit environ 1% en masse. On agite la suspension trente minutes à température ambiante puis le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif à 40°C pendant 3 heures puis à 100°C pendant 2 à 3 heures. De retour à température ambiante, l'échantillon est placé une nuit à l'étuve à 110°C.

##### I.1.2/ Réduction du complexe en Pt métal

La réduction thermoprogrammée du complexe en platine s'effectue à 400°C (1°C/min) sous flux d'hydrogène (10 L/h) pendant cinq heures. Après dégazage sous vide poussé (Pt/FB6B et

Pt/WCA4) ou balayage sous N<sub>2</sub> (Pt/WC1R1GL), les échantillons sont passivés de la façon habituelle (2% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-5 L/h-5h).

	WCA4	FB6B	WC1R1GL
<b>Conditions de synthèse</b>			
Précurseur	A4	WO <sub>3</sub> Fluka	1R1GL
Surface (m <sup>2</sup> /g)	18	3	28
Masse (g)	2,67	≈ 10	2,24
Séchage N <sub>2</sub>	D <sub>N<sub>2</sub></sub> = 10 L/h 60°C/h → 550°C isotherme 10 h	D <sub>N<sub>2</sub></sub> = 30 L/h 100°C/h → 550°C isotherme 10 h	D <sub>N<sub>2</sub></sub> = 10 L/h 60°C/h → 550°C isotherme 10 h
Réduction-carburation 20% CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	D <sub>T</sub> = 10 L/h 60°C/h → 800°C isotherme 29 h	D <sub>T</sub> = 30 L/h 50°C/h → 800°C isotherme 10 h retour à TA sous CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	D <sub>T</sub> = 10 L/h 60°C/h → 800°C isotherme 10 h retour à TA sous H <sub>2</sub>
Nettoyage H <sub>2</sub>	D <sub>H<sub>2</sub></sub> = 8 L/h 800°C isotherme 5 h	pas de nettoyage	D <sub>H<sub>2</sub></sub> = 8 L/h 60°C/h → 700°C isotherme 1 h 10
Dégazage	Evacuation sous vide 10 <sup>-4</sup> Torr 180°C/h → 500°C isotherme 4 h	Balayage sous N <sub>2</sub> D <sub>N<sub>2</sub></sub> = 10 L/h TA - 1 nuit	Balayage sous N <sub>2</sub> D <sub>N<sub>2</sub></sub> = 10 L/h TA - 1 nuit
Passivation	2%O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> D <sub>T</sub> = 5 L/h TA - 5 h	0,5%O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> D <sub>T</sub> = 18,5 L/h TA - 1 nuit	CO <sub>2</sub> D <sub>CO<sub>2</sub></sub> = 2 L/h 60°C/h → 550°C isotherme 2 h
<b>Caractérisations physico-chimiques</b>			
Analyse chimique	WC <sub>0,87</sub> O <sub>0,08</sub>	WC <sub>1,2</sub> O <sub>0,07</sub>	WC <sub>0,94</sub> O <sub>0,33</sub>
DRX	WC + εW	WC	WC
SPX	WC <sub>1,3</sub> O <sub>1,2</sub> %Wc = 68	WC <sub>4</sub> O <sub>0,2</sub> %Wc = 92	WC <sub>1,7</sub> O <sub>1,2</sub> %Wc = 68
Aire spécifique (m <sup>2</sup> /g)	14	15	16

**Tableau IV.25 :**

Conditions opératoires des synthèses et caractérisations physico-chimiques des carbures de tungstène supports

## I.2/ Caractéristiques physico-chimiques

### I.2.1/ Analyse élémentaire

Le **tableau IV.26** regroupe les analyses élémentaires des trois échantillons. La comparaison des valeurs des rapports C/W et O/W des composés platinés avec celles des supports montre que la présence de platine semble catalyser l'incorporation d'oxygène sans pour autant provoquer le retrait de carbone. Il faut cependant préciser que les analyses élémentaires des supports sont antérieures au dépôt de platine et comme nous avons pu le voir, les carbures de tungstène incorporent de l'oxygène au cours de leur stockage.

	Carbures de tungstène supports			Catalyseurs à 1% de platine		
	WCA4	FB6B	WC1R1GL	Pt/WCA4	Pt/FB6B	Pt/WC1R1GL
%C	5,3	7,4	5,6	5,1	6,8	4,6
%O	0,7	0,6	2,6	2,7	2,0	6,4
%W	92,4	94,8	90,7	85,2	91,9	86,1
%Pt	-	-	-	0,9	0,9	0,8
C/W	0,9	1,2	0,9	0,9	1,1	0,8
O/W	0,1	0,1	0,3	0,4	0,3	0,9

**Tableau IV.26 :**  
Analyse chimique des catalyseurs

### I.2.2/ Analyse DRX

Les diagrammes DRX (**figure IV.43**, page 33 de l'annexe II) des différents catalyseurs ne présentent pas de raies caractéristiques du platine (fiche JCPDS n°4-802, raies en  $2\theta = 39,76 - 46,24$  et  $67,46$ ), la teneur est vraisemblablement en dessous du seuil de détection. Seules les raies du support carbure de tungstène sont visibles, on retrouve donc la phase cristallographique WC pour WC1R1GL et FB6B, accompagnée de tungstène métal dans le cas de WCA4.

### I.2.3/ Analyse SPX

Les spectres bruts relatifs aux niveaux C1s, O1s, W4f et Pt4f des trois solides sont représentés sur la **figure IV.44**, page 34 de l'annexe II.

Les signaux C1s et O1s sont relativement similaires à ceux obtenus dans le cas des échantillons exempts de platine. En ce qui concerne le niveau W4f, on retrouve également la composante carbure ( $W4f_{7/2} = 32,2 \pm 0,1$  eV) et les composantes oxydes  $W^{+6}$  et  $W^{+4}$  ( $W4f_{7/2}$  respectivement à  $36,1 \pm 0,1$  eV et  $33,9 \pm 0,1$  eV). On note une augmentation des phases oxydes sur les échantillons contenant du platine (doublets situés aux énergies de liaison les plus importantes). Ainsi, la proportion en phases oxydes égale à 32% pour WCA4 passe à 45% lorsqu'il s'agit de Pt/WCA4 (13% pour FB6B et 30% pour Pt/FB6B ; 32% pour WC1R1GL et 59% pour Pt/WC1R1GL). A titre d'exemple, la **figure IV.45** (page 35 de l'annexe II) présente les spectres correspondant au niveau 4f du tungstène des échantillons WCR1GL et Pt/WC1R1GL. Il faut signaler que l'ensemencement de platine a été réalisé sur des échantillons carbures de tungstène synthétisés depuis quelques mois, aussi, comme nous avons pu le voir dans la partie consacrée aux carbures de tungstène massiques, l'échantillon a incorporé de l'oxygène au cours de son stockage à l'air.

La **figure IV.46** (page 36 de l'annexe II) représente la fenêtre correspondant au niveau Pt4f. Celui-ci se présente normalement sous la forme d'un doublet  $4f_{5/2}-4f_{7/2}$ . Ce doublet est, dans le cas d'un

platine sur carbure tungstène perturbé par la contribution du niveau 5s du tungstène présent sous la forme oxyde et sous forme carbure. Une décomposition est donc nécessaire si l'on veut pouvoir estimer les rapports Pt/W en surface de nos échantillons. Celle-ci est réalisée sur un spectre lissé (méthode des moindres carrés) auquel on a soustrait une ligne de base linéaire.

Les données à respecter sont les suivantes :

- largeur à mi-hauteur des photopics  $4f_{5/2}$  et  $4f_{7/2}$  du platine : 2 eV, différence d'énergie entre les deux pics : 3,3 à 3,4 eV [21] ;

$$\text{- rapport } \frac{I_{\text{Pt}4f_{5/2}}}{I_{\text{Pt}4f_{7/2}}} \approx \frac{\sigma_{\text{Pt}4f_{5/2}}}{\sigma_{\text{Pt}4f_{7/2}}} = \frac{6,81}{8,65} = 0,785$$

La méthodologie que nous avons utilisée est la suivante :

1/ Nous avons supposé que le pic situé sur la droite du spectre total correspondant au  $\text{Pt}4f_{7/2}$  n'est pas perturbé, ce qui nous permet de déduire les position et intensité du  $\text{Pt}4f_{5/2}$  en respectant les conditions énoncées ci-dessus.

2/ Le spectre obtenu en soustrayant les composantes  $\text{Pt}4f_{5/2}$  et  $\text{Pt}4f_{7/2}$  au spectre total, appelé spectre différence, représente la somme des contributions W5s. Ce niveau étant peu étudié dans la littérature, nous avons réalisé sa décomposition en deux composantes, l'une oxyde, l'autre carbure en nous imposant deux paramètres ; à savoir une différence d'énergie entre les deux composantes proches de celle observée dans le cas W4f (soit environ 5,9 eV) mais également des proportions égales à celles déterminées par l'étude du W4f.

Cette méthodologie permet l'obtention de spectre total simulé (somme des composantes W5s et du doublet Pt4f) très proche du spectre total expérimental pour les trois échantillons Pt/WCA4, Pt/FB6B et Pt/WC1R1GL (**figure IV.46**, page 36 de l'annexe II), d'autre part les énergies de liaison des contributions sont identiques quel que soit le solide (**tableau IV.27**). Le  $\text{Pt}4f_{7/2}$  pointé à 71,8 eV  $\pm$  0,1 eV, correspond à un platine métallique [22].

Energie de liaison	(W5s) <sub>oxyde</sub>	(W5s) <sub>carbure</sub>	Pt 4f <sub>5/2</sub>	Pt 4f <sub>7/2</sub>
Pt/WCA4 <sup>(1)</sup>	79,8	76	75,2	71,8
Pt/FB6B <sup>(2)</sup>	79,8	76,2	75,2	71,9
Pt/WC1R1GL <sup>(1)</sup>	79,8	76,1	75,2	71,8

<sup>(1)</sup>Niveau de référence :  $(\text{W}4f_{5/2})_{\text{W}^{+6}}$  à 38,2 eV

<sup>(2)</sup>Niveau de référence : (C1s)carbone polymérique à 285 eV

**Tableau IV.27 :**  
Energie de liaison (eV) des composantes Pt4f et W5s

Les rapports atomiques sont rassemblés dans le **tableau IV.28**. On note que le rapport Pt/W, semble grandement influencé par la nature du support carbure. La valeur obtenue pour Pt/WC1R1GL étant comparable à celle de Pt/WCA4, on suppose que c'est la présence du carbone libre qui modifie le rapport Pt/W en ce qui concerne l'échantillon Pt/FB6B.

Echantillons	(%W) <sub>carbure</sub>	C/W	O/W	Pt/W
Pt/WCA4	54,6	1,52	1,79	$7,64 \times 10^{-3}$
Pt/FB6B	73,1	4,25	0,94	$2,80 \times 10^{-2}$
Pt/WC1R1GL	41,5	1,81	2,36	$8,80 \times 10^{-3}$

**Tableau IV.28 :**  
Rapports atomiques dans la couche analysée par SPX

#### I.2.4/ Capacité de chimisorption de CO et H<sub>2</sub>

La capacité de chimisorption de CO et de H<sub>2</sub> sur les différents échantillons a été déterminée. Les catalyseurs ( $\approx 200$  mg) sont préalablement réduits sous flux d'hydrogène ( $D_{H_2} \approx 10$  mL/min) à 500°C (3°C/min) pendant une nuit. Les solides sont alors dégazés à 500°C pendant cinq heures jusqu'à une pression de  $2 \times 10^{-5}$  Torr puis refroidis jusqu'à la température ambiante.

La méthode de Benson et Boudart [23] et Wilson et Hall [24] dans laquelle la portion linéaire de l'isotherme (**figures IV.47 page 37**), déterminée entre 50 et 250 Torr, est extrapolée à pression nulle a été utilisée pour déterminer les quantités de CO et H<sub>2</sub> adsorbées. Celles-ci sont utilisées pour évaluer la capacité de chimisorption du platine en supposant qu'un atome d'hydrogène ou une molécule de CO est chimisorbée sur un atome de platine en surface. Les isothermes d'adsorption sont rassemblés **figure IV.47** (page 37 de l'annexe II) et les résultats dans le **tableau IV.29**.

Catalyseur	Aire BET (m <sup>2</sup> /g)	Quantités adsorbées ( $\mu$ mol/g de cata.)		Dispersion D	
		H <sub>2</sub>	CO	H/Pt	CO/Pt
Pt/WCA4	9	2,8	7,1	0,12	0,16
Pt/FB6B	10	1,8	9,8	0,08	0,22
Pt/WC1R1GL	10	1	12,4	0,05	0,29

**Tableau IV.29 :**  
Aire spécifique des catalyseurs et dispersion du platine

On note une différence entre les rapports H/Pt et CO/Pt, ces derniers étant dans tous les cas supérieurs. Des travaux réalisés antérieurement au laboratoire ont montré que les carbures de tungstène

ne chimisorbent pas H<sub>2</sub> à température ambiante mais qu'ils chimisorbent CO. Aussi considérons-nous les résultats obtenus avec l'hydrogène comme plus fiables pour le calcul de la dispersion du platine.

## II/ Pt/NOIR DE CARBONE

### II.1/ Préparation

Nous avons synthétisé un échantillon de référence à 1% Pt sur Vulcan XC72 traité. Il s'agit du PtAR. Le mode opératoire de l'imprégnation et de la réduction du complexe en platine métal est le même que celui décrit en I.1 pour les supports carbures de tungstène.

### II.2/ Caractérisations physico-chimiques

L'analyse élémentaire a donné les pourcentages massiques suivants :

C : 92,48% ; H : 0,85% ; Pt : 0,85%

Les spectres XPS relatifs aux niveaux C1s, O1s et P4f sont réunis sur la figure IV.48 (page 38 de l'annexe II). En ce qui concerne le carbone et l'oxygène, on retrouve les profils caractéristiques du noir de carbone Vulcan XC72T (page 283). Le signal Pt4f se présente sous la forme d'un doublet dont le photopic 4f<sub>7/2</sub> est pointé à 71,8. Cette valeur est à rapprocher de celle obtenue par Vedrine et Coll. [22] pour un platine métallique,  $71,5 \pm 0,3$  eV. Les rapports atomiques sont : O/C = 0,03 et Pt/C =  $4,67 \times 10^{-4}$ .

La capacité de chimisorption du platine supporté a également été déterminée. La procédure d'activation est la même que celle décrite précédemment dans le cas du platine déposé sur carbure de tungstène. Les isothermes d'adsorption sont représentées **figure IV.49** (page 39 de l'annexe II). Les résultats sont les suivants :

-  $(nH_2)_{ads} = 1,9 \mu\text{mol/g de cata}$ , H/Pt = 0,09 ;

-  $(nCO)_{ads} = 4,3 \mu\text{mol/g de cata}$ , CO/Pt = 0,10.

Les rapports H/Pt et CO/Pt sont du même ordre.

## III/ CONCLUSION

A teneur massique en platine sensiblement égale, c'est sur le support carbure de tungstène WCA4 que le platine semble le mieux dispersé (H/Pt = 0,12). Cette valeur est par ailleurs comparable à celle obtenue pour le platine sur noir de carbone (H/Pt = 0,09).



## CONCLUSION

Dans l'objectif d'augmenter la surface spécifique des carbures de tungstène, nous avons essayé de les disperser sur un support. Nous avons choisi le noir de carbone car celui-ci est largement utilisé dans la technologie pile à combustible. La dispersion d'un métal sur un support est liée d'une part aux caractéristiques du support et, d'autre part, au choix du précurseur. Dans un premier temps, le noir de carbone utilisé, le Vulcan XC72 traité a été caractérisé. Ensuite, différents essais de dispersion de carbures de tungstène ont été réalisés.

Le premier précurseur utilisé est un sel de tungstène, le métatungstate d'ammonium, commercialisé par Fluka. La présence du support noir de carbone ayant rendu difficile l'exploitation des suivis chromatographiques des réduction, carburation et post-traitement de nettoyage, seules les caractérisations physico-chimiques nous ont permis d'obtenir des informations sur les catalyseurs obtenus. Si l'on excepte le catalyseur WC3/C qui a vraisemblablement fritté au cours de sa synthèse, on obtient des catalyseurs présentant une phase carbure bien dispersée et une proportion de W métal probablement due à une décarburation partielle se produisant lors du traitement de nettoyage sous hydrogène. Les carbures supportés sur noir de carbone semblent mieux dispersés que les massiques, la capacité de chimisorption de CO (rapport CO/W) étant, dans le meilleur des cas (WC2/C), trois fois supérieure à celle obtenue pour le carbure de tungstène massique de référence. Malheureusement, cette meilleure dispersion les rend plus vulnérables vis à vis de la décarburation lors des traitements de nettoyage sous hydrogène. La recirculation du mélange réactionnel couplée à un piégeage de l'eau semble avoir peu d'influence sur le solide final, les échantillons obtenus présentant des caractéristiques assez semblables. L'évacuation de l'hydrogène par dégazage à 500°C semble être plus efficace qu'un simple balayage sous N<sub>2</sub> à température ambiante puisque la proportion de phase oxyde détectée par SPX est plus faible pour le solide obtenu dans le premier cas.

Nous avons ensuite utilisé le complexe  $[(C_2H_5)_3NH][W_3O_2(O_2CCH_3)_6(OCOCH_3)_3]$  que nous avons préparé en suivant le mode opératoire proposé par Cotton et coll. [12], l'objectif étant d'essayer de mieux disperser le précurseur de tungstène par greffage à la surface du support pour tenter d'améliorer la dispersion du carbure. En effet, le point isoélectrique du support étant inférieur à 2, ce qui indique la présence d'acide fort à la surface du support, il fallait utiliser un sel de tungstène d'acide faible de manière à ce que celui-ci soit déplacé par les fonctions acide fort du support (fonctions oxygénées).

Après imprégnation du complexe sur le support noir de carbone, les étapes de séchage ( $N_2$ , débit 10 L/h,  $1^\circ C/min \rightarrow 550^\circ C$ , isotherme 10h) et de carburation ( $20\%CH_4/H_2$ , débit 10 L/h,  $1^\circ C/min \rightarrow 800^\circ C$ ) ont été réalisés. Une nouvelle fois, la participation du support a rendu l'exploitation des suivis chromatographiques difficile. Le solide obtenu (COTC/C) est vraisemblablement constitué de petites particules de WC fortement réoxydables. En effet, l'analyse SPX a montré la présence d'une phase oxyde de tungstène importante. Malgré cela, la capacité de chimisorption de CO de COTC/C (par gramme de tungstène) est meilleure que celles obtenues avec les catalyseurs préparés à partir de précurseurs métatungstate d'ammonium alors que l'échantillon n'a pas subi d'activation. Ces observations nous permettent de conclure que COTC/C est constitué de particules plus petites. On obtient donc une meilleure dispersion sans doute reliée au greffage du précurseur sur les sites acides du support. Un échantillon de ce catalyseur a été nettoyé ( $H_2$ , débit 4 L/h,  $1^\circ C/min \rightarrow 750^\circ C$ , isotherme 4h). Les analyses par DRX et SPX indiquent une décarburation du solide.

Nous nous sommes ensuite tournés vers la synthèse d'un précurseur organométallique, le complexe  $Cp_2W_2(CO)_4(dmad)$  (I) (Cp = cyclopentadiényle, dmad = acétylène dicarboxylate de méthyle) préparé selon le protocole opératoire donné par Laine et coll. [19]. Les différentes études réalisées sur ce complexe :

- étude de la décomposition de (I) sous  $H_2$  en montée de température par analyse thermogravimétrique et par diffraction des rayons X,

- étude par bilan matière des suivis chromatographiques de la synthèse de deux solides obtenus respectivement par traitement de (I) sous  $H_2$  en programmation de température jusque  $600^\circ C$  (isotherme 2 heures) et  $830^\circ C$  (isotherme 1 heure),

ont permis d'établir qu'aux environs de  $600^\circ C$ , le complexe s'est entièrement décomposé en  $W_2C$  et que le fait de prolonger la montée en température provoque la décarburation du carbure en tungstène métal. Ces résultats nous ont permis de mettre au point un protocole expérimental pour la synthèse de catalyseurs supportés. Ainsi, après imprégnation du précurseur sur le support noir de carbone, la décomposition de (I) est réalisée sous hydrogène (débit 6 L/h) en programmation de température ( $1^\circ C/min \rightarrow 600^\circ C$ ) suivie d'une isotherme d'une heure. On obtient des matériaux vraisemblablement constitués de petites particules de carbure de tungstène qui s'oxydent fortement au cours du temps malgré le traitement de passivation réalisé avant remise à l'air de l'échantillon.

Enfin, afin de mettre en évidence d'éventuelles synergies entre le carbure de tungstène et le platine, trois carbures de tungstène massiques contenant une faible teneur en platine ( $\approx 1\%$  en masse) ont été préparés et caractérisés. Un catalyseur constitué de platine déposé sur noir de carbone a

également été synthétisé. Il constituera notre référence pour les tests électrocatalytiques d'oxydation de l'hydrogène. A teneur massique en platine sensiblement égale, l'un des échantillons constitué de platine déposé sur support carbure de tungstène (WCA4) présente une capacité de chimisorption d'hydrogène ( $H/Pt = 0,12$ ) tout à fait comparable à celle obtenue pour le platine sur noir de carbone ( $H/Pt = 0,09$ ).

L'ensemble des caractérisations physico-chimiques des catalyseurs supportés synthétisés au cours de cette étude est rassemblé dans les **tableaux IV.30 et IV.31**.

	AE			DRX	XPS						aire spécifique	chimisorption de CO	
	$\frac{W}{C}$	$\frac{O}{C}$	$\frac{O}{W}$	phases détectées	$\frac{W}{C}$	$\frac{O}{W}$	$\frac{O}{C}$	%W <sup>(0)</sup>	%Wox	$\Delta E$ (eV)	m <sup>2</sup> /g	nCO ads. ( $\mu\text{mol/g}$ )	CO/W
WC1/C	0,019	0,058	3,05	W+ $\epsilon$ WC	0,009	2,45	2,2	45	55	6,1	126	11,5	1
WC2/C	0,022	0,048	2,18	W+ $\epsilon$ WC	0,010	2,36	2,4	38	62	6	120	17,1	1,27
WC3/C	0,022	0,013	0,59	WC	0,003	4,41	1,3	52	48	6,1	-	0,82	0,06
W2/C	$1,72 \cdot 10^{-3}$	$3,14 \cdot 10^{-2}$	18,2	-	$2,81 \cdot 10^{-3}$	7,08	$1,99 \cdot 10^{-2}$	0	100	-	-	-	-
W2CO2/C	$1,37 \cdot 10^{-3}$	$2,59 \cdot 10^{-2}$	18,8	-	$3,20 \cdot 10^{-3}$	8,31	$2,66 \cdot 10^{-2}$	0	100	-	-	-	-
W4/C	$3,07 \cdot 10^{-3}$	$3,45 \cdot 10^{-2}$	11,2	-	$4,01 \cdot 10^{-3}$	34,88	$13,98 \cdot 10^{-2}$	0	100	-	-	-	-
COTC/C	$4,35 \cdot 10^{-3}$	$2,39 \cdot 10^{-2}$	5,49	-	$4,31 \cdot 10^{-3}$	$1,30 \cdot 10^{-2}$	3,12	45	55	5,9	180	6,4	2
COTCN/C	$4,73 \cdot 10^{-3}$	$1,79 \cdot 10^{-2}$	3,78	W	$4,99 \cdot 10^{-3}$	$1,72 \cdot 10^{-2}$	3,44	63	37	6,0	-	-	-

**Tableau V.30 :**  
Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs supportés

330

	AE				DRX	XPS							aire spécifique	chimisorption CO et H <sub>2</sub>			
	$\frac{C}{W}$	$\frac{O}{W}$	$\frac{Pt}{W}$	$\frac{Pt}{C}$	phases détectées	$\frac{C_T}{W_T}$	$\frac{O_T}{W_T}$	$\frac{Pt}{W}$	%Wc	%Wo x	$\frac{O}{C}$	$\frac{Pt}{C}$	m <sup>2</sup> /g	nCO ads. ( $\mu\text{mol/g}$ )	CO/Pt	nH <sub>2</sub> ads. (mmol/g)	H/Pt
Pt/WCA4	0,91	0,13	0,0096	0,0106	WC+ $\epsilon$ W	1,52	1,79	$7,64 \cdot 10^{-3}$	54,6	45,4	-	-	9	7,1	0,16	2,8	0,12
Pt/FB6B	1,14	0,25	0,0095	0,0084	W	4,25	0,94	$2,8 \cdot 10^{-2}$	73,1	26,9	-	-	10	9,8	0,22	1,8	0,08
Pt/WC1R1GL	0,82	0,85	0,0090	0,0110	WC	1,81	2,36	$8,8 \cdot 10^{-3}$	41,5	58,5	-	-	10	12,4	0,29	1	0,05
PtAR	-	-	-	$5,66 \cdot 10^{-4}$	noir de carbone	-	-	-	-	-	0,03	$4,67 \cdot 10^{-4}$	-	4,3	0,10	1,9	0,09

**Tableau V.31 :**  
Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs contenant 1% en poids de platine

## Références bibliographiques

- [1] P. E. Fanning, M.A. Vannice, *Carbon* **31**, (1993), 721.
- [2] P. Albers, K. Deller, B. M. Despeyroux, A. Schäfer et K Seibold, *J. Catal* **133**, (1992), 467.
- [3] G. P. Lopez, D. G. Castner et B. D. Ratner, *Surface and Interface Analysis* **17**, (1991), 267.
- [4] A. F. Careley, S. Yang et M. W. Roberts, *J. Chem. Soc. Farad. Trans. 86*, (1990), 2701.
- [5] J. Grimblot, E. Payen et J. P. Bonnelle, 7<sup>th</sup> International Congress on Catalys (à compléter).
- [6] M. Bou, J. M. Martin, Th. Lemogne et L. Vovelle, *Appl. Surf. Sci.* **47**, (1991), 149.
- [7] H. P. Bonzel et H. J. Krebs, *Surf. Sci.* **91**, (1980), 499.
- [8] A. Bino, F. A. Cotton, Z. Dori, S. Koch, H. Küppers, M. Millar et J. C. Sekutowski, *Inorg. Chem.* **11**, (1978), 3245.
- [9] G. Leclercq, M. Kamal, J. M. Giraudon, P. Devassine, L. Feigenbaum, L. Leclercq, A. Frennet, J. M. Bastin, A. Löfberg, S. Decker et M. Dufour, *J. Catal* **158**, (1996), 142.
- [10] W. P. Dianis et J. E. Lester, *Anal. Chem.* **45**, (1973), 1416.
- [11] R. Laine et A. Hirschon, dans "Better Ceramics Through Chemistry II", ed. C.J. Brinker, D.E. Clark, Material Research, New-York, 1984, p. 373.
- [12] R. Laine et A. Hirschon, dans "Transformation of Organometallics into Common and Exotic Materials : Design and Activation", NATO ASI Series, Ser. E, 1988, p. 21.
- [13] Z. Xue, K. G. Caulton et M. H. Chistolm, *Chem. Mater.* **3**, (1991), 384.
- [14] D. Zeng et M. J. Hampden-Smith, *Chem. Mater.* **4**, (1992), 968.
- [15] R. Laine et P. C. Ford, *J. Org. Chem.* **124**, (1977), 29.
- [16] J.-M. Giraudon, L. Leclercq, G. Leclercq, A. Löfberg et A. Frennet, *J. Mat. Sci.* **28**, (1993), 2449.
- [17] K.E. Lewis, D.M. Golden, G.P. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, (1984), 3905.
- [18] D.B. Jacobsen, B.S. Freiser, *J. Am Chem Soc.* **107**, (1985), 7400.
- [19] W+4 à 34 eV
- [20] L. Leclercq et M. Boudart, US patent, 1981, 4, 271.
- [21] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis et J.F. Moulder, *HandBook of X-Ray, Photoelectron Spectroscopy*, Ed. G.E. Muilenberg, Perkin Elmer Corporation, 1979.
- [22] J.C. Vedrine, M. Dufaux, C. Naccache et B. Imelik, *J. Chem. Soc. Faraday I* **74**, (1978), 440.
- [23] J.E. Benson et M. Boudart, *J. Catal.* **4**, (1965), 704
- [24] G.R. Wilson et W.K. Hall, *J. Catal.* **17**, (1970), 190.



**CINQUIEME PARTIE**  
**TESTS ELECTROCHIMIQUES**

# CHAPITRE I

## RESULTATS ELECTROCHIMIQUES SUR LES CATALYSEURS MASSIQUES

Nous avons étudié de manière approfondie environ 30 échantillons de carbures de tungstène massiques dans le but de déterminer leurs activités électrochimiques vis-à-vis de la réaction d'oxydation de l'hydrogène en milieu acide et d'essayer de trouver des corrélations entre leurs activités catalytiques et leurs propriétés physico-chimiques. Rappelons que tous les échantillons étudiés ont tous subi un post - traitement sous hydrogène après carburation à l'exception de l'échantillon WCWO3F2. La comparaison des différents catalyseurs en terme d'électroactivité se fera donc sur des catalyseurs ne présentant plus ou très peu de carbone libre en surface.

Les catalyseurs sont classés arbitrairement en trois séries 1-2-3 qui diffèrent par :

- (i) la masse de catalyseur déposé sur l'électrode et la surface de celle-ci.
- (ii) la nature du liant utilisé pour la manufacture de l'électrode.
- (iii) la réalisation ou non d'un traitement d'activation avant test électrocatalytique.

Les caractéristiques de chacune des séries sont rapportées **tableau V.1**.

	Masse du catalyseur	Surface électrode	nature du liant	Activation électrochimique
Série 1	10 mg	0,785 cm <sup>2</sup>	métacrylate	oui
Série 2	0,5 mg	1 cm <sup>2</sup>	métacrylate	oui
Série 3	0,0707 mg	0,0707 cm <sup>2</sup>	nafion	non

**Tableau V.1 :**  
Caractéristiques des différentes séries

La mise en oeuvre de l'électrode étant, par définition, différente pour chaque série, nous essayerons donc de comparer l'activité électrochimique des catalyseurs dans chacune d'elle avant d'effectuer une synthèse des résultats obtenus. La méthode choisie pour déterminer celle-ci est la voltammétrie cyclique à variation linéaire de potentiel à l'état quasi-stationnaire (0,2 mV.s<sup>-1</sup>) en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dilué. On procède suivant la méthodologie préconisée par Bronoël [1] qui se résume ainsi : on enregistre tout d'abord la courbe intensité-potentiel  $i_{N_2} = f(E)$  sous N<sub>2</sub> (ou Ar) puis la courbe intensité-potentiel  $i_{H_2} = f(E)$  sous H<sub>2</sub>. La courbe de polarisation résultante est obtenue en portant  $i = i_{H_2} - i_{N_2} = f(E)$ .



**I/ RÉSULTATS OBTENUS POUR LA PREMIÈRE SÉRIE DE CATALYSEURS**

Les catalyseurs de cette série subissent une activation électrochimique qui consiste à réaliser la séquence élémentaire suivante et à la réitérer 4 fois :

porter l'électrode de travail à un potentiel de 0V (par rapport à l'ERH) pendant 15 min puis à un potentiel de 0,25V à nouveau 15 min.

Les voltammogrammes relatifs à chaque catalyseur, enregistrés après activation sous N<sub>2</sub> entre 0 et +0,4V (ERH) présentent des disparités et on peut les classer en trois catégories :

**catégorie 1** : densité de courant d'oxydation faible ( $\approx 1,6 \text{ mA/g}^{-1}$ ) et constante sur la fenêtre de potentiel étudiée (**figure V.1**, page 1 de l'annexe III).

**catégorie 2** : densité de courant négative à 0V suivie d'une densité de courant d'oxydation très faible (**figure V.2**, page 1 de l'annexe III) .

**catégorie 3** : densité de courant anodique faible (de l'ordre de 2 à 4 mA/cm<sup>2</sup>) et constante laissant place à une forte densité de courant de corrosion pour une valeur de potentiel E donné fluctuant entre 0,16 et 0,35V (**figure V.3**, page 1 de l'annexe III et **tableau V.2**).

Le classement des différents catalyseurs est donné **tableau V.2**. Exceptés WC3R1GL et WCA3, il semble que tous les catalyseurs synthétisés à partir de précurseurs oxydes par voie sol-gel soient moins stables en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M comparé à PKB3 synthétisé à partir de WO<sub>3</sub>. Si l'on écarte les catalyseurs PAWC1 et PAWC2 pour lesquels la carburation semble incomplète (présence de W<sub>2</sub>C par DRX), on remarque que la nature du traitement de surface de post-nettoyage influe sur l'apparition du courant de corrosion en fonction du potentiel. Ainsi, plus celui-ci est important (débit de H<sub>2</sub> élevé) et plus le catalyseur montre un début de courant de corrosion à de plus bas potentiels. Il est à signaler que l'apparition du courant de corrosion semble se produire à des valeurs de potentiels similaires sous H<sub>2</sub>.

Les voltammogrammes résultants, soit  $i = i_{\text{H}_2} - i_{\text{N}_2} = f(E)$  sont présentés **figures V.4 et V.5** (page 2 de l'annexe II). On constate une oxydation de l'hydrogène plus ou moins importante qui se traduit dans le meilleur des cas par l'obtention d'un palier de courant limite (de l'ordre de 40 mA.g<sup>-1</sup>) pour des potentiels plus ou moins positifs. Le catalyseur est d'autant plus actif que le palier de diffusion est atteint pour une surtension la plus faible. Malheureusement pour la majorité des catalyseurs, ceux-ci ne présentent pas un palier de courant limite bien défini car à la réaction d'oxydation de l'hydrogène se superpose la réaction de corrosion du matériau. En ce qui concerne cette première série, on distingue en première approche trois types de comportement :

Echantillons	Catégorie	E corrosion /V	Nettoyage sous H <sub>2</sub>		
			D(L/h)	T(°C)	t (h)
WCWO3F2	1	-	aucun		
WCA3	1	-	8	800	5
PKB3	2	-	8	800	5
WC3R1GL	2	-	8	800	5
WC4R1GL	3	0,16	24	750	5
WC2R0,5GV	3	0,19	16	700	5
WC2R0,5GL	3	0,23	16	820	3
WC3R1GV	3	0,28	8	800	5
WCA4	3	0,30	8	800	5
PAWC1	3	0,25	-	-	-
PAWC2	3	0,25	-	-	-

Tableau V.2 :

Caractéristiques des voltammogrammes des carbures de tungstène enregistrés sous N<sub>2</sub> et des conditions de post-traitements des catalyseurs

- le catalyseur WCWO3F2 ne présente quasiment aucune activité ;
- huit catalyseurs peuvent être classés dans la catégorie intermédiaire sachant que la valeur du courant limite ne dépasse pas :

- \* 15 mA.g<sup>-1</sup> pour PKB3 et PAWC2,
- \* 20 mA.g<sup>-1</sup> pour WC4R1GL et PAWC1,
- \* 25 mA.g<sup>-1</sup> pour WCA3 et WCA4,
- \* 30 à 35 mA.g<sup>-1</sup> pour WC2R0,5GL et WC2R0,5GV ;

les échantillons WC3R1GL et WC3R1GV montrent une activité importante avec un courant limite ( $\approx 40 \text{ mA.g}^{-1}$ ) atteint dès 0,25 V/ERH.

Exception faite des échantillons WCA3, WC3R1GL et WC3R1GV et WCWO3F2, il n'est pas possible d'utiliser la loi de Tafel modifiée afin de déterminer les paramètres cinétiques du fait de la non détermination de  $i_{\text{lim}}$ . La détermination de la pente à l'origine étant difficile à apprécier, la comparaison des catalyseurs s'effectuera par la détermination du courant pour une faible valeur de surtension prise arbitrairement ici à 0,2V et 0,05V. Les valeurs de  $i$  sont données en mA/g. Connaissant la masse de catalyseur déposée sur l'électrode ainsi que la surface géométrique de cette dernière, il est possible de les convertir en mA.cm<sup>-2</sup> d'aire géométrique que l'on notera simplement mA.cm<sup>-2</sup>. De même on définira une activité spécifique exprimée en  $\mu\text{A/cm}^{-2}$  BET connaissant l'aire spécifique ( $S_{\text{BET}}$ ) de chaque catalyseur. Tous les résultats sont portés **tableau V.3**. Les activités

Catalyseurs	Activation électrochimique	$\alpha n$	$i_l$	$i_0$	$i$ à 0,05 V	$i$ à 0,2 V	$i_l$	$i_0$	$i$ à 0,05 V	$i$ à 0,2 V	$i_l$	$i_0$	$i$ à 0,05 V	$i$ à 0,2 V
			mA.g <sup>-1</sup>				mA.cm <sup>-2</sup> d'aire géométrique				μA.cm <sup>-2</sup> d'aire BET			
<b>1ère série</b>														
PKB3	4 fois { 15 min à 0 mV / ERH 15 min à + 250 mV / ERH				2	12			0,025	0,153			0,025	0,15
PAWC1	idem				5	15,5			0,064	0,197			0,031	0,097
PAWC2	idem				6,5	14,3			0,083	0,182			0,038	0,084
WCA3	idem	0,477	28	5,70	13	24	0,357	0,073	0,166	0,306	0,20	0,041	0,092	0,171
WCA4	idem				3,5	16,3			0,045	0,208			0,025	0,116
WC3R1GL	idem	0,504	38,5	7,46	15	35	0,490	0,095	0,191	0,446	0,321	0,062	0,125	0,292
WC3R1GV	idem	0,500	42	4,80	10,5	35	0,535	0,061	0,134	0,446	0,42	0,048	0,105	0,35
WC2R0,5GL	idem				2,5	16			0,032	0,204			0,025	0,16
WC2R0,5GV	idem				7,5	20			0,096	0,255			0,048	0,129
WC4R1GL	idem				2	12,6			0,025	0,160			0,017	0,105
WCWO3F2	idem	0,499	4,2	0,16	0,6	2,6	0,053	0,002	0,008	0,033	0,035	0,001	0,005	0,022

Tableau V.3 :  
Résultats de la première série de catalyseurs massiques

spécifiques à  $E = 0,05V$  fluctuent environ d'un facteur 7 ( $0,125 \mu A/cm^2$  BET pour WC3R1GL à  $0,017$  pour WC4R1GL) si l'on ne tient pas compte de l'échantillon WCWO3F2 qui comme attendu présente une très faible activité électrochimique et confirme le rôle de poison du carbone polymérique vis-à-vis des sites actifs de WC pour la réaction d'électrooxydation de l'hydrogène (**figure V.4**, page 2 de l'annexe III et **tableau V.3**).

Pour les échantillons présentant un courant limite d'adsorption, soit WCA3, WC3R1GL et WC3R1GV et WCWO3F2 il est possible de déterminer les paramètres cinétiques (produit du coefficient de transfert par le nombre d'électrons échangés :  $\alpha n$ , densité de courant d'échange :  $i_0$ , densité de courant limite d'adsorption :  $i_{ads}^l$ ) en utilisant la loi de Tafel corrigée. Ainsi, en traçant  $\text{Ln} \left( \frac{i}{i_1 - i} \right)$  en fonction du potentiel, la pente de la droite obtenue nous permet de calculer  $\alpha n$  et pour  $\text{Ln} \left( \frac{i}{i_1 - i} \right) = 0$ , la valeur du potentiel au point d'inflexion  $E_{inf}$  correspondante permet de calculer  $i_0$  (les figures correspondantes sont rassemblées à la fin de l'annexe III). Les résultats sont rapportés dans le **tableau V.4**. on notera ici la reproductibilité dans les valeurs de  $\alpha n$ , ce qui atteste ici de la validité de la méthode d'extraction des paramètres en faisant l'approximation que le mécanisme de la réaction soit le même sur tous ces catalyseurs.

Echantillons	WCA3	WC3R1GL	WC3R1GV	WCWO3F2
$i_0 / mA.g^{-1}$	5,7	7,5	4,80	0,16
$i_0 / mA.cm^{-2}$	0,073	0,095	0,061	0,002
$i_0 / \mu A.cm^{-2}$ BET	0,041	0,062	0,048	0,001
$\alpha n$	0,48	0,50	0,50	0,50

**Tableau V.4 :**  
Caractéristiques des paramètres cinétiques des échantillons

## II/ RÉSULTATS OBTENUS POUR LA DEUXIÈME SÉRIE DE CATALYSEURS

Ces tests se différencient principalement de ceux de la série 1 par la masse de catalyseur qui est ici de  $0,5$  mg. Après activation électrochimique, les densités de courant obtenues sous  $N_2$  sont faibles ( $2 mA.g^{-1}$ ) et constantes, et à la différence de la série 1, on ne détecte à aucun moment une forte densité de courant même en allant jusqu'à  $+500mV/ERH$ .

Les catalyseurs WC1R1GL, WC4'R1GL, WC3'R1GL et WCWO3F4 présentent une activité électrocatalytique qui se traduit par une vague d'oxydation de l'hydrogène démarrant à  $0V/ERH$  et

atteignant respectivement un palier de courant de 320, 270, 170 et 95 mA.g<sup>-1</sup> (**tableau V.5**) pour des potentiels de l'ordre de 0,4V (**figure V.6**, page 3 de l'annexe III).

### III/ RÉSULTATS OBTENUS POUR LA TROISIÈME SÉRIE DE CATALYSEURS

Cette série se différencie des deux autres surtout par le fait que les catalyseurs sont utilisés tels quels, c'est à dire sans activation avant test catalytique, exception faite de WC4'R1GL qui est laissé une heure à 0V/ERH.

Les résultats obtenus concernant les voltammogrammes sous Ar montrent des disparités. Tous les catalyseurs carburés sous monoxyde de carbone présentent un courant d'oxydation important (de l'ordre de 47 à 141 mA/g) sans que l'on observe toutefois un fort courant de corrosion (**figure V.7**, page 4 de l'annexe III). Par opposition tous les voltammogrammes de la série JF présentent une densité de courant négative à 0V (**figure V.8**, page 4 de l'annexe III), le potentiel pour lequel  $i$  est égal à 0 variant entre 0,025 V(JF50) et 0,080 V(JF50N2), il s'ensuit un faible courant d'oxydation (de l'ordre de 11 à 25 mA/g). L'activité électrochimique (**tableau V.6**) de ces échantillons est représentée **figures V.9 et V.10** (page 5 de l'annexe III). On note tout de suite que les échantillons de type JF sont très actifs par rapport aux catalyseurs carburés sous CO. Ainsi le catalyseur JF50 donne un courant d'oxydation à 200 mV qui est environ 4 fois plus important que celui des meilleurs catalyseurs de la série WCCO (943 mA/g pour JF50 à comparer à 240 mA/g pour l'échantillon WCCO1).

### IV/ COMPARAISON DES RÉSULTATS ÉLECTROCHIMIQUES ENTRE LES DIFFÉRENTES SÉRIES - ESSAIS DE CORRÉLATIONS ENTRE L'ACTIVITÉ CATALYTIQUE ET LES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES CATALYSEURS

Dans le but de comparer les résultats électrochimiques entre les différents catalyseurs nous avons entrepris de comparer les activités électrochimiques de ces différents solides en relevant la valeur de  $i$  exprimé en mA/g de catalyseur à un potentiel donné de +200mV/ERH. Bien que d'un point de vue pratique exprimer  $i$  en mA/cm<sup>2</sup> apparaît plus judicieux, nous avons pour notre part choisi d'exprimer l'activité électrocatalytique en mA/g car elle reflète d'une certaine manière les caractéristiques de chaque catalyseur et permet de plus une comparaison relativement aisée des différentes séries de solides. Ainsi, la comparaison des solides testés dans la première série d'expériences a été rendue possible grâce au solide WC3R1GL (**figure V.11**, page 6 de l'annexe III) qui a été testé à la fois dans les séries 1 et 3. Nous avons multiplié les intensités obtenues dans la 1<sup>ère</sup> série par le facteur 184/35 (valeurs de  $i$  pour WC3R1GL dans la 3<sup>ème</sup> et 1<sup>ère</sup> série). Les valeurs de  $i$  par

Catalyseurs	Activation électrochimique	αn	i <sub>l</sub>	i <sub>0</sub>	i à 0,05 V	i à 0,2 V	i <sub>l</sub>	i <sub>0</sub>	i à 0,05 V	i à 0,2 V	i <sub>l</sub>	i <sub>0</sub>	i à 0,05 V	i à 0,2 V
			mA.g <sup>-1</sup>				mA.cm <sup>-2</sup> d'aire géométrique				μA.cm <sup>-2</sup> d'aire BET			
<b>2ème série</b>														
WC1R1GL	4 fois { 15 min à 0 mV / ERH 15 min à + 250 mV / ERH	0,503	319,2	5,52	29,5	134,3	0,160	0,003	0,015	0,067	1,999	0,034	0,184	0,839
WC3'R1GL		0,302	171,7	12,65	29	66	0,086	0,006	0,015	0,033	5,723	0,422	0,967	2,2
WC4'R1GL		0,451	269,5	4,04	10	88	0,135	0,002	0,005	0,044	2,247	0,034	0,083	0,733
WCWO3F4		0,302	96,8	5,36	15	34,1	0,048	0,003	0,008	0,017	0,745	0,041	0,115	0,262

**Tableau V.5 :**  
Résultats de la deuxième série de catalyseurs massiques

Catalyseurs	Activation électrochimique	$\alpha n$	$i_l$	$i_0$	$i$ à 0,05 V	$i$ à 0,2 V	$i_l$	$i_0$	$i$ à 0,05 V	$i$ à 0,2 V	$i_l$	$i_0$	$i$ à 0,05 V	$i$ à 0,2 V
			mA.g <sup>-1</sup>				mA.cm <sup>-2</sup> d'aire géométrique				μA.cm <sup>-2</sup> d'aire BET			
<b>3ème série</b>														
JF50N2	aucune	0,366	771	130	240	550	0,771	0,13	0,24	0,550	12,85	2,17	4,000	9,17
JF50	aucune	0,555	1100	130	370	943	1,100	0,13	0,37	0,943	5,79	0,68	1,947	4,96
JF75	aucune	0,347	586	80	110	379	0,586	0,08	0,11	0,379	19,53	2,67	3,667	12,63
JF100	aucune	0,284	1300	190	210	736	1,300	0,19	0,21	0,736	14,44	2,11	2,333	8,18
WCCO1	aucune	0,529	516	7,2	0	240	0,516	0,007	0	0,240	4,30	0,06	0	2,00
WCCO2	aucune	0,430	318	8,7	21	148	0,318	0,009	0,0021	0,148	2,27	0,06	0,150	1,06
WCCO3	aucune	0,517	269	2,5	11	85	0,269	0,002	0,011	0,085	1,68	0,01	0,069	0,53
WCCO4	aucune	0,559	297	4,6	13	105	0,297	0,005	0,013	0,105	1,98	0,03	0,087	0,70
WCPAS2	aucune	0,42	559	250	184	523	0,559	0,25	0,184	0,523	5,08	2,27	1,673	4,75
WC3R1GL	aucune	0,374	219	61	56	184	0,219	0,061	0,056	0,184	1,82	0,51	0,467	1,53
WC4'R1GL	1 h à 0 mV/ERH	0,441	339	3	6	71	0,339	0,003	0,006	0,071	2,82	0,02	0,050	0,59
WCH2O	aucune	0,331	636	263	310	537	0,636	0,263	0,310	0,537	17,19	7,11	8,38	14,51
WCGI	aucune		390	18	28	164	0,39	0,018	0,028	0,164				

Tableau V.6 :  
Résultats de la troisième série de catalyseurs massiques

gramme sont directement comparables pour les séries 2 et 3 (charge en catalyseur du même ordre de grandeur,  $i$  mesuré pour WC4'R1GL testé à la fois en 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> série (**figure V.11**, page 6 de l'annexe III) respectivement de 88 et 71 mA/g à 200 mV). Les résultats sont consignés dans le **tableau V.7**. On obtient ainsi le classement suivant :

Classe 1 :  $i$  variant de 350 à 950 mA/g

JF50 > JF100 > JF50N2 > WCPAS2  $\approx$  WCH2O > JF75.

Classe 2 :  $i$  variant de 240 à 100 mA/g

WCCO1 > WC3R1GL  $\approx$  WC3R1GV > WCGI > WCCO2 > WC1R1GL > WCA3 > WCCO4  $\approx$  WC2R05GV.

Classe 3 :  $i$  variant de 80 à 85 mA/g

WCA4  $\approx$  WCCO3  $\approx$  WC4'R1GL  $\approx$  WC2R05GL  $\approx$  PAWC1 >

Classe 4 :  $i$  variant de 75 à 60 mA/g

PAWC2 > WC4R1G1  $\approx$  PKB3  $\approx$  WC3'R1GL >

Classe 5 :  $i$  inférieur à 35 mA/g

WCWO3F4 > WCWO3F2

Les catalyseurs peuvent être en gros regroupés en 5 classes par ordre décroissant d'activité. Pour une meilleure comparaison des activités, rappelons que les principales caractéristiques de préparations et de caractérisations des catalyseurs sont consignés dans les tableaux III.1, III.2 et III.68 pages 113, 114 et 254. Pour essayer de sélectionner les facteurs influençant l'activité électrochimique des carbures nous avons tracé les courbes de variations de  $i$  par gramme à 0,2V

(i) en fonction de la taille des particules des carbures de tungstène. L'axe des abscisses représente l'effet de la dispersion (**figure V.12**, page 7 de l'annexe III)

(ii) en fonction du rapport  $(C_c/W_c)_{SPX}$  et de la variation de la différence  $\Delta E$  ( $E_{W_{4f5/2}WO_3} - E_{W_{4f7/2}W_{réduit}}$ ) obtenue par SPX. Ces deux paramètres permettent d'apprécier la stoechiométrie de surface carbone sur tungstène pour le carbure de tungstène (**figure V.13** et **V.14**, pages 8 et 9 de l'annexe III).

(iii) en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxydes (**figure V.15**, page 10 de l'annexe III).

Aucune corrélation n'est clairement observée entre les différents paramètres physico-chimiques des catalyseurs et leur activité électrochimique. A titre d'exemple, les échantillons WCPAS2 et JF50N2 présentent des valeurs de  $i$  en mA/g à 200 mV du même ordre de grandeur alors que leurs caractéristiques physico-chimiques sont très différentes. Alors que l'échantillon JF50N2 semble présenter une sous-stoechiométrie de surface associée à une proportion importante de phases oxydes, il n'en n'est pas de même pour l'échantillon WCPAS2 qui présente une stoechiométrie  $W_c/C_c$  de 1,2 et



peu de phases oxydes, ceci étant dû à la présence de carbone libre résiduel qui protège la surface vis-à-vis de l'oxydation (**tableau V.8**).

	durée/mois *	$i/mA.g^{-1}$ **	D/nm	$(C/Wc)_{SPX}$	$\Delta E$ ***	% phases oxydes
WCPAS2	1	523	36	1,2	5,7	20
JF50N2	10	550	71	0,8	6,1	47

\* : temps écoulé entre la synthèse et le test.

\*\* : densité de courant d'échange.

\*\*\* :  $\Delta E = E_{W_{4f5/2}WO_3} - E_{W_{4f7/2}W_{réduit}}$

**Tableau V.8 :**

Caractéristiques récapitulatives des échantillons WCPAS2 et JF50N2

Il semble donc que l'activité spécifique du carbure de tungstène pour l'électrooxydation de l'hydrogène soit faiblement affectée par quelque différence que ce soit au niveau de la composition de surface.

Remarquons que le catalyseur le plus actif (JF50 avec 943 mA/g à 200 mV) est celui ayant la plus grande aire spécifique totale (19 m<sup>2</sup>/g) et la plus grande capacité de chimisorption de CO (95  $\mu$ mol/g). Mais ces deux paramètres ne sont, de toute évidence pas les seuls à influencer sur l'activité des carbures, puisque les solides de la série JF qui suivent immédiatement JF50 ont des aires spécifiques totales et actives, bien plus faibles. Par contre, on peut voir que ces solides qui sont les plus actifs sont ceux qui ont été nettoyés dans les conditions les plus douces (2h sous 10 L/h de H<sub>2</sub> à 800°C), donc les moins susceptibles d'avoir été décarbureés de façon importante. De même, le solide WCPAS2 a été peu décarbureé. Au contraire, les solides WC2R05GL, WC2R05GV et WC4R1GL qui ont été traités sous fort débit de H<sub>2</sub> (16 et 24 L/h) donc les plus décarbureés sont parmi les moins actifs. La stoechiométrie du rapport (C/W) semble donc être un paramètre important. Notons qu'il est difficile de se baser sur le rapport C/W global déduit de l'analyse chimique, puisque JF100 et JF50N2 ont une bonne activité malgré des rapports globaux C/W de 0,65 et 0,61. Il faudra en effet distinguer la sous - stoechiométrie globale qui découle d'une décarburation ultérieure à la préparation (traitement sous H<sub>2</sub> qui conduit à un mélange carbure + tungstène métal comme pour WC2R05GL, WC2R05GV et WC4R1GL) de celle qui résulte d'une carburation incomplète comme tous les solides de la série JF qui ont été carbureés seulement 2 heures et sont constitués de mélanges WC et W<sub>2</sub>C. Dans le second cas, la surface est vraisemblablement surtout composée de WC avec une stoechiométrie qui décroît progressivement jusqu'à W<sub>2</sub>C au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la surface des grains. Au contraire, dans le

premier cas, puisque la décarburation commence par la surface, il est possible que celle-ci soit constituée de carbure de tungstène ou même en partie de tungstène métal.

Il est surprenant que l'épaisseur de la couche d'oxyde formée lors de la passivation ne semble pas avoir une influence prépondérante. L'explication à cette observation serait peut-être dans le fait que l'activation électrochimique appliquée dans les première et deuxième séries d'expériences n'est pas suffisante pour réduire complètement cette couche d'oxyde. On peut voir un argument à cette explication dans le fait que l'activation ne semble qu'avoir un effet limité sur les performances électrocatalytiques (résultats analogues pour les deuxième et troisième (sans activation) séries). Dans ce cas, quelles que soient l'épaisseur de la couche d'oxyde de départ et la mise en oeuvre du test électrocatalytique, la surface du solide testée est constituée essentiellement d'oxydes de tungstène. Malgré l'existence de cette couche d'oxydes, les carbures massiques présentent une certaine activité. Il est donc possible que l'hydrogène puisse diffuser à travers les couches d'oxydes qui ne sont probablement pas compactes pour venir s'adsorber sur la surface active du carbure. Cette diffusion de l'hydrogène est parfaitement plausible puisque nous avons montré dans la première partie de ce travail que l'oxydation des carbures de tungstène se poursuit lors de leur stockage à l'air, ce qui est l'indice d'une diffusion de l'oxygène à travers les couches d'oxydes qui ne jouent pas un rôle protecteur. Si l'oxygène peut diffuser, les molécules d'hydrogène bien plus petites pourront donc également diffuser. Cependant, cette diffusion n'est probablement pas rapide et pourrait au contraire limiter le processus électrochimique. Il est donc possible que les différences dans les caractéristiques des carbures testés soient en partie gommées par l'étape de passivation qui introduit des oxydes de tungstène en surface. Cette couche d'oxydes de tungstène constitue donc une barrière pour l'accès de l'hydrogène à la phase active où il pourra s'adsorber et s'oxyder. Il serait donc souhaitable de parvenir à l'éliminer avant les tests électrocatalytiques, et de préférence "in situ" ou d'éviter sa formation.

Afin de valider les valeurs de  $i_0$  obtenus par la loi de Tafel, nous avons calculé la valeur de  $i_0$  à partir de l'estimation de la pente à l'origine qui s'exprime pour une réaction bilan impliquant  $n$  électrons :

$$\left( \frac{di}{d\eta} \right)_{\eta \rightarrow 0} = i_0 \frac{nf}{v}$$

En prenant un rapport  $n/v$  égal à 1, nous avons confronté les résultats obtenus par les deux méthodes de calcul. Nous obtenons les résultats rassemblés dans le **tableau V.9**. Les résultats obtenus par les deux méthodes montrent un bon accord dans le calcul des  $i_0$  pour ces catalyseurs.

Echantillon	$i_0^*/\text{mA.g}^{-1}$	$i_0^{**}/\text{mA.g}^{-1}$
JF50	240	260
JF50N2	150	130
JF75	80	80
JF100	140	190
WCWO3F4	6,4	5,4
WC4'R1GL	5,3	4,0
WC1R1GL	27	29

\*: obtenu à partir de la pente à l'origine \*\*: obtenu à partir de la loi de Tafel

**Tableau V.9 :**  
Confrontation des valeurs obtenues par les deux méthodes

## VI/ CARACTÉRISATION DE SURFACE D'UN CATALYSEUR APRÈS BALAYAGE SOUS Ar ET APRÈS TEST ÉLECTROCATALYTIQUE

Dans le but d'obtenir des informations concernant la phase active du catalyseur, nous avons entrepris de caractériser les états de surface par SPX de l'échantillon WCPAS2 après les deux étapes suivantes :

i : balayage sous argon puis passivation

ii : test catalytique puis passivation

et de les comparer à l'état de surface du carbure après synthèse.

Les voltammogrammes ont été enregistrés en boîte à gants sur une électrode chargée à 50 mg. La passivation est réalisée *in situ* en utilisant un flux de 2% de O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.

La **figure V.16** (page 11 de l'annexe III) représente le voltammogramme sous Ar de WCPAS2. L'enregistrement du courant d'oxydation de l'hydrogène montrant deux balayages successifs anodiques est représenté **figure V.17** (page 11 de l'annexe III). On remarque une augmentation de l'activité électrochimique lors du deuxième balayage.

L'échantillon de départ est le composé WCPAS2 carburé sous le mélange 20% CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> à 800°C pendant 10 heures et débarrassé de la majorité de son carbone libre.

L'évolution des spectres du photopic W4f est représentée **figure V.18** (page 12 de l'annexe III) et les caractéristiques de surface sont données **tableau V.10**. Il apparaît tout de suite que l'enveloppe globale de ces spectres est très peu modifiée. Initialement la fraction de phase oxyde est relativement faible ( $(W_{ox}/W_T)_{SPX} = 0,2$ ) à corrélérer avec la présence de carbone libre en surface.

Echantillon	(Ct/Wt) <sub>SPX</sub>	(Ot/Wt) <sub>SPX</sub>	(Cc/Wc) <sub>SPX</sub>	(Wox/Wt) <sub>SPX</sub>	(Cl/Cc) <sub>SPX</sub>
WCPAS2	3,0	0,71	1,1	0,20	1,52
WCPAS2bp*	4,4	1,84	1,1	0,19	1,64
WCpas2btp**	4,6	1,55	1,07	0,17	1,83

\* :bp : balayage sous Ar; passivation. \*\* : btp : balayage sous Ar ; test ; passivation.

Tableau V.10 :  
Données SPX

Après i ou ii, le doublet  $W 4f_{7/2-5/2}$  caractéristique de la phase carbure apparaît mieux résolu bien que la fraction de phase oxydes du tungstène reste sensiblement identique. L'énergie de liaison du pic de photoélectrons de  $W4f_{7/2}$ , relevée à 32,3 eV, ne varie pas, de même que la stoechiométrie de la phase carbure estimée à 1 ( $\pm 0,1$ ). La combinaison de ces deux faits expérimentaux nous laisse penser qu'il n'y a pas de tungstène métallique en surface. Un point important à souligner est la disparition de la phase  $W^{4+}$  après balayage sous Ar.

## VI/ PROTECTION PAR DE L'EAU

Une des limitations d'un point de vue fondamental réside dans le fait qu'aucune valeur sur les propriétés de surface d'un WC propre n'a été obtenue. Tous les échantillons sont en contact avec l'oxygène que ce soit lors de la passivation ou lors de la remise à l'air proprement dite.

Quelle démarche doit-on suivre pour obtenir une surface de WC aussi propre que possible ? Sachant que le test catalytique s'accomplit en milieu aqueux, l'ajout d'eau désaérée après carburation et nettoyage d'un échantillon de WC nous a semblé judicieux en évitant tout contact avec l'oxygène et donc la formation des oxydes de surface. A partir d'une telle démarche, il est possible d'obtenir deux types d'information selon que l'on effectue la manufacture de l'électrode sous atmosphère inerte ou à l'air ambiant.

La première procédure nous permettra d'obtenir des informations en terme d'activité sur une surface propre, soit exempte de carbone libre et d'oxygène (échantillon WCGI : échantillon préparé sous gaz inerte). L'autre alternative permettra d'apprécier le rôle protecteur de l'eau vis-à-vis de la surface du carbure de tungstène envers l'oxygène de l'air (échantillon WCH<sub>2</sub>O).

Un protocole de synthèse commun à ces deux expériences a été réalisé. Ainsi un catalyseur type PKB3 a été préparé. De retour à température ambiante après nettoyage sous hydrogène pendant 5 heures à 800°C, le réacteur en forme de U est isolé puis transféré en sac à gants. Après ajout d'eau dégazée, plusieurs ampoules de verre contenant 2 à 3 mL de suspension de carbure de tungstène dans l'eau sont scellées sous atmosphère inerte. Pour la procédure 1, la manufacture de l'électrode s'effectue

en boîte à gants alors qu'elle s'effectue à l'air ambiant pour la deuxième selon le mode opératoire de la troisième série.

Concernant les caractérisations de surface par SPX, on transfère la suspension dans un tube de Schlenk en s'étant affranchi de l'eau en excès. L'échantillon est séché sous rampe à vide primaire jusqu'à l'obtention d'une poudre. Le tube de Schlenk est ensuite transféré dans la boîte à gants reliée au spectrophotomètre SPX où la préparation de l'échantillon est effectuée. L'échantillon protégé à l'eau a quant à lui été examiné par SPX en ayant été stocké dans un pilulier 17 mois après préparation.

Le voltammogramme réalisé en boîte à gants sur l'échantillon WCGI est représenté **figure V.19** (page 13 de l'annexe III). Le courant n'atteint pas un palier. L'activité de l'échantillon de 164 mA/g à 200 mV est nettement plus élevée que celle pour PKB3 qui est de 63 mA/g (**tableau V.7**).

Les spectres correspondant aux niveaux C1s, W4f et O1s de l'échantillon sont représentés sur la **figure V.20** (page 14 de l'annexe III).

Le signal C1s est constitué d'au moins quatre contributions. Le pic majoritaire CIV à 283,3 eV caractérise le carbone carbure. La composante CIII est le carbone libre pris comme référence à 285 eV pour le calcul des énergies de liaison. Les deux autres composantes (286,4 eV et 288,7 eV) sont des carbones liés à l'oxygène.

Le signal O1s apparaît sous forme d'un pic majoritaire flanqué de deux épaulements vers les énergies de liaison plus importantes. La composante OIII à 531,1 eV correspond à l'oxygène lié au tungstène. OII et OI (532,9 et 535 eV) sont respectivement compatibles avec de l'eau adsorbée sur le solide ou encore à de l'oxygène lié au carbone [2], [3].

Le spectre W4f du tungstène apparaît quant à lui sous forme d'un doublet bien résolu caractéristique du carbure de tungstène ( $W4f_{7/2}$  à 32,2 eV). La fraction oxydée du tungstène est faible et représente environ 20% du signal total. Elle semble composée d'au moins deux phases ( $W^{6+}$  et  $W^{4+}$ ). Ceci est confirmé par la valeur du rapport OIII/ $W_{ox}$  qui est de 2,7. Le rapport CIV/ $W_c$  de 1 conduit à une composition surfacique WC. Il est à noter que malgré une forte diminution de la proportion de phases oxydes, celle-ci passant de 30 % pour l'échantillon PKB3 à 20% pour WCGI, il n'en est pas moins vrai qu'une fraction non négligeable subsiste. Différents facteurs peuvent expliquer cette proportion d'oxydes résiduels de surface. Ainsi, il est possible que l'échantillon ait été oxydé lors de la préparation de l'échantillon du carbure de tungstène par spectroscopie SPX dans la boîte à gants ou lors de l'enregistrement des spectres SPX dans le spectrophotomètre (pression résiduelle en  $O_2$  de l'ordre de  $10^{-9}$  bar).

*L'approche d'une protection dans l'eau dégazée s'avère être très intéressante du fait que les tests électrocatalytiques s'effectuent en solution aqueuse. On pourrait dans ces conditions se rapprocher le plus facilement d'un état de surface WC. Au vu des résultats SPX, la passivation par l'eau dégazée conduit à un état de surface totalement différent de ceux obtenus précédemment après passivation avec 2%O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. La phase carbure est importante (80%) et le signal carbone carbure est prépondérant. On a donc ici un échantillon propre. Le test électrocatalytique montre qu'un carbure de tungstène relativement propre est plus actif qu'un échantillon passivé par voie classique.*

Les résultats de l'échantillon WCH2O sont présentés ci-dessous. Comme le montre la **figure V.21** (page 15 de l'annexe III), le catalyseur WCH2O est lui aussi beaucoup plus actif ( $i = 537$  mA/g à 200mV/ERH) que l'échantillon PKB3. Les différentes caractéristiques SPX présentées **figure V.22** (page 16 de l'annexe III) et **tableau V11** montrent une proportion d'oxydes relativement importantes ( $\approx 40$  %) qui semblerait traduire que le solide soit fortement oxydé. Néanmoins ces résultats doivent être tempérés car le temps écoulé entre le test catalytique et la prise de spectres SPX est de 17 mois. Il est concevable de penser que l'échantillon était beaucoup moins oxydé lors du test électrocatalytique. L'aire BET de WCH2O est très faible (4m<sup>2</sup>/g). Il semble inconcevable que le fait d'ajouter de l'eau à température ambiante entraîne un phénomène de frittage du catalyseur. Par contre on peut penser que la faible quantité d'azote physisorbée puisse trouver une explication dans le fait qu'une certaine partie de l'eau soit restée dans les pores.

Echantillon	(Ct/Wt) <sub>SPX</sub>	(Ot/Wt) <sub>SPX</sub>	(Cc/Wc) <sub>SPX</sub>	(Wox/Wt) <sub>SPX</sub>
WCH2O	1,1	1,5	1,1	0,37

**Tableau V11 :**  
Caractéristiques SPX de WCH2O

A nouveau l'activité est améliorée par rapport aux échantillons passivés classiquement. Ceci est probablement dû au rôle protecteur joué par l'eau qui reste dans les pores du solide.

## VII/ ESSAIS DE DISSOLUTION DES COUCHES D'OXYDES DE PASSIVATION PAR L'AMMONIAQUE

Comme mentionné précédemment, le catalyseur revoit l'air. La couche d'oxydes résultant de l'incorporation d'oxygène dans les premières couches du solide, caractérisée principalement par du W<sup>+6</sup> attribué à du WO<sub>3</sub>, pose problème. Peut-on éliminer celle-ci ? Si, en catalyse, on peut s'en affranchir par un traitement sous hydrogène à 400°C avant test catalytique réalisé *in situ*, il n'en est pas de même en électrocatalyse. Les essais d'activation électrochimique ont montré que ceux-ci étaient

sans effet, une couche si importante d'oxydes ne peut être réduite complètement. L'activation électrochimique donnant des résultats infructueux, on a pensé à diminuer la couche de  $WO_3$  par une base. Des travaux antérieurs réalisés par l'équipe de Kawamura et coll. [4] ont montré qu'il était possible d'activer un carbure mixte de tungstène et de molybdène ( $Mo/(W+Mo) = 0,1$ ) vis-à-vis de l'oxydation anodique du méthanol par chauffage du matériau dans la soude à  $100^\circ C$ .

Nous avons donc repris ce type d'expérience non pas avec de la soude mais avec de l'ammoniaque sur des catalyseurs débarrassés de leur carbone libre et passivés : WC4R1GL, WC2R0,5GL et WCPAS.

*Toutes les expériences ont été menées à l'abri de l'air afin de discriminer l'effet d'un traitement à l'ammoniaque sur l'état de surface du catalyseur en relation avec son activité catalytique de l'effet d'une exposition consécutive à l'oxygène.*

L'expérience menée sur WC4R1GL consiste en une étude préliminaire quant à la faisabilité du retrait de couches oxydes sur le catalyseur. Celle réalisée sur WCPAS renseigne quant à la cinétique de dissolution des oxydes et la quantification des espèces dissoutes. L'effet du traitement de l'ammoniaque sur l'activité électrochimique est examiné à partir de l'échantillon WC2R0,5GL.

### **VII.1/ Action de l'ammoniaque sur l'échantillon WC4R1GL**

L'échantillon WC4R1GL ( $WC_{0,44}O_{0,49}$ ) ( $m=200mg$ ) placé dans l'ammoniaque concentré est porté à ébullition pendant deux heures sous agitation constante. De retour à température ambiante, le solide est filtré sous atmosphère inerte puis séché sous rampe à vide primaire.

La **figure V.23** (page 17 de l'annexe III) représentent les caractéristiques SPX de WC4R1GL et WC4R1GLAC (activé chimiquement).

L'enveloppe du signal W4f de WC4R1GLAC est constituée de trois composantes : la phase carbure et les phases oxydes  $W^{4+}$  et  $W^{6+}$ . La contribution de ces phases oxydes  $W_{ox}$  au signal total est estimée à environ 21% dont 9% de  $W^{4+}$  et 12% de  $W^{6+}$  (**tableau V.12**).

Le spectre du carbone peut être décomposé en quatre composantes (**tableau V.13**) que l'on retrouve habituellement. Par ordre d'énergies de liaison croissante apparaît tout d'abord le pic majoritaire à 283,3 eV. Le carbone de type graphitique est référencé à 285 eV. Les troisième et quatrième composantes pointées à 286,5 et 288,5 eV attestent de carbones chargés positivement. La quantification du rapport Cc/Wc est légèrement plus faible que celle obtenue pour le composé parent.

Echantillon	WC2R0,5G L	WC2R0,5G LAC	WC4R1GL	WC4R1GL AC	WCPAS	WCPAS AC
CT/WT	1,5	2,5	1,7	1,3	1,5	2,8
OT/WT	1,5	2,0	1,5	1,6	1,3	1,1
Cc/Wc	1,0	1,1	1,0	0,8	1,2	1,3
OI/Wox	3,2	2,8	3,3	3,1	3,4	2,7
%Wc	60	77	63	79	66	77
%W <sup>+6</sup>	32	10	30	12	28	15
%W <sup>+4</sup>	8	13	7	9	6	8

Tableau V.12:

Caractéristiques de surface des différents catalyseurs avant et après activation chimique (AC).

Composantes	Ec (eV)	EI (eV)	Γ(eV)	%
CI	1197,1	283,3	1,7	44
CII	1195,4	285	1,7	34
CIII	1193,9	286,5	1,7	14
CIV	1191,9	288,5	1,7	8

Tableau V.13 :

Différentes composantes de l'enveloppe C1s de l'échantillon WC4R1GLAC

Le signal O1s apparaît sous la forme d'un pic large (largeur à mi-hauteur 3,5 eV) et dissymétrique. Le pic majoritaire O1s à 531,4 eV (tableau V.14) représente la contribution de l'oxygène sous forme oxyde de tungstène comme le confirme la valeur du rapport  $OI/W_{ox}$  de 3,4. Au vu de la valeur de l'énergie de liaison de la composante OII déterminée à 533 eV, on peut penser que des molécules d'eau ou/et des groupements OH<sup>-</sup> viennent s'adsorber à la surface du matériau. Cette composante est relativement importante et s'explique probablement par un séchage insuffisant du matériau. Les composantes OIII et OIV quant à elles situées à de plus fortes énergies de liaison peuvent être attribués à des groupements C-O-C rencontrés dans des groupements type polyméthacrylate de méthyle. Il est à signaler que ces deux dernières composantes n'apparaissent pas lors de la synthèse des carbures de tungstène et résultent donc du traitement à l'ammoniaque.

Il est à noter que les énergies cinétiques de tous les photopics se déplacent de 2.9 eV par rapport aux valeurs habituellement rencontrées et peuvent s'interpréter par des propriétés différentes de conduction du matériau dues peut-être à l'influence de traces d'humidité.



Composantes	El (eV)	$\Gamma$ (eV)	%
OI	531,4	2	45
OII	533	2	36
OIII	534,7	2	13
OIV	537,1	2	6

**Tableau V.14 :**  
Différentes composantes de l'enveloppe O1s de l'échantillon WC4R1GLAC

Par comparaison avec le spectre de l'échantillon parent, on montre clairement que la proportion de la couche oxydée (environ 37% pour WC4R1GL,  $W^{4+}$  : 7% et  $W^{6+}$  : 30%) a fortement diminuée (**tableau V.12**). La diminution du rapport OI/Wox alliée à une augmentation de la phase  $W^{4+}$  au profit de la phase  $W^{6+}$  après traitement à l'ammoniaque montre que l'on retire principalement du  $W^{6+}$  certainement sous forme de tungstate d'ammonium.

*Les données SPX montrent qu'un traitement à chaud avec de l'ammoniaque concentré résulte en*

*i : une diminution de la fraction de la phases oxydée du tungstène(+VI).*

*ii : de l'introduction de nouvelles composantes oxygénées*

## VII.2/ Conditions de la dissolution

Les conditions de dissolution de la couche d'oxyde restaient à préciser :

- La cinétique de la réaction est-elle rapide ?
- Pouvions-nous espérer diminuer davantage la proportion en phase oxyde en laissant le mélange carbure de tungstène + ammoniaque à ébullition pendant plus de deux heures ?

Une deuxième expérience a été réalisée avec l'échantillon massique WCPAS ( $WC_{0,87}O_{0,26}$ )(m=0,280mg) dans un volume de 100 mL d'ammoniaque à 25% dans des conditions expérimentales identiques aux précédents essais, la différence résidant dans le fait que l'ébullition est maintenue pendant plusieurs heures. Toutes les vingt minutes, l'agitation est momentanément suspendue afin que la solution puisse décanter. Un prélèvement de 2 mL de la solution surnageante est alors effectué. La première prise d'essai a lieu dès que la température d'ébullition est atteinte. Un dosage du tungstène dissout est effectué sur chacun des prélèvements par spectroscopie d'émission Plasma à Couplage inductif (ICP).

On se réfère à un standard constitué d'une solution de tungstate de sodium  $NaWO_4$  à 0,1 g/L. Les résultats relatifs à chacun des prélèvements sont reportés dans le **tableau V.15**. Le calcul des

concentrations après correction due aux changements de volume nous permet d'établir la courbe représentant la quantité de tungstène dissout en fonction du temps (figure V.24).

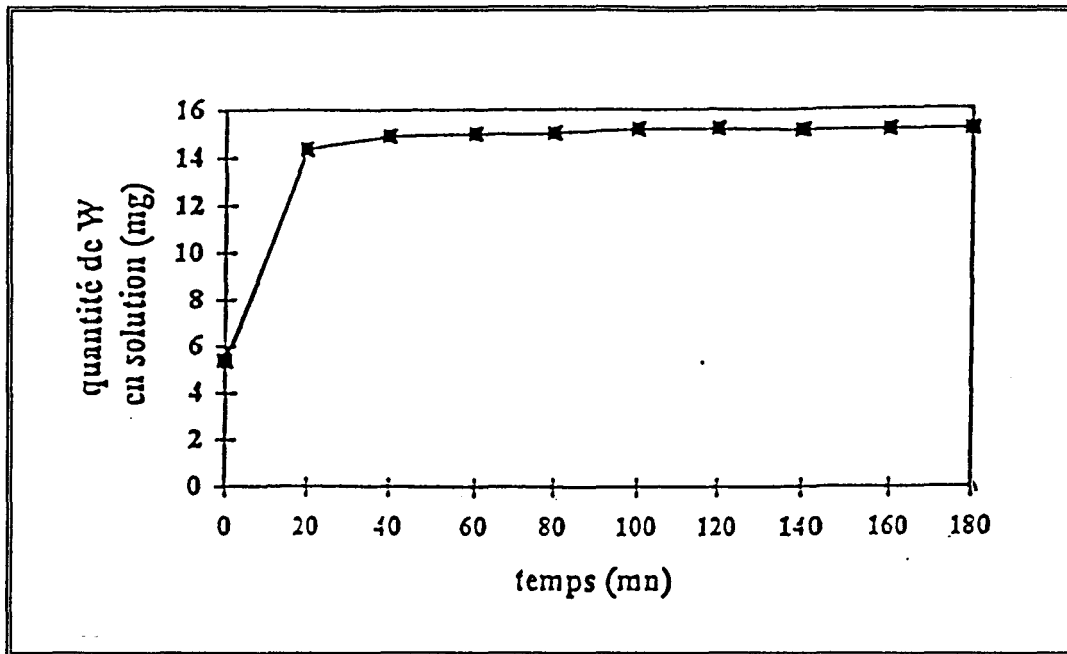


Figure V.24 :

Suivi de la quantité de tungstène (cumulée) passé en solution exprimée en mg en fonction du temps par action de l'ammoniaque à reflux sur l'échantillon WCPAS

Prélèvement	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Temps /min	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180
Quantité de W/mg	5,4	14,7	15,3	15,4	15,5	15,5	15,5	15,5	15,5	15,5

Tableau V.15 :

Quantité cumulée de W dissout en fonction du temps pour l'échantillon WCPAS.

Une durée d'ébullition de 60 minutes semble être suffisante. En effet, le fait de prolonger au-delà l'ébullition ne semble pas augmenter la concentration en tungstène dans la solution. La perte totale en tungstène est évaluée à 15,5 mg. Si l'on considère la masse de carbure utilisée (280 mg) et le pourcentage initial en tungstène donné par analyse élémentaire (92,5%), on peut estimer qu'environ 6% du tungstène est passé en solution. WCPAS contenant 2,08% d'oxygène (A.E.), si l'on suppose que la couche d'oxyde superficielle est sous forme  $WO_3$ , on en aurait éliminé environ 70%. Si l'on considère maintenant les résultats SPX qui donnent des pourcentages atomiques de  $WO_3$  et de  $WO_2$  respectivement de 83 et 17% et qu'à nouveau le  $W^{+6}$  passe en solution on en déduit que 79% de  $WO_3$  passe en solution.

Après séchage sous vide primaire, le solide est remis à l'air contrairement aux précédents puis caractérisé par SPX. Malgré le contact de l'échantillon avec l'air ambiant, la couche d'oxyde a

diminué par rapport à celle du composé parent (23% à comparer avec 34% pour le composé parent, voir **tableau V.12**) ce qui montre l'efficacité de la protection à l'ammoniaque de la surface du solide vis-à-vis de l'oxydation et montre donc ce faisant le rôle protecteur de l'ammoniaque. A nouveau le spectre O1s ( $\Gamma = 2,9$  eV) présente une composante à 533 eV (34 %) et une autre à 534,8 eV (11%). Le rapport Cc/Wc quant à lui reste pratiquement inchangé.

L'évolution des photopics de W 4f, C1s et O1s pour les échantillons WC4R1GL et WCPAS avant et après traitement à l'ammoniaque présente beaucoup de similitudes.

Ainsi le pourcentage de phase carbure passe d'environ de 65 à 80% pour les deux échantillons. La proportion de phases oxydes ( $W^{+4}$  et  $W^{+6}$ ) retenue est donc de l'ordre de 20%, la distribution de celles-ci variant après traitement au profit de la composante  $W^{+4}$  il s'ensuit que c'est le  $W^{+6}$  qui passe majoritairement en solution.

L'enveloppe du signal O1s est modifiée après traitement. On a un élargissement du photopic à mi-hauteur qui traduit principalement la présence d'une phase oxygénée aux alentours de 533 eV compatible avec de l'eau, voire de groupements OH<sup>-</sup> adsorbés à la surface du catalyseur, la proportion de cette phase plus importante dans le cas de WC4R1GL témoignant d'une qualité de séchage moindre que celle de WCPAS2. On note de plus pour les deux catalyseurs la présence d'une phase vers 534,7 eV attribuable à un oxygène chargé positivement.

Au niveau du signal C1s, il est difficile de juger du changement dans la distribution des différentes composantes du fait de la pollution apportée par les huiles des pompes du spectrophotomètre. Par ailleurs il semble que le rapport Cc/Wc soit peu affecté par le traitement à l'ammoniaque, ceci restant à confirmer.

Que la proportion de surface carbure soit pratiquement identique pour les deux échantillons examinés par SPX après traitement à l'ammoniaque en partant d'états de surface de phases oxydes de tungstène peu différents ne permet pas d'affirmer que la proportion de phases oxydes soit plus faible pour le catalyseur manipulé sous atmosphère inerte mais montre que d'un point de vue pratique que l'on atteint un optimum de composition de phases carbures de 80% que l'on travaille sous atmosphère inerte ou pas.

*Au bout d'une heure d'un traitement à ébullition de l'ammoniaque concentré, la majorité de la phase oxyde est dissoute.*

### **VII.3/ Effet du traitement à l'ammoniaque sur l'activité électrochimique**

Le traitement à l'ammoniaque a été mené sur l'échantillon WC2R0,5GL ( $WC_{0,59}O_{0,45}$ ) en suivant un protocole expérimental similaire à celui de l'échantillon WC4R1GL. L'échantillon séché

sous vide primaire est ensuite conditionné sous atmosphère inerte en ampoule scellée en vue du test électrocatalytique.

Les données SPX (**tableau V.12**) confirment les conclusions données précédemment. On a notamment une diminution de la proportion d'oxydes, sa contribution au signal du tungstène passant de 40% à 23%. Il faut néanmoins prendre en compte le fait que la surface spécifique du catalyseur diminue ( $S_{\text{BET}} = 3 \text{ m}^2/\text{g}$ ). On peut néanmoins penser que comme pour la protection avec l'eau, de l'ammoniaque reste piégée dans les pores du catalyseur et ce faisant diminue la surface interne du catalyseur. Le test catalytique obtenu suivant le protocole de la série 3 est présentée **figure V.25**, page 18 de l'annexe III.

Si l'on compare les résultats entre les échantillons WC2R0,5GL et WC2R0,5GLAC, on obtient un courant de 84 mA/g pour l'échantillon WC2R0,5GL et de 270 mA/g pour WC2R0,5GLAC, soit une activité trois fois plus importante.

On en conclue qu'un traitement dans l'ammoniaque permet de retirer la majorité de la couche d'oxydes et conduit à une meilleure activité électrochimique.

## VIII/ DISCUSSION

### VIII.1/ Activation électrocatalytique

Tous les échantillons après nettoyage et passivation présentent, en SPX, deux composantes bien distinctes  $W^0$  et  $W^{+6}$  ainsi qu'une faible composante de  $W^{+4}$  attribuable soit à du  $WO_2$  soit à un oxycarbure  $WC_xO_y$ . Cette dernière composante varie entre 5 et 11 pour cents de la phase oxyde. En faisant l'hypothèse que l'on attribue au  $W^{+6}$  et au  $W^{+4}$  les formules  $WO_3$  et  $WO_2$ , ce qui paraît tout à fait justifiable au vu des rapports atomiques  $(O_{\text{ox}}/W_{\text{ox}})_{\text{SPX}}$ , nous avons montré en utilisant un modèle de simple couche que l'épaisseur de celle-ci est relativement importante et varie en terme de monocouches de  $WO_3$  entre 2 et 9. Un nettoyage trop poussé sous  $H_2$  après carburation conduit à un excès de tungstène de surface qui réagit fortement avec l'oxygène.

Ayant à l'esprit une vision très simpliste que la surface des échantillons présente des sites de carbures et d'oxydes de tungstène, quel peut être l'effet d'un traitement électrochimique suivant la séquence élémentaire ci-dessous réitérée 4 fois ?

porter l'électrode de travail à un potentiel de 0V (par rapport à l'ERH) pendant 15 min puis à un potentiel de 0,25V à nouveau 15 min.

Des procédures de ce type sont décrites dans la littérature et permettent d'augmenter l'activité électrocatalytique des carbures de tungstène. A titre d'exemple, Sokolsky et coll. préconisent de porter l'électrode de carbure de tungstène lisse à +0,3 puis à -0,3V en restant 1 min à chaque potentiel, cette opération étant à réitérer 4 fois [5]. La valeur du potentiel anodique est choisie de façon à ce que le carbure de tungstène ne s'oxyde pas irréversiblement soit à une valeur inférieure à 0,35V donnée par les auteurs. Ross et Stonehart rapportent que la stabilité des électrodes de WC est accrue par prétraitement anodique-cathodique en allant de -0,2V à +0,2V [6]. Dans une publication postérieure ils montrent que la performance de quelques électrodes de carbures de tungstène est améliorée après plusieurs cycles pour lesquels le potentiel varie entre 0 et 0,35V [7].

Il a été montré que dans le cas d'oxydes de tungstène formés anodiquement en milieu  $H_2SO_4$  1M, ceux-ci ne sont pas électroréductibles suivant un processus simple. Pour les deux orientations (110) et (100) [8,9], il est nécessaire de polariser les électrodes jusqu'au potentiel où débute la production d'hydrogène pour débarrasser totalement leur surface des oxydes précédemment formés.

Par ailleurs, Di Paola et coll. [10] montrent par voltammétrie cyclique que la réduction de films de  $WO_3$  et de  $WO_3.H_2O$  conduit à deux pics de réduction à environ +0,2 et -0,2V/ERH dans le cas de  $WO_3$  et de +0,38 et +0,05V dans le cas de  $WO_3.H_2O$ . Le premier est attribuable à un bronze de tungstène, le deuxième au départ d'hydrogène.

Fort de ces résultats il est sûr que nous formons des bronzes de tungstène  $H_xWO_3$  en surface par réduction de  $WO_3$  sur nos catalyseurs, par ailleurs nous ne pouvons pas exclure aussi la formation d'une certaine proportion de W métallique. Il est possible de penser que les bronzes de tungstène formés puissent participer indirectement à la réaction électrocatalytique par phénomène de reverse-spillover sur les sites actifs comme montré par Boudart sur les réactions d'adsorption de l'hydrogène en phase gaz sur carbure de tungstène [11]. Bien que de telles procédures conduisent généralement à de bons résultats dans la littérature, celle adoptée dans les deux premières séries ne donnant pas d'effet probant quant à l'augmentation de l'électroactivité sur nos catalyseurs, elle a donc ce fait été abandonnée pour l'étude des échantillons massifs de la 3<sup>ème</sup> série.

### VIII.2/Résistance à la corrosion

Les catalyseurs étudiés se comportent de façon différente vis-à-vis de la corrosion. Un fort courant de corrosion apparaît pour la majorité des échantillons de la 1<sup>ère</sup> série dans une gamme de potentiels allant de +0,25 à +0,35V. Nous avons clairement établi que celui-ci débute à des potentiels d'autant plus faibles que le post-traitement sous hydrogène a été poussé. Ces observations sont à

reliées aux études de la littérature ayant trait à la recherche d'une relation entre la stoechiométrie du carbure, voire sa composition en fonction de sa stabilité vis-à-vis de la corrosion.

Il a été montré dans la littérature qu'un carbure présentant une stoechiométrie  $WC_{0,9}$  s'oxyde plus facilement que WC [12]. Les échantillons de carbures de tungstène de Ross et Stonehart se comportent eux aussi différemment vis-à-vis de la corrosion mais pour des valeurs de potentiels supérieures à 0,35V. Selon eux les catalyseurs les plus résistants à la corrosion seraient des catalyseurs présentant de l'oxygène dans les sites vacants de carbone carbure, l'incorporation d'oxygène sous forme covalente rendant simultanément le tungstène et le carbone plus résistants vis-à-vis de l'oxydation. N'ayant pu mettre en évidence un oxycarbure de tungstène que ce soit par SPX ou par DRX il nous est difficile de discuter leur hypothèse. A notre avis, les catalyseurs sont d'autant plus facilement corrodables qu'il existe un excès de tungstène en surface.

Par ailleurs, si l'on considère les échantillons WCA3 et WCA4 qui présentent des caractéristiques SPX similaires, WCA3 ne présente pas de courant de corrosion alors que WCA4 commence à se corroder à +0,3V. De plus, ce courant de corrosion n'apparaît plus pour les 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> séries. Il est donc possible aussi que la préparation de l'électrode puisse jouer un rôle dans le processus de corrosion et plus précisément la charge du catalyseur, celle-ci étant 10 à 20 fois plus faible pour les échantillons des 3<sup>ème</sup> et 2<sup>ème</sup> séries. Il est probable qu'une augmentation de la charge induise des variations dans la taille des particules, de plus grandes particules se corrodant plus facilement.

### VIII.3/ Activité électrochimique

La comparaison des différents catalyseurs en terme d'activité électrochimique est rendue particulièrement difficile du fait de la non observation de l'hydrogène adsorbé par voltammétrie cyclique comme pour le platine et que ces catalyseurs évoluent dans le temps. Il ressort néanmoins de cette étude que les catalyseurs nettoyés sont plus actifs que le catalyseur de référence WCWO3F2 non débarrassé de son carbone libre en surface. Il est clair que le dépôt de carbone résultant de la carburation génère une surface inactive pour l'oxydation de l'hydrogène.

La comparaison des catalyseurs exempts de carbone libre est plus difficile. Si l'on compare les valeurs du courant  $i$  par gramme de poudre à  $E$  égal 0,2V/ERH, il apparaît clairement que les échantillons faiblement nettoyés sous hydrogène lors du post-traitement sont très actifs. Ainsi ceux-ci présentent des courants qui varient de 350 à 950 mA/g. Il existe donc une relation évidente entre l'état de surface du carbure résultant de la nature du traitement sous hydrogène subi après carburation. Pour certains catalyseurs carburés de façon analogue, nous avons montré qu'il existe une corrélation entre l'état de surface du catalyseur vu par SPX et les paramètres tels le rapport atomique entre le Cc et la

phase réduite du tungstène englobant la phase carbure de tungstène de stoechiométrie  $WC_x$  où  $x$  est a priori compris entre 0 et 1 et la différence en énergie entre les niveaux  $W4f_{7/2} WO_3$  et  $W4f_{3/2} WC_x$ . Nous avons montré que le rapport  $Cc/W_{réduit}$  diminue alors que parallèlement le  $\Delta(E W4f_{7/2} WO_3 - W4f_{3/2} WC_x)$  augmente lorsque le traitement sous hydrogène est d'autant plus drastique (fort débit de  $H_2$ , relativement basse température de décarburation (700-750°C)). Il est difficile malheureusement de déterminer ces paramètres avec une grande précision du fait qu'il existe une imprécision relativement importante dans l'estimation absolue d'un rapport atomique de surface. Si ces déterminations semblent être significatives lorsque l'on travaille en relatif dans le cas des catalyseurs de la première série du fait d'une carburation similaire, il n'en est pas de même pour les autres catalyseurs dont certains sont constitués de mélange de WC et  $W_2C$  par exemple. Ainsi, dans le cas des catalyseurs de la série JF, on suppose que les premières couches de surface sont surtout vraisemblablement composées de WC avec une stoechiométrie qui décroît progressivement jusqu'à  $W_2C$  au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la surface des grains du fait que la carburation est incomplète. Le rapport  $Cc/W_{réduit}$  jouant sur une dizaine de monocouches, il est possible d'avoir un rapport relativement faible bien que la première couche de carbure ne soit pas décarburee, cette remarque est également valable pour la différence  $\Delta(E W4f_{7/2} WO_3 - W4f_{3/2} WC_x)$ . Ces quelques exemples montrent la complexité de la détermination du rapport  $Cc/W_{réduit}$  de même que son interprétation ; il n'est donc, par la même, pas étonnant de ne pas trouver des corrélations évidentes entre l'activité électrochimique de tous ces solides avec ces paramètres issus de la spectroscopie SPX.

Ceci est d'autant plus vrai que la présence de la couche d'oxydes formée lors de la passivation est importante. Bien qu'elle ne semble pas avoir d'influence prépondérante celle-ci peut jouer le rôle d'une barrière plus ou moins importante quant à la diffusion de l'hydrogène vers les sites actifs. Par contre il est possible que celle-ci puisse jouer indirectement un rôle dans le processus électrocatalytique. Ainsi il est fort possible que nous générions des bronzes de tungstène lors du processus d'oxydation de l'hydrogène qui puissent jouer le rôle de support actif par un mécanisme de reverse spill-over au niveau des sites actifs. Dans le but de clarifier le rôle de cette couche d'oxydes nous avons tenter de s'en affranchir par un traitement à l'ammoniaque. Nous avons montré que celle-ci est éliminée dans sa grande majorité et que, dans le meilleur des cas, nous obtenons une surface présentant 80% de phase carbure. Une telle composition de surface est également obtenue lors d'une protection par de l'eau. Dans les deux cas de figures on observe parallèlement une augmentation de l'activité électrochimique.

Il est à noter que si l'on compare l'activité de nos catalyseurs à celle du catalyseur AEG Telefunken considéré comme le catalyseur le plus actif dans la littérature [7], on s'aperçoit que nos

meilleurs catalyseurs présentent une activité bien plus importante ( $i$  à 0,2V : 100 mA/g pour AEG Telefunken à comparer à 943, 550, 379, 736, 523 et 537 pour JFX (X= 50,50N2,75,100) WCPAS2 et WCH2O.

Selon Ross et Stonehart les catalyseurs les plus actifs sont sous-stoechiométriques, les sites vacants de carbone carbure étant occupés par de l'oxygène covalent. Une augmentation de l'activité s'expliquerait par une diminution de l'interaction entre le carbure de tungstène et l'électrolyte résultant d'une liaison W-O covalente. Sur nos échantillons il est difficile de clarifier un optimum de surface de WC pour la réaction d'oxydation de la molécule d'hydrogène. Il est également difficile d'apprécier le rôle de l'oxygène. La majorité de celui-ci se trouve sous la forme d'oxyde de tungstène VI pouvant potentiellement générer des bronzes de tungstène susceptibles de participer à la réaction par un mécanisme de reverse spillover. La composante de  $W^{+4}$  pourrait être en accord avec une structure oxycarbure si l'on regarde les résultats obtenus par M. Ledoux [13] sur oxycarbure de molybdène, la composante C-O devant apparaître en théorie entre les composantes W-C à 283,3 eV et C-C à 285eV; d'un point de vue pratique il n'est pas possible d'extraire une telle composante du fait que l'enveloppe de C1s est mal résolue dans cette gamme d'énergie de liaison. De plus nos études par SPX et DRX n'ont pas permis de mettre en évidence la présence d'un oxygène covalent pouvant se substituer au carbone carbure dans WC sans toutefois en rejeter son existence. Il faut aussi signaler que les meilleurs catalyseurs, ceux de la série JF, sont ceux qui ont été le moins décarburés, par ailleurs, une protection par l'eau vis-à-vis de la réoxydation améliore l'activité électrocatalytique. Ceci ne semble pas être très en accord avec les suggestions de Ross et Stonehart.

Il est clair que outre les variations dans les compositions de surface, il faut aussi prendre en compte le fait que l'obtention de telles poudres de tungstène bien dispersées conduit à une inhomogénéité de surface très importante comme souligné à juste titre par Wehrer et al. [14] Il est donc probable que l'exposition de plans privilégiés à la surface conduise à ce que le nombre de sites actifs soit différent d'un échantillon à l'autre.

#### **VIII.4/ Mécanisme de la réaction d'oxydation de l'hydrogène sur carbure de tungstène**

Il est difficile d'envisager un mécanisme pour la réaction d'oxydation de l'hydrogène sur carbure de tungstène. La détermination de la densité de courant d'échange qui donne une valeur entre 2 à 7  $\mu A/cm^2$  BET pour les meilleurs catalyseurs montre que ces catalyseurs sont plus actifs que les métaux qui ne chimisorbent pas l'hydrogène comme Cu, Ag, Al, Hg mais qui sont moins actifs que les métaux du groupe du Pt, soit Pt, Ir, Pd, Rh et Ru [7].



Pour les composés massifs les densités de courant ne varient pas avec la vitesse de rotation de l'électrode signifiant que les phénomènes de transport de matière ne sont pas limitatifs, et que l'adsorption devient limitative.

## IX/ CONCLUSION

Nous avons clairement montré que les carbures de tungstène sont actifs pour la réaction d'oxydation de l'hydrogène sous certaines conditions. Premièrement il est impératif de s'affranchir du carbone de contamination qui est un poison pour les sites actifs. Pour des carbures propres, c'est à dire exempts de carbone polymérique, une condition nécessaire à une bonne activité semble être conditionnée par une préservation de la stoechiométrie carbone carbure-tungstène. La réalisation de cette condition passe par un traitement sous hydrogène adapté après carburation.

Parallèlement nous avons montré que nos catalyseurs incorporent beaucoup d'oxygène lors de la passivation et ensuite dans le temps au cours du stockage à l'air. Cet oxygène est principalement associé au tungstène sous forme de  $WO_3$  et  $W^{+4}$ . Les toutes premières couches du matériau sont essentiellement constituées de  $WO_3$  et de peu de carbure de tungstène. Nous avons montré qu'il est possible de diminuer la couche d'oxydes de façon considérable, soit par un traitement à l'ammoniaque, soit par une protection à l'eau. Dans le meilleur des cas nous obtenons 80% de phases carbures en surface. Il semble que le retrait partiel de cette couche puisse améliorer les performances catalytiques du solide.

Rappelons enfin les bonnes performances électrocatalytiques de nos carbures par rapport à celles du AEG Telefunken.

## CHAPITRE II

# RESULTATS ELECTROCHIMIQUES SUR LES CATALYSEURS SUPPORTES

Dans le but de développer l'activité spécifique du catalyseur, nous avons entrepris de disperser le carbure de tungstène sur un support conducteur communément employé dans les piles à combustible, soit ici le Vulcan XC72T.

3 lots de catalyseurs ont été préparés :

Le premier lot (W2/C, W2CO2/C et W4/C) se singularise par la voie synthétique adoptée pour l'obtention du matériau électrocatalytique. Celle-ci consiste en la décomposition du complexe organométallique  $Cp_2W_2(CO)_4(dmad)$  préalablement déposé sur le support. On travaille à cet effet sous flux d'hydrogène, donc sans apport de gaz carburant, à basses températures (600°C) (voir quatrième partie, chapitre I).

Les 2 lots suivants : (2<sup>ème</sup> lot : WC1/C, WC2/C et WC3/C) et (3<sup>ème</sup> lot : COTC/C et COTCN/C) se caractérisent par l'utilisation d'un précurseur de chimie de coordination donné qui est le métatungstate d'ammonium  $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40}$  (2<sup>ème</sup> lot) et le cluster  $[(C_2H_5)_3NH][W_3(O_2CCH_3)_9O_2]$  (3<sup>ème</sup> lot).

Concernant le deuxième lot de catalyseurs, rappelons que l'on réalise l'imprégnation en excès de solvant avec évaporation à sec. La carburation s'effectue avec le mélange 20%CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> à 800°C pendant 10 heures avant que les échantillons ne soient nettoyés sous hydrogène.

Pour le troisième lot de catalyseurs, on imprègne le support par la méthode à l'équilibre et la carburation consiste ici seulement à porter la poudre à 800°C sous mélange 20%CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> (tableau IV.1, page 280).

La préparation de l'électrode à partir de tous ces lots de catalyseurs a été réalisée suivant le protocole expérimental de la série 2 des catalyseurs massifs pour le 2<sup>ème</sup> lot et suivant celui de la série 3 pour tous les autres lots de catalyseurs, soit avec une faible charge de catalyseur (0,5 à 1 mg/cm<sup>2</sup> d'électrode).

Examinons les résultats électrochimiques obtenus pour chaque lot de catalyseurs avant de comparer les résultats entre les divers lots.

**I/ PREMIER LOT DE CATALYSEURS ( PRECURSEUR ORGANOMETALLIQUE )**

En ce qui concernent les échantillons W2/C, W2CO2/C et W4/C, les voltammogrammes des catalyseurs obtenus sous N<sub>2</sub> présentent tous un courant négatif à 0V/ERH, les courants capacitifs étant ensuite très faibles (**tableau V.16**). Ce courant négatif correspond sans doute à une réduction des couches d'oxydes de surface. A nouveau, les courbes enregistrées sous H<sub>2</sub> présentent un fort courant négatif à E égal zéro.

Echantillons	W2/C	W2CO2/C	W4/C
$i(E=0V/ERH)/mA.g^{-1}$	-21	-23	-57
$E(i=0 mA.g^{-1})/mV$	100	50	180
$i(E= 200mV)/mA.g^{-1}$	$\approx 0$	15	7

**Tableau V.16 :**

Caractéristiques des voltammogrammes enregistrés sous N<sub>2</sub> pour les catalyseurs supportés du lot n°1.

Les courbes intensité-potentiel résultantes ne varient pas lorsque la vitesse de rotation de l'électrode augmente et sont représentées **figure V.26** (page 19 de l'annexe III). De ces trois catalyseurs, W2CO2/C apparaît être le plus actif. Il est à noter que les courants d'oxydation ne débutent pas à 0V, mais avec une polarisation qui est respectivement de 9, 20 et 34 mV pour les composés W2/C, W2CO2/C et W4/C. On peut penser que les potentiels d'équilibre sont ici régis par des potentiels mixtes résultants de la combinaison des processus d'oxydation de l'hydrogène et de réduction des phases oxydes sur les catalyseurs. On note parallèlement que plus la polarisation est importante et plus la densité de courant limite est faible (**tableau V.17**).

**II/ DEUXIEME LOT DE CATALYSEUR (PRECURSEUR METATUNGSTATE D'AMMONIUM)**

Examinons dans un premier temps les caractéristiques des voltammogrammes obtenus sous N<sub>2</sub>. Les différentes caractéristiques sont reportées **tableau V.18**. On note que la valeur du courant est égale à zéro à E égal 0V pour les échantillons WC1/C et WC3/C et que celle-ci est négative pour WC2/C. Il est possible de corréliser les valeurs de courant capacitif obtenues à 0,2V en fonction du pourcentage de phases oxydes (**figure V.27**), une augmentation de la proportion de celles-ci en surface résultant en une augmentation du courant capacitif.

Echantillons	WC1/C	WC2/C	WC3/C
$i(E=0V/ERH)/mA.g^{-1}$	0	-80	0
$E(i=0 mA.g^{-1})/mV$	0	175	0
$i_{N_2}/mA.g^{-1}$	5	8	1,6

Tableau V.18 :

Caractéristiques des voltammogrammes enregistrés sous  $N_2$  pour les catalyseurs supportés du lot n°2.

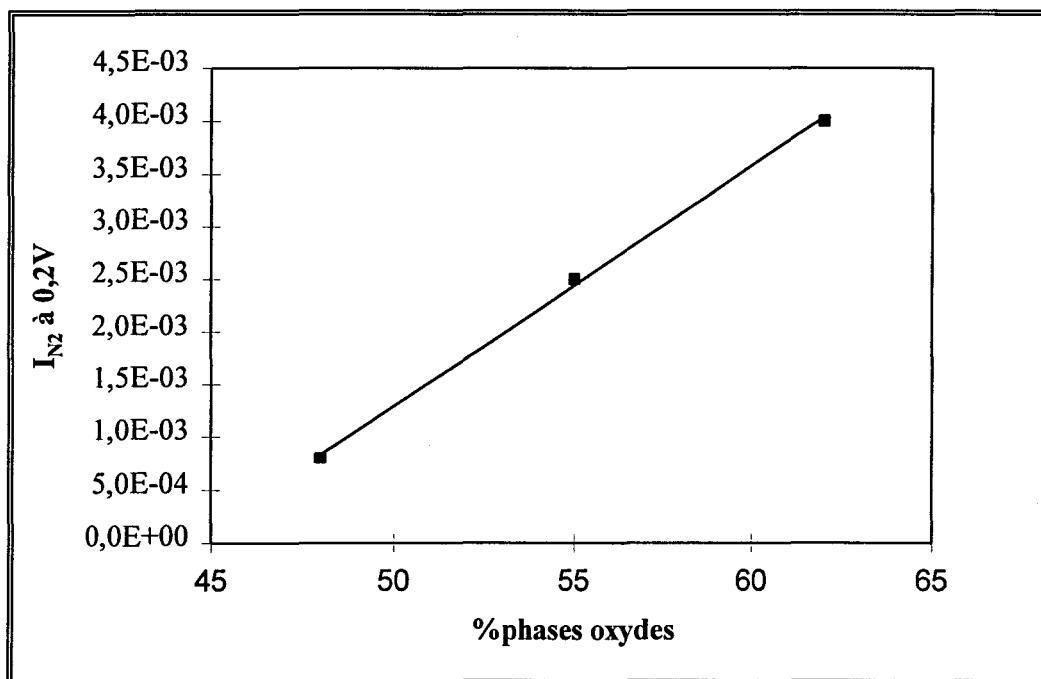


Figure V.27 :

Evolution du courant capacitif en fonction du pourcentage de la phase oxyde.

Les catalyseurs supportés WC1/C, WC2/C et WC3/C présentent (figure V.28, page 19 de l'annexe III) des courants d'oxydation qui débutent dès 0 V/ERH et atteignent un palier vers 0,1 V/ERH. On note toutefois un fort courant de corrosion apparaissant à 350 mV/ERH pour l'échantillon WC2/C. Les valeurs des courants d'oxydation correspondant aux paliers de diffusion sont de 68, 32 et 24 mA.g<sup>-1</sup> respectivement pour WC1/C, WC3/C et WC2/C. Si ces intensités de courant sont ramenées au gramme de catalyseur actif, c'est-à-dire au gramme de tungstène contenu dans chaque catalyseur, les valeurs de courant d'oxydation sont respectivement de 349,169 et 126 mA/g de tungstène et sont plus faibles que celles obtenues pour de bons catalyseurs massiques. Toutefois, il existe une différence importante puisque le palier de diffusion est atteint sur les catalyseurs supportés dès 0,1 V/ERH alors qu'il n'apparaît que vers 0,4 V/ERH sur les catalyseurs massiques.

Pour ce lot de catalyseurs, il n'est donc pas possible d'extraire les paramètres cinétiques suivant la loi de Tafel, on ne donnera donc que les valeurs des activités pour des potentiels de 0,05 et 0,2V (tableau V.17).

	$\alpha n$	mA/g de cata				mA/cm <sup>2</sup> géo				mA/g de W			
		i à 0,05 V	i à 0,2 V	i0	il	i à 0,05 V	i à 0,2 V	i0	il	i à 0,05 V	i à 0,2 V	i0	il
WC1/C	-	55	67	-	68	0,0275	0,0335	-	0,034	284	349	-	322,27
WC2/C	-	8	21	-	24	0,004	0,0105	-	0,012	42	108	-	113,74
WC3/C	-	23	29	-	32	0,0115	0,0145	-	0,016	122	150	-	151,66
W2/C	0,35	20	94	25	130	0,02	0,094	0,025	0,13	816	3837	1020	616,11
W2CO2/C	0,33	96	201	79	260	0,096	0,201	0,079	0,26	4897	10255	1030	1232,2
W4/C	0,32	36	163	41	240	0,036	0,163	0,041	0,24	843	3718	960	1137,4
COTCN/C	0,45	96	167	71	180	0,096	0,167	0,071	0,18	1621	2821		853,08
COTC/C		495	530			0,495	0,53	1	0,53	9555	10231		

**Tableau V.17 :**  
Résultats concernant les catalyseurs supportés

**III/ TROISIEME LOT DE CATALYSEUR (PRECURSEUR [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>NH] [W<sub>3</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>])**

Nous devons considérer ici l'activité électrochimique des échantillons COTC/C et COTCN/C (voir quatrième partie, chapitre I). Le composé COTCN/C ne diffère de COTC/C que de par un traitement de nettoyage sous H<sub>2</sub> après carburation. Les courbes intensité-potential des 2 catalyseurs enregistrées sous N<sub>2</sub> et sous H<sub>2</sub> sont présentées **figures V.29 et V.30** (page 20 de l'annexe III). Aucun effet de diffusion n'est observable sur l'échantillon COTCN/C en utilisant l'électrode à disque tournant, la densité de courant limite obtenue étant de 3040 mA/g de tungstène. Par contre l'électroactivité du catalyseur COTC/C, testé avec l'électrode tournante se comporte vis-à-vis de l'oxydation de l'hydrogène comme un catalyseur au platine. Les courbes intensité-potential d'oxydation de l'hydrogène sur ce catalyseur enregistrées avec l'électrode tournante représentées **figure V.30** montre que l'on travaille sous régime diffusionnel indiquant que ce catalyseur est de loin le plus actif que nous ayons préparé.

**IV/ DETERMINATION DES PARAMETRES CINETIQUES**

Dans les cas où la densité de courant était indépendante de la vitesse de rotation de l'électrode, exception faite du deuxième lot de catalyseurs supportés, les paramètres cinétiques ont été calculés à partir de la loi de Tafel corrigée soit à partir du tracé de  $\text{Ln} \left( \frac{i}{i_l - i} \right) = f(E)$  comme figuré à la fin de l'annexe III.

Nous avons aussi déterminé les valeurs de  $i_0$  par la détermination de la pente à l'origine pour tous les catalyseurs afin d'avoir un nouveau moyen de discrimination et de pouvoir comparer ces valeurs à celles obtenues par les différentes méthodes d'extraction des paramètres cinétiques. Pour COTC/C, les paramètres cinétiques (nombre d'électrons échangés, coefficient de transfert, densité de courant d'échange, densité de courant limite d'adsorption) ont été déterminés à partir de la loi de Koutecky-Lévich (figures à la fin de l'annexe III) à partir des mesures obtenues sur l'électrode à disque tournant. Les valeurs obtenues sont reportées dans le **tableau V.19**. On peut voir que le mode d'estimation de  $i_0$  par la pente à l'origine donne des résultats du même ordre de grandeur que ceux obtenus par les méthodes de Tafel ou de Koutecky-Lévich.

Catalyseurs	n	$\alpha n$	$i_1^{ads}/A.gW^{-1}$	$i_0/A.gW^{-1}$	$i_0/A.gW^{-1} *$
<u>1<sup>er</sup> lot</u>					
W2/C		0,35	5,3	1,0	0,8
W2CO2/C		0,33	13,2	4,0	3,8
W4/C		0,32	5,6	1,0	0,8
<u>2<sup>ème</sup> lot</u>					
WC1/C					0,23
WC2/C					0,10
WC3/C					0,02
<u>3<sup>ème</sup> lot</u>					
COTCN/C		0,45	3	1,2	1,3
COTC/C	0,9-1,9	0,29	27	32	28

Tableau V.19 :

Produit du coefficient de transfert par le nombre d'électrons  $\alpha n$ , courant limite d'adsorption  $i_1$  et courant d'échange  $i_0$  pour les catalyseurs supportés. \* $i_0$  déterminé à partir de la pente à l'origine ( $v/n = 1$ ).

## V/ DISCUSSION

### V.1/ Précurseurs de métatungstate d'ammonium

Ces catalyseurs sont à forte teneur en tungstène ( $\approx 19\%$  en masse). Le plus actif est WC1/C, les deux autres ont une activité beaucoup plus faible (**figure V.28, tableau V.17**).

Résumons brièvement leurs caractéristiques physico-chimiques. A partir des diagrammes de DRX, le WC3C/C qui présente de grosses particules (23 nm) mis à part, il semble que la distribution en taille de particules soit très hétérogène pour WC1C/C et WC2C/C : présence de petites particules de carbure de tungstène non détectables par DRX et de grosses particules de WC (27 nm pour WC1C/C et 12 nm pour WC2C/C) et de tungstène métallique. Rappelons que la présence de tungstène métal est à relier à une décarburation qui intervient lors d'un traitement plus poussé sous  $H_2$  (la décarburation sera d'autant plus importante que les particules de carbures seront petites). L'analyse SPX montre que les échantillons WC1/C et WC2/C ont sans doute des dispersions analogues (rapports  $(W/C)_{SPX}$  approximativement égaux : tableau IV.30, page 330). Au contraire la faible dispersion pour WC3/C est confirmé (rapport  $(W/C)_{SPX}$  beaucoup plus faible).

WC1/C présente une activité électrochimique qui est (aussi bien d'après les valeurs de  $i_0$  ou de  $i$  par gramme de W) qui est de l'ordre de grandeur de celle obtenue avec les meilleurs carbures massiques (JF50 et WCPAS2) et d'une façon générale intermédiaire entre celles des massiques et des carbures supportés des deux autres séries avec une plus faible teneur en tungstène. Celles de WC2/C et WC3/C sont plus apparentées à celles des catalyseurs massiques des classes 2-3 (voir page 341) La meilleure activité est sans doute à relier au dégazage préalable sous vide à  $500^\circ C$  subi par ce solide

avant la passivation (de type classique), ce qui en éliminant l'hydrogène adsorbé a probablement évité un échauffement excessif du carbure par la réaction  $H_2 + O_2$  et donc une oxydation plus profonde. Au contraire l'échantillon WC<sub>3</sub>/C a probablement subi un frittage sévère lors du dégazage à 700°C (mis en évidence par DRX et SPX (rapport C/W beaucoup plus faible, tableau IV.30, page 330). Notons que ces trois échantillons ont été nettoyés sous hydrogène selon la procédure classique (5h à 750°C ou 800°C) qui a entraîné probablement une décarburation partielle de leur surface. Celle-ci est probablement à l'origine de la moins bonne activité de ces carbures supportés par rapport aux solides massiques moins décarbures tels que les JF et le WCPAS2. Au contraire, ils sont nettement meilleurs que les catalyseurs massiques partiellement décarbures, par suite de la meilleure dispersion de la phase active obtenue en la supportant sur noir de carbone.

### V.2/ Précurseurs organométalliques

Ces solides avec leurs  $i$  à 200 mV compris entre 4 et 10 A/gW et leurs  $i_0$  de 1 à 4A/gW sont bien meilleurs que tous les catalyseurs massiques sans doute à cause de leur meilleure dispersion (teneurs faibles en W : de l'ordre de 2 à 4% en poids). De plus, il faut remarquer que la température maximum de traitement sous hydrogène a été de 600°C, ce qui ne peut pas entraîner de décarburation. Notons que W<sub>4</sub>/C à 4% en poids de tungstène a la même activité que WC<sub>2</sub>/C à 2% en poids de W. Ils ont subi le même protocole de préparation. Au contraire, l'échantillon W<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>/C qui a été passivé sous CO<sub>2</sub> à 400°C est bien meilleur que W<sub>2</sub>/C (qui contient la même charge de tungstène). On peut sans doute en conclure que ce mode de passivation provoque une oxydation plus douce et moins profonde que la passivation habituelle sous 2%O<sub>2</sub> à température ambiante.

Un point surprenant à noter. L'analyse SPX a révélé que seule la phase oxyde est présente en surface de ces solides. Cette plus grande oxydation relative est à relier à la meilleure dispersion du carbure, mais on peut s'étonner dans ces conditions de la bonne activité de ceux-ci. On peut trouver à ceci deux explications. Soit les sites de tungstène sont régénérés lors de la mise en contact de l'électrode avec l'hydrogène, soit, comme on l'a signalé à propos des carbures massiques, la couche d'oxydes autorise la diffusion de l'hydrogène jusqu'à la surface active de carbure de tungstène. Pour le solide W<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>/C qui a été mieux passivé, la couche d'oxydes est sans doute moins épaisse et l'activité électrocatalytique serait moins limitée par la diffusion à travers les oxydes.

### V.3/ Catalyseurs COTC/C et COTCN/C

Le solide COTCN/C qui a été soumis à un post-traitement de nettoyage sous H<sub>2</sub> présente une activité assez semblable à celle des solides de la série précédente préparés à partir du complexe



organométallique, autant par le  $i$  à 200 mV que par le  $i_0$  (**tableaux V.17 et V.19**). Mais il est considérablement moins actif que l'échantillon COTC/C qui n'a pas subi de traitement de nettoyage après carburation ( $i = 10\text{A/g}$  à 200 mV et  $i_0 = 32\text{ A/gW}$  ou  $1,68\text{ mA/cm}^2$  d'électrode). Cette différence d'activité peut s'interpréter facilement si le traitement sous hydrogène a décarburé intensément le carbure de tungstène dans l'échantillon COTCN/C. Signalons que cette décarburation est bien mise en évidence par DRX (présence de W métal).

On peut s'étonner de la bonne activité du COTC/C, alors que nous avons montré que les carbures de tungstène massiques préparés dans les mêmes conditions ont une activité négligeable si le carbone libre déposé à leur surface au cours de la carburation n'a pas été éliminé par traitement sous hydrogène. Ces deux résultats ne sont pas incompatibles si l'on considère que le carbone libre se dépose essentiellement sur le support qui constitue la majorité de la surface des solides supportés alors que, bien entendu, il est déposé à la surface de la phase active pour les catalyseurs massiques.

Se pose alors la question : pourquoi le catalyseur COTC/C est beaucoup plus actif que tous les autres catalyseurs à base de carbures de tungstène ?

C'est le seul échantillon qui ait été synthétisé par une imprégnation à l'équilibre. Il est à noter que le précurseur n'a pas été caractérisé et qu'il a été utilisé tel quel pour la carburation. Celui-ci après synthèse est bien dispersé comme le suggère le diagramme de DRX. Un point important à considérer est que le processus de carburation a été très bref car une fois à  $800^\circ\text{C}$ , le solide a été refroidi sous mélange carburant. Il a été suggéré que ce catalyseur pourrait contenir du platine. L'analyse élémentaire a indiqué que l'échantillon contient 12 ppm de Pt. Le dosage du platine a donc été effectué sur tous les autres solides synthétisés au cours de ce travail et a indiqué des teneurs en Pt comprises entre 0,3 et 7,7 ppm, de même que dans le précurseur  $\text{W}(\text{CO})_6$  (4ppm) et le noir de carbone Vulcan XC72T (moins de 4 ppm). Ces résultats surprenants, pouvant être dus à un artefact dans l'analyse élémentaire, nous avons réalisé une étude fine de composition de surface par SPX. Les spectres ont été enregistrés sur un appareil ESCALAB 220iXL chez Vacuum Generator (Angleterre). Nous avons étudié l'échantillon dans la fenêtre spectrale 65-90 eV où se situe en théorie le doublet Pt  $4f_{7/2} - 5/2$  (**figure V.31**, page 21 de l'annexe III).

On détecte bien un pic dans cette région mais celui-ci apparaît large et mal résolu. Bien que sa concentration soit faible, son intégration conduit à un rapport atomique du nombre de moles de Pt en surface sur le nombre de moles totales de 0,01. Cependant une investigation plus fine du spectre suggère que la forme du pic ne correspond pas un à doublet du platine ou à une combinaison de doublets du platine (différence d'énergie entre Pt  $4f_{7/2}$  et Pt  $4f_{5/2} = 3,33\text{ eV}$ ) mais au pic de photoélectrons de W5s qui se trouve également dans cette région spectrale. La quantification de ce pic donne des concentrations atomiques similaires pour les pics W4f (0,613) et W5s (0,492) comme

attendu par la théorie. Ceci tend à suggérer que le pic observé est en fait celui de W5s plutôt que du Pt4f.

Nous pensons par conséquent que la bonne activité du catalyseur COTC/N est due d'une part à une bonne dispersion de la phase active de carbure de tungstène et au fait que ce solide n'a pas été décarburé. Il est vraisemblable que le post-traitement de nettoyage, indispensable pour les carbures massiques, n'est pas utile pour les carbures supportés.

La comparaison entre les 3 séries de catalyseurs supportés n'est pas simple puisque ces solides ont des teneurs différentes en tungstène et que celle-ci a évidemment une influence sur la dispersion de la phase active. Néanmoins, comme on l'a vu lors du chapitre sur le suivi des préparations, l'interaction entre le support noir de carbone par ses fonctions oxygénées et le précurseur de tungstène a toutes les chances d'être meilleur avec le composé  $[(C_2H_5)_3NH] [W_3(O_2CCH_3)_9O_2]$ , ce qui aura comme conséquence que, à charge égale, la dispersion sera meilleure et donc l'activité électrocatalytique.

## VI/ CATALYSEURS CONTENANT DU PLATINE

A titre de comparaison un lot de catalyseurs (lot 4) au platine (Pt/WCA4, Pt/FB6B, Pt/WC1R1GL et Pt/AR) a été synthétisé. Parmi ces catalyseurs les trois premiers ont été dispersés sur carbure de tungstène afin de mettre en évidence d'éventuelles synergies entre le métal et WC. Le quatrième catalyseur a été dispersé sur noir de carbone.

Rappelons brièvement les caractéristiques essentielles des carbures utilisés comme supports. Les trois carbures FB6B, WCA4 et WC1R1GL ont des aires spécifiques respectives de 15, 14 et 16 m<sup>2</sup>/g et ont été choisis en raison de leur état de surface différent. En effet, FB6B n'a pas été nettoyé après carburation et présente de ce fait beaucoup de carbone libre en surface. WC1R1GL a les particularités d'avoir subi un post-traitement sous H<sub>2</sub> relativement doux (1h10min en isotherme à 700°C après carburation, DH<sub>2</sub> = 8L/h) et d'avoir été passivé sous CO<sub>2</sub> à 500°C pendant 2 heures, il a de plus une bonne activité électrocatalytique. WCA4 ne présente pas de caractéristique spéciale quant à son mode de synthèse. Notons enfin que contrairement à FB6B et WC1R1GL qui ne présentent qu'une seule phase cristallographique WC en masse, WCA4 est constituée de deux phases : WC et W métal.

### VI.1/ Courbes intensité-potentiel

Les échantillons testés sont Pt/WCA4, Pt/FB6B, Pt/WC1R1GL et Pt/AR qui contiennent environ 1% en poids de platine. A titre de comparaison, deux échantillons de référence ont également été testés : 1%Pt/Degussa et 10%Pt/Vulcan XC72 qui proviennent de l'Université de Poitiers.

Les échantillons Pt/WCA4 et Pt/FB6B ont été, dans un premier temps, testés selon la même procédure que celle adoptée pour les catalyseurs massifs de la première série (10mg, métacrylate). Le voltammogramme de Pt/WCA4 enregistré sous azote entre 0 et +400mV présente un courant de corrosion qui débute vers 200mV ce qui n'est pas le cas pour l'échantillon Pt/FB6B. Cette disparité s'explique aisément compte tenu du fait que le carbure FB6B s'apparente à du carbone libre en surface. L'oxydation de l'hydrogène sur ces deux électrodes se caractérise par un courant d'oxydation qui démarre dès 0V/ERH et atteint comme montré sur la **figure V.32** (page 22 de l'annexe III) un courant limite de l'ordre de 40mA/g dès 0,1V/ERH.

Les autres échantillons ont été testés selon la procédure de la 3<sup>ème</sup> série des massiques (1mg, nafion), précisons cependant que Pt/WCA4 et Pt/FB6B ont subi à nouveau un test électrocatalytique dans les mêmes conditions que les catalyseurs de la troisième série (électrode tournante), mais avec une activation avant test pendant une heure à 0V/ERH.

Toutes les densités de courant sont exprimées par rapport à la surface apparente. En effet, à l'exception du catalyseur Pt/Vulcan XC72, aucun des voltammogrammes enregistrés en milieu support seul ne montre une région d'adsorption et de désorption de l'hydrogène qui permettrait de calculer la surface réelle. En ce qui concerne l'échantillon Pt/Vulcan XC72, la quantité d'électricité associée à la désorption d'hydrogène, mesurée à partir des courbes de voltammétrie cyclique, est égale à  $210 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$  (en admettant qu'un atome de H soit associé à un atome de Pt). Dans le cas présent, ce calcul nous a permis d'estimer la surface réelle, soit  $8,8 \text{ cm}^2$ . La surface géométrique étant de  $0,0707 \text{ cm}^2$ , le coefficient de rugosité (rapport de la surface réelle sur la surface apparente) est de 125.

Tous les catalyseurs contenant du platine montrent une activité vis-à-vis de l'oxydation de l'hydrogène, caractérisée par une densité de courant qui évolue en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode (**figures V.33 à V.38**, pages 23 à 25 de l'annexe III). Les courbes montrent que les catalyseurs les plus actifs sont Pt/Vulcan XC72 et Pt/Degussa. En effet, la densité de courant d'oxydation atteint très vite un palier de diffusion, alors que, pour les catalyseurs Pt/AR et Pt/WC1R1GL, ce palier est atteint à des potentiels plus élevés.

## **VI.2/ Détermination des paramètres cinétiques**

Les paramètres cinétiques (nombre d'électrons échangés, coefficient de transfert, densité de courant d'échange, densité de courant limite d'adsorption) ont pu être déterminés à partir de la loi de Koutecky-Lévich.

Le nombre d'électrons impliqués lors de l'oxydation de l'hydrogène est déterminé à partir du tracé de  $1/i$  en fonction de  $\Omega^{-1/2}$  à différents potentiels (figures à la fin de l'annexe III). En ce qui concerne les catalyseurs Pt/WCA4, Pt/FB6B, Pt/Degussa, Pt/BR et Pt/Vulcan XC72,  $n$  est compris entre 1 obtenu pour les potentiels les plus bas et environ 2 pour les potentiels plus élevés. Ceci est en accord avec ce que l'on obtient sur une électrode de platine lisse. Par contre, pour les catalyseurs Pt/WC1R1GL et Pt/AR,  $n$  est compris entre 1,1 et 5,6. Cette valeur du nombre d'électrons (5,6) est aberrante. En effet, le nombre maximum d'électrons échangés ne peut être supérieur à 2 dans le cas de l'oxydation de l'hydrogène. Cette valeur élevée montre qu'il y a probablement une contribution du support dans le courant d'oxydation, surtout aux potentiels les plus élevés.

Les courants limites d'adsorption ont pu être déterminés à partir du tracé de  $1/i_{\text{ext}} = f(\eta)$  (figures en annexe III). Les valeurs sont comprises entre 70 et 120 mA.cm<sup>-2</sup>.

Finalement, le produit  $\alpha n$  et le courant d'échange  $i_0$  ont pu être calculés à partir de  $\text{Ln} \left( \frac{i_{\text{ext}}}{i_1^{\text{ads}} - i_{\text{ext}}} \right) = f(\eta)$  (figures en annexe III). Les valeurs de  $\alpha n$  se situent autour de 1 et les valeurs de la densité de courant d'échange sont comprises entre 1 et 6,7 mA.cm<sup>-2</sup> (67 et 220 A/gPt). Tous ces résultats sont regroupés dans le **tableau V.20**.

Catalyseurs	n	$\alpha n$	$i_1^{\text{ads}}/\text{mA.cm}^{-2}$	$i_1^{\text{ads}}/\text{A.gPt}^{-1}$	$i_0/\text{mA.cm}^{-2}$	$i_0/\text{A.gPt}^{-1}$
<b>3<sup>ème</sup> série</b>						
1% Pt/WCA4	1,07-1,38					
1% Pt/FB6B	1,73-2,45					
1% Pt/WC1R1GL	1,1-5,3	0,45	76	9500	1	125
1% Pt/AR	1,6-5,6	0,68	85	10000	1	117
1% Pt/Degussa	1,7	1,26	114	11400	2,2	220
10 % Pt/Vulcan XC72	1-1,7	1,57	77	770	6,7	67

**Tableau V.20 :**

Nombre d'électrons  $n$ , produit du coefficient de transfert par le nombre d'électrons  $\alpha n$ , courant limite d'adsorption  $i_1^{\text{ads}}$  et courant d'échange  $i_0$  (en mA par cm<sup>2</sup> d'électrode et A par gramme de platine) pour les catalyseurs comportant du platine (3<sup>ème</sup> série)

Il faut reconnaître que les valeurs du tableau V.20 sont sans doute assez imprécises, mais les valeurs de  $i_0$  obtenues à partir de la loi de Koutecky-Lévich sont assez proches de celles estimées à partir des pentes pour  $\eta = 0$  des courbes brutes  $i = f(E)$ , en prenant  $n=2$  (**tableau V.21**).

Il ressort de ces résultats que tous les catalyseurs à base de carbure de tungstène, soit massifs, soit supportés sur noirs de carbone conduisent à un courant limite d'adsorption de l'hydrogène relativement faible ( $i_1^{\text{ads}}$  de l'ordre de 0,03 à 1 mA/cm<sup>2</sup>, soit 80 à 950 mA/g) qui contrôle dans la

majorité des cas la vitesse de la réaction globale. Les densités de courant d'échange  $i_0$  correspondantes atteignent le  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour les échantillons les plus actifs.

Les électrodes de carbures de tungstène préparées à partir de Nafion® et pour une charge de 1 mg donnent de meilleurs résultats en terme de densité de courant d'échange spécifique que le catalyseur AEG Telefunken considéré comme le meilleur catalyseur dans la littérature (valeur de  $i$  de 2  $\mu\text{A}/\text{cm}^2\text{BET}$  à 0,2V et à 20°C (100 mA/g) à comparer à 5 (943), 9 (550), 13 (379), 2 (736), 4.8 (523) et 15  $\text{mA}/\text{cm}^2\text{BET}$  (537 mA/g) pour JFX (X= 50, 50N2, 75, 100) WCPAS2 et WCH2O).

En ce qui concerne les catalyseurs supportés, l'échantillon COTC/C est très actif ( $i_0 = 1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ;  $i_0 = 32 \text{ A}/\text{gW}$ ;  $\alpha_n = 0,29$ ) et donne une activité du même ordre qu'un échantillon à 1% en Pt sur noir de carbone ( $i_0 = 1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ;  $i_0 = 117 \text{ A}/\text{g}$ ;  $\alpha_n = 0,68$ ).

Tous les échantillons contenant du Pt, même à faible teneur (1% en masse), conduisent à des densités de courants limites d'adsorption de 2 à 3 ordres de grandeurs plus élevées (soit une valeur proche de  $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour les échantillons les plus actifs), si bien que le transfert de charge devient limitatif avec des densités de courant d'échange de l'ordre de quelques  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , avoisinant  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour les échantillons les plus actifs (10% Pt/Vulcan XC72 de E-TEK).

**Références bibliographiques**

- [1] G. Bronoel, E. Museux, G. Leclercq, L. Leclercq et N. Tassin, *Electrochimica Acta* **36**, (1991), 1543.
- [2] L. Blanchard, J. Grimblot et J.P. Bonnelle, *J. Catal.* **98**, (1986), 229.
- [3] C. Wagner, W. Riggs, L. Davis et J. Moulder, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, édité par G. E; Muilenberg (1979), 42.
- [4] H. Okamoto, G. Kawamura, A. Ishikawa et T. Kudo, *J. Electrochem. Soc.* **134**, (1987), 1649.
- [5] D. Sokolsky, V. Palanker, E. Baybatyrov, *Electrochim. Acta* **20**, (1975), 71.
- [6] P. Ross, J. Mac Donald et P. Stonehart, *J. electroanal. Chem.* **63**, (1975), 450.
- [7] P. Ross et P. Stonehart, *J. Catal.* **48**, (1977), 42.
- [8] A. Baticle, P. Vennereau, J. Vernières, *C.R. Acad. Sci. Paris* **274C**, (1972), 579.
- [9] G. Picq, J. Fauconnier et P. Vennereau, *C.R. Acad. Sci. Paris* **280C**, (1976), 1061.
- [10] A. Di Paola, F. Di Quarto, et C. Sunseri, *J. Electrochem. Soc.* **125**, (1978), 1344.
- [11] M. Boudart, J. Lee, K. Imura et S. Yoshida, *J. Catal.* **103**, (1987), 30.
- [12] G. A. Tsirlina et O. A. Petrii, *Electrochim. Acta* **32**, (1987), 637.
- [13] P. Delporte, F. Meunier, C. Pham-Huu, P. Vennegues, M.-J. Ledoux, J. Guille, *Catal. Today* **23**, (1995), 251.
- [14] P. Wehrer, P. Vennegues, J.-M. Bastin, G. Maire, *Ann. Chim.Fr.* **18**, (1993), 129.



## CONCLUSION GENERALE

Ce travail a porté sur la synthèse et la caractérisation de carbures de tungstène, l'objectif étant d'étudier leurs performances en tant qu'electrocatalyseurs de la réaction d'oxydation de l'hydrogène.

L'activité catalytique ou électrochimique du carbure de tungstène étant directement liée à son état de surface, un bon catalyseur devrait présenter une bonne aire spécifique et une surface la plus propre possible, c'est-à-dire peu contaminée par le carbone libre et l'oxygène qui se forment respectivement lors des étapes de carburation et de passivation au cours des préparations.

Ne sachant pas, a priori, si le fait de disperser le carbure de tungstène sur un support permettrait d'obtenir une meilleure activité électrochimique que sur un échantillon massif, nous avons choisi de préparer, dans un premier temps, des carbures de tungstène massifs car leurs caractérisations physico-chimiques sont plus aisées que celles des supportés.

Après avoir étudié en détails la synthèse (par suivi chromatographique et diffraction des rayons X) et les caractéristiques physico-chimiques du carbure de tungstène de référence, nous nous sommes attachés à l'étude de l'influence des conditions de synthèse sur la composition massique, l'état de surface et la texture des carbures de tungstène massifs.

De l'ensemble des résultats obtenus au cours des différentes études réalisées à ce sujet, nous retiendrons essentiellement les informations suivantes.

1/ L'utilisation d'un oxyde de tungstène hydraté  $WO_3 \cdot H_2O$  comme précurseur permet d'obtenir des carbures de tungstène présentant une aire spécifique améliorée (jusqu'à un facteur 2 pour la plus importante) par rapport à celle obtenue lors de l'utilisation de  $WO_3$  Fluka.

2/ Au cours de l'étape de réduction-carburation, l'eau provenant de la réduction de l'oxyde est susceptible de provoquer le frittage du catalyseur. Nous avons montré que la recirculation du mélange réactionnel  $CH_4/H_2$  (1/4) couplée à un piégeage de l'eau semble être bénéfique, les aires spécifiques étant plus élevées.

3/ L'étude de l'influence de la teneur en  $CH_4$  dans le mélange  $CH_4/H_2$  au cours de la carburation nous a permis d'observer que :

- la réduction de  $WO_3$  s'effectue plus rapidement par  $H_2$  que par  $CH_4$ ,
- par contre, pour la réduction de  $WO_2$  en W métal,  $CH_4$  est un meilleur réducteur que  $H_2$ .



Après avoir réduit  $WO_3$  en  $WO_2$  en présence d' $H_2$ , on peut donc espérer carburer à plus basse température avec une pression partielle de méthane élevée.

L'optimum de composition du mélange carburant  $CH_4/H_2$  est de 50/50, le solide obtenu présente en effet la meilleure aire spécifique et la plus faible proportion en phases oxydes en surface (SPX).

4/ L'étude comparative de la carburation du W métal par CO par rapport à celle réalisée dans les mêmes conditions de température sous  $CH_4/H_2$  (1/4) a montré qu'il est possible de carburer le W métal à de plus basses températures sous CO. D'après la thermodynamique, on pourra s'affranchir du carbone libre induit par la dismutation de CO à basse température en utilisant un mélange  $CO/CO_2$ . L'effet bénéfique de la carburation par CO est attesté par des aires spécifiques des carbures de tungstène (carburation à  $650^\circ C$  pendant dix heures) légèrement supérieures.

5/ L'élimination du carbone libre par un post-traitement de nettoyage sous hydrogène à haute température a fait l'objet d'une étude approfondie de laquelle il est ressorti que les conditions utilisées (débit d' $H_2$ , température, durée de l'isotherme) sont primordiales si l'on veut éviter une décarburation du solide en masse ainsi qu'une sous-stoechiométrie de surface. L'emploi d'un faible débit d'hydrogène et un nettoyage réalisé directement à la température de carburation sans retour préalable à température ambiante sont préférables. La durée du traitement est à ajuster en fonction de la masse de carbure de tungstène et de la quantité initiale de carbone libre.

6/ La passivation réalisée en fin de synthèse avant remise à l'air du catalyseur afin d'éviter une réoxydation en profondeur du carbure de tungstène n'est pas optimisée. En effet, la couche de passivation formée ne remplit pas correctement son rôle de protection vis-à-vis de l'oxydation puisque de l'oxygène continue à diffuser dans le carbure de tungstène au cours du stockage à l'air.

Malgré l'évolution constante, due à l'incorporation d'oxygène, de l'ensemble des carbures de tungstène massiques préparés au cours de cette étude, la majorité des solides peut être décrite par un modèle de couche simple où le cœur de la particule (supposée sphérique) de WC est recouvert d'une couche de  $WO_2$ , puis d'une couche de  $WO_3$ . Ce modèle est confirmé par des mesures d'AES couplées à un décapage ionique. Il faut cependant noter que du carbone carbure est néanmoins détecté dans les quatre premières couches du matériau. Enfin, aucune caractérisation, en masse (DRX) ou en surface (SPX et AES), ne nous a permis d'établir l'incorporation d'oxygène dans le réseau carbure et donc la formation d'un oxycarbure.

Dans l'objectif d'augmenter la surface spécifique des carbures de tungstène, nous avons essayé de les disperser sur un support noir de carbone. Différents précurseurs de tungstène ont été employés.

1/ Le premier précurseur utilisé est le métatungstate d'ammonium commercialisé par Fluka. La carburation, réalisée selon la même procédure que pour les catalyseurs massiques, conduit à des solides présentant une phase carbure bien dispersée (DRX) et une proportion en tungstène métal probablement due à une décarburation partielle intervenue lors du post-traitement de nettoyage sous hydrogène. Les carbures de tungstène supportés sur noir de carbone ont une capacité de chimisorption de CO jusqu'à trois fois supérieure à celle du carbure de tungstène de référence.

2/ Nous avons également utilisé le complexe  $[(C_2H_5)_3NH][W_3O_2(O_2CCH_3)_6(OCOCH_3)_3]$  en tant que précurseur. Le point isoélectrique du support étant inférieur à 2, l'idée était d'utiliser un sel de tungstène d'acide faible de manière à ce que celui-ci soit déplacé par les fonctions acides forts du support (fonctions oxygénées). Le solide obtenu après carburation classique contient vraisemblablement des petites particules fortement réoxydables. Malgré cela, la capacité de chimisorption de CO (par gramme de catalyseur) est meilleure que celles obtenues avec les catalyseurs préparés à partir du précurseur métatungstate d'ammonium. Le post-traitement de nettoyage sous hydrogène d'un échantillon de ce catalyseur à 750°C pendant quatre heures induit une décarburation en surface (SPX) et en masse (DRX).

3/ Le dernier précurseur, le complexe  $Cp_2W_2(CO)_4(dmad)$  (I), a été imprégné sur le support noir de carbone. Sa décomposition a été réalisée sous hydrogène en programmation de température (1°C/min → 600°C) suivie d'une isotherme d'une heure, procédure adoptée après une étude préalable de la décomposition du complexe organométallique seul. Les matériaux obtenus contiennent vraisemblablement de petites particules de carbure de tungstène qui s'oxydent au cours du temps malgré le traitement de passivation.

Les activités électrochimiques vis-à-vis de la réaction d'oxydation de l'hydrogène en milieu acide ont été déterminées pour l'ensemble des catalyseurs massiques et supportés. L'objectif était de déterminer les facteurs (méthodes de préparation et caractéristiques physico-chimiques) influençant l'activité.

A l'exception du carbure de tungstène pour lequel le carbone libre en surface n'a pas été éliminé (générant une surface inactive pour l'oxydation de l'hydrogène), l'ensemble des carbures de tungstène massiques présente une activité pour la réaction d'oxydation de l'hydrogène. Il semblerait que l'activité spécifique des carbures de tungstène exempts de carbone libre pour l'oxydation de l'hydrogène soit faiblement affectée par les différences des compositions de surface.

Les solides les plus actifs sont ceux qui ont été nettoyés dans les conditions les plus douces et donc les moins susceptibles d'avoir été décarbureés de façon importante (série JF et WCPAS2). Si l'on

compare leur activité à celle du catalyseur AEG Telefunken considéré comme le catalyseur le plus actif dans la littérature [7], ces catalyseurs présentent une activité bien plus importante ( $i$  à 0,2V : 100mA/g pour AEG Telefunken à comparer à 943, 550, 379, 756 et 523 pour JFX (X = 50, 50N2, 75 et 100) et WCPAS2).

Il est difficile de clarifier le rôle de la couche d'oxydes dans l'acte catalytique. Ainsi, on ne trouve pas de corrélation directe entre les performances électrocatalytiques et l'épaisseur de cette couche. En effet, il faut noter que les catalyseurs les plus actifs (série JF) présentent une importante couche d'oxydes.

Les différentes synthèses menant à des échantillons présentant une couche d'oxydes relativement importante, nous avons essayé d'obtenir un carbure présentant une surface la plus propre possible. Ceci passe par un protocole qui permette soit d'éviter la formation de la couche d'oxydes, soit de l'éliminer avant test électrocatalytique.

La première méthode a consisté en une protection du carbure de tungstène après carburation et élimination du carbone libre par l'eau dégazée, approche très intéressante du fait que les tests électrocatalytiques s'effectuent en solution aqueuse. La passivation par l'eau dégazée conduit à un état de surface totalement différent de ceux obtenus après passivation avec 2%O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (SPX). La surface du carbure de tungstène est plus "propre" (SPX : phase carbure 80%, carbone de type carbure prépondérant). Le test électrocatalytique montre qu'un carbure de tungstène relativement propre est plus actif qu'un échantillon passivé par voie classique.

La seconde méthode consiste à éliminer les couches d'oxydes formées par un traitement dans l'ammoniaque concentrée à reflux. Les données SPX ont montré que ce traitement résultait en une forte diminution de la fraction de la phase oxydée du tungstène (W<sup>6+</sup>), l'activité électrochimique est améliorée.

En ce qui concerne les catalyseurs supportés sur noir de carbone, la comparaison entre les trois séries qui se différencient par le précurseur utilisé (métatungstate d'ammonium, [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>NH][W<sub>3</sub>O<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], (Cp<sub>2</sub>W<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(dmad)) n'est pas simple puisque ces solides ont des teneurs différentes en tungstène et que celle-ci a évidemment une influence sur la dispersion de la phase active.

Les échantillons de la première série (précurseur : métatungstate d'ammonium) ont été nettoyés selon la procédure classique, ce qui a probablement entraîné une décarburation partielle de leur surface. Celle-ci est vraisemblablement à l'origine de la moins bonne activité de ces carbures supportés par rapport aux solides massiques moins décarbures tels que les JF et WCPAS2. Au

contraire, ils sont nettement meilleurs que les catalyseurs massiques partiellement décarburés par suite de la meilleure dispersion de la phase active.

En ce qui concerne les catalyseurs de la deuxième série ( $\text{Cp}_2\text{W}_2(\text{CO})_4(\text{dmad})$ ), la température maximale du traitement sous hydrogène a été de  $600^\circ\text{C}$ , ce qui ne peut pas entraîner de décarburation. Ces solides sont d'ailleurs bien meilleurs (activité par gramme de tungstène) que l'ensemble des catalyseurs massiques sans doute grâce à leur meilleure dispersion.

L'échantillon de la série (précurseur :  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}] [\text{W}_3\text{O}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{OCOCH}_3)_3]$ ) qui n'a pas subi de post-traitement de nettoyage présente la meilleure activité de tous les catalyseurs (COTC/C). Celle-ci est probablement due d'une part à une bonne dispersion de la phase active (meilleure interaction entre le support noir de carbone par ses fonctions oxygénées et le précurseur) du carbure de tungstène et d'autre part au fait que ce solide n'a pas été décarburé. Il est en fait vraisemblable que le post-traitement de nettoyage, indispensable pour les massiques n'est pas utile pour les supportés.

Le meilleur catalyseur supporté, COT/C, présente un courant limite d'adsorption de  $0,53 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  (électrode stationnaire) à comparer à  $1,3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour le meilleur catalyseur massique (JF100). Notons cependant que la teneur en tungstène est 20 fois moins importante.

A titre comparatif, des catalyseurs contenant du platine (1%) déposé sur WC ou noir de carbone (1% et 10%) ont été testés.

En ce qui concerne l'échantillon supporté le plus actif (COTC/C), il présente une activité du même ordre qu'un échantillon à 1% de Pt sur noir de carbone ( $i_0 = 1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ,  $\alpha_n = 0,29$ ). Par contre tous les échantillons contenant du platine, même à faible teneur (1%) conduisent à des densités de courant limites d'adsorption de 2 à 3 ordres de grandeur plus élevées.

